

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matej Zlatar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matej Zlatar

UTJECAJ ANORGANSKIH KISELINA NA TALOŽENJE NANOČESTICA SREBRA
STABILIZIRANIH POLI(AKRILNOM KISELINOM)
DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

doc. dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, rujan 2019.

Sažetak

Cilj ovog rada bila je sinteza nanočestica srebra metodom kemijske redukcije vodene otopine srebrovog (I) nitrata. Kao redukcijsko sredstvo korišten je hidrazin hidrat, dok je za stabilizaciju dobivenih nanočestica korištena poli(akrilna kiselina). Promatran je utjecaj perklorne, fosforne, sumporne i oksalne kiseline koncentracija 0,01 i 0,1 M na taloženje čestica i količinu adsorbiranog stabilizatora. Ispitivana je stabilnost dobivenih formulacija vodljivih tinti u Britton – Robinsonovim puferima u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50. Nadalje, provedena je i elektrokemijska karakterizacija metodom cikličke voltametrije, i spektrofotometrijska karakterizacija UV-Vis spektroskopijom kako bi se odredile pK_a vrijednosti poli(akrilne kiseline) adsorbirane na dobivene nanočestice.

Ključne riječi: ciklička voltametrija, UV-Vis spektroskopija, nanočestice srebra, polielektroliti, poli(akrilna kiselina), jake anorganske kiseline

Abstract

The aim of this study was to synthesize silver nanoparticles by chemical reduction method of silver (I) nitrate. Hydrazine hydrate was used as a reducing agent and obtained nanoparticles were stabilized with poly(acrylic acid). The effect of 0,01 and 0,1 M perchloric, phosphorous, sulfuric and oxalic acid on particle deposition and amount of adsorbed stabilizer was studied. Furthermore, the stability of the resulting conductive ink formulations in Britton – Robinson buffers, ranged from pH 10,00 to 3,50, was tested. Electrochemical characterization by cyclic voltammetry and spectrophotometric characterization by UV-Vis spectroscopy was performed to determine the pK_a values of poly(acrylic acid) adsorbed on the silver nanoparticles.

Key words: cyclic voltammetry, UV-Vis spectroscopy, silver nanoparticles, polyelectrolytes, poly(acrylic acid), strong inorganic acids

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću na iskazanom povjerenju i stručnim savjetima prilikom izrade diplomskog rada, uz veliko razumijevanje i strpljenje.

Također, hvala i asistentici Ireni Ivanišević na izdvojenom vremenu i pomoći prilikom rada u laboratoriju.

Posebno zahvaljujem svojoj djevojci Leticiji, koja je uvijek bila tu uz mene, tijekom najtežih i najljepših trenutaka, pružajući mi veliku utjehu i podršku.

Za kraj, veliko hvala roditeljima bez kojih sve što sam dosad postigao ne bi bilo moguće.

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Nanotehnologija..... | 2 |
| 2.2. Nanočestice..... | 3 |
| 2.3. Nanočestice srebra | 5 |
| 2.4. Sinteza nanočestica srebra | 6 |
| 2.4.1. Metode sinteze nanočestica srebra | 6 |
| 2.4.2. Nukleacija nanočestica | 7 |
| 2.4.3. Rast nanočestica..... | 9 |
| 2.4.4. Metoda kemijske redukcije | 10 |
| 2.4.5. Stabilizacija nanočestica srebra | 13 |
| 2.5. Polielektroliti | 15 |
| 2.5.1. Poliakrilna kiselina (PAA) | 17 |
| 2.6. Ciklička voltometrija | 18 |
| 2.7. Ultraljubičasta - vidljiva spektroskopija..... | 22 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 24 |
| 3.1. Kemikalije | 24 |
| 3.2. Aparatura | 25 |
| 3.3. Priprema otopina..... | 26 |
| 3.4. Postupak sinteze nanočestica srebra | 27 |
| 3.5. Priprema formulacija tinti..... | 28 |
| 3.6. Opis mjerenja..... | 29 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 30 |
| 4.1. Elektroanalitički odziv disk elektrode od staklastog ugljika u otopini srebra..... | 30 |
| 4.2. Formulacije vodljive tinte dobivene taloženjem nanočestica srebra sa 0,01 M kiselinama i stabilizirane sa poli(akrilnom kiselinom)..... | 31 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.2.1. | <i>Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte</i> | 31 |
| 4.2.1.1. | Formulacija nanočestica taloženih perklornom kiselinom | 31 |
| 4.2.1.2. | Formulacija nanočestica taloženih fosfornom kiselinom | 34 |
| 4.2.1.3. | Formulacija nanočestica taloženih sumpornom kiselinom | 36 |
| 4.2.1.4. | Formulacija nanočestica taloženih oksalnom kiselinom..... | 39 |
| 4.2.2. | <i>Spektrofotometrijska karakterizacija formulacije vodljive tinte</i> | 43 |
| 4.2.2.1. | Formulacija nanočestica taloženih perklornom kiselinom | 43 |
| 4.2.2.2. | Formulacija nanočestica taloženih fosfornom kiselinom | 45 |
| 4.2.2.3. | Formulacija nanočestica taloženih sumpornom kiselinom | 47 |
| 4.2.2.4. | Formulacija nanočestica taloženih oksalnom kiselinom..... | 49 |
| 4.3. | Formulacije vodljive tinte dobivene taloženjem sa 0,1 M kiselinama i stabilizirane sa poli(akrilnom kiselinom) | 52 |
| 4.3.1. | <i>Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte</i> | 52 |
| 4.3.1.1. | Formulacija nanočestica taloženih perklornom kiselinom | 52 |
| 4.3.1.2. | Formulacija nanočestica taloženih fosfornom kiselinom | 55 |
| 4.3.1.3. | Formulacija nanočestica taloženih sumpornm kiselinom | 57 |
| 4.3.1.4. | Formulacija nanočestica taloženih oksalnom kiselinom..... | 60 |
| 4.3.2. | <i>Spektrofotometrijska karakterizacija formulacije vodljive tinte</i> | 64 |
| 4.3.2.1. | Formulacija nanočestica taloženih perklornom kiselinom | 64 |
| 4.3.2.2. | Formulacija nanočestica taloženih fosfornom kiselinom | 66 |
| 4.3.2.3. | Formulacija nanočestica taloženih sumpornom kiselinom | 68 |
| 4.3.2.4. | Formulacija nanočestica taloženih oksalnom kiselinom..... | 70 |
| 4.4. | Utjecaj koncentracije i vrste kiselina na formulacije nanočestica srebra | 73 |
| 4.4.1. | <i>Ciklička voltometrija</i> | 73 |
| 4.4.2. | <i>UV – Vis spektroskopija</i> | 75 |
| 4.5. | Maksimalni strujni odzivi za različite kiseline različitih koncentracija | 78 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 79 |
| 6. | LITERATURA | 80 |
| 7. | ŽIVOTOPIS | 85 |

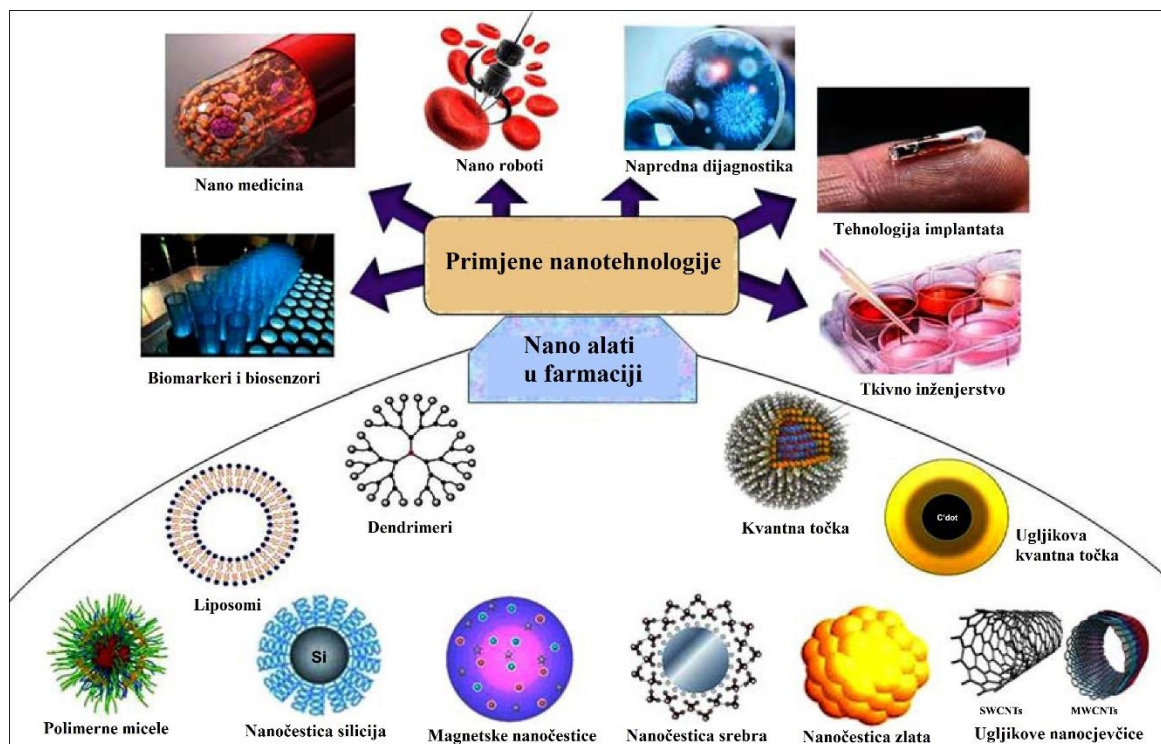
1. UVOD

U posljednjih nekoliko desetljeća, zbog brojnih prednosti nanočestičnih struktura, nanotehnologija je jedno od najbrže rastućih znanstvenih područja. Neke od prednosti tih materijala su izvanredna električka, optička, magnetska i mehanička svojstva. Smanjenjem veličina čestica na nanorazinu, dolazi do promjene njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava u odnosu na makročestice. To je ujedno i jedna od njihovih prednosti, budući da se identična funkcionalna svojstva materijala mogu postići primjenom manje količine materijala. Elementarno srebro pronalazi primjenu u mnogim područjima radi antibakterijskih svojstava, dobre vodljivosti pri visokim temperaturama, te sposobnosti raspršenja svjetlosti. Radi toga, nanočestice srebra su višestruko proučavane tvari. Postoje razne metode za dobivanje nanočestica srebra, od kojih se najčešće koristi metoda kemijske redukcije. Kako ne bi došlo do aglomeracije, a zatim do taloženja nanočestica, nanočestice je potrebno prostorno (sterički) ili elektrostatski stabilizirati. Elektrostatsku stabilizaciju moguće je ostvariti primjenom polielektrolita koji se adsorbiraju na površinu nanočestica i disociraju, te pritom nanočestice dobivaju naboj pa dolazi do njihova odbijanja. Cilj ovog rada bila je sinteza nanočestica srebra metodom kemijske redukcije vodene otopine srebrovog (I) nitrata. Nanočestice srebra su reducirane hidrazin hidratom, te stabilizirane poli(akrilnom kiselinom). Promatran je utjecaj perklorne, fosforne, sumporne i oksalne kiseline koncentracija 0,01 i 0,1 M na taloženje dobivenih čestica. Ispitivana je i stabilnost dobivenih formulacija vodljivih tinti u Britton – Robinsonovim puferima u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50. Ispitivanje je provedeno elektrokemijski, metodom cikličke voltametrije, a spektrofotometrijska karakterizacija UV-Vis spektroskopijom. Iz dobivenih rezultata mjerenja određene su konstante disocijacije poli(akrilne kiseline) koja je adsorbirana na površini nanočestice.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Nanotehnologija

Nanotehnologija je područje koje istražuje i razvija postupke na atomskoj, molekulskoj ili makromolekulskoj razini. Atomskom preciznošću proizvode se novi materijali, strukture i naprave potpuno novih svojstva i funkcija [1]. Nanotehnologija se počinje razvijati ranih 80-ih godina prošlog stoljeća kada su izumljeni skenirajući tunelski mikroskop (STM) i mikroskop atomskih sila (AFM) [2]. Novi materijali nanometarskih veličina imaju izvanredna električka, optička, magnetska i mehanička svojstva, te je u posljednjih nekoliko godina velik interes usmjeren na njihovo istraživanje i razvoj [2,3]. Pojam nanotehnologija ne podrazumijeva samo jednu granu industrije ili industrijski sektor, već multidisciplinarno područje koje obuhvaća mnoge druge tehnologije kao npr. informatiku i biotehnologiju [1,2,4]. Nanotehnologija pronalazi primjenu u različitim područjima, a neka od njih su zdravstvo, energetika, elektronika, tehnologija materijala i mnoga druga, kao što je prikazano na Slici 1 [1,2,5]. Potrebno je razlikovati tehnologiju na nanorazini ili nanotehnologiju i molekulsku nanotehnologiju. Dok se nanotehnologija bavi objektima s barem jednom dimenzijom u nanometrima, molekulska nanotehnologija se bavi isključivo manipulacijom individualnih atoma i molekula radi stvaranja kompleksnih struktura. Uz prethodno spomenute pojmove važno je spomenuti i nanoznanost koja se definira kao znanost na kojoj se temelji nanotehnologija [1]. U različitim zemljama diljem svijeta došlo je do velikog porasta primjene i istraživanja nanotehnologije što je i rezultiralo različitim proizvodima [5,6]. Veliki doprinos razvoju nanotehnologije imao je i intenzivan razvoj računala koja su omogućila preciznu simulaciju strukture materijala i predviđanje njihova ponašanja [2].

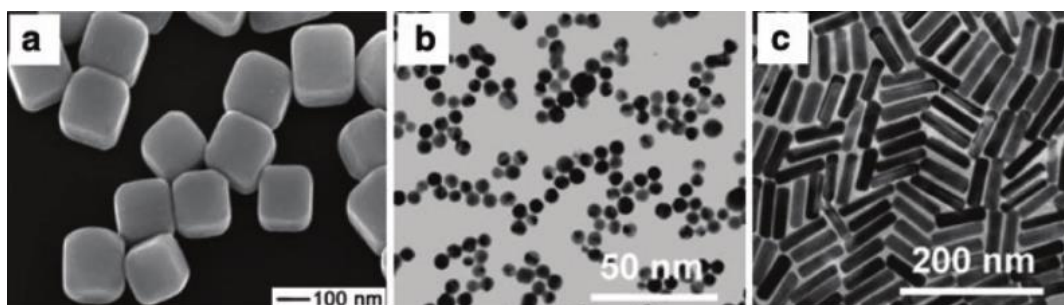


Slika 1. Grafički prikaz raznih područja primjene nanotehnologije [7].

2.2. Nanočestice

Nanočestice su čvrste čestice veličine jedne dimenzije od 1 do 100 nm, sa svojstvima između makromaterijala te atoma ili molekula [1,5,8,9]. Mogu biti kristalične, monokristalne ili polikristalne te amorfne [1]. Postoje i nanokristali, monokristalne čestice veličine do 100 nm, dok se vrlo male čestice tj. skupine atoma ili molekula do 50 jedinica nazivaju nanoskupinom [1,3]. Radi velikog omjera površine i volumena, nanočestice imaju veću reaktivnost u usporedbi s većim česticama npr. mikročesticama [8]. Postoji nekoliko vrsta nanočestica: nanovlakna – samo dvije dimenzije su nanometarske veličine, nanoštapić – kruto nanovlakno, nanocjevčica – šuplje nanovlakno, nanonožica – vodljivo nanovlakno, te nanoslojevi – prevlake koje se nanose na različite supstrate. Neki od oblika su prikazani na Slici 2 [1,2]. Oblik i veličina nanočestica određuju njihovu potencijalnu primjenu, te utječu na njihova fizikalna, elektronska, katalitička i optička svojstva [8,10]. Čvrsta povezanost između veličine te fizikalnih i kemijskih svojstava se javlja kao posljedica smanjenja čestice. Kod metalnih čestica, smanjenje dimenzija rezultira promjenama u strukturi energijskih razina, tako da se kontinuirani raspon energijskih razina mijenja u diskretne energijske razine [3,8]. Kako je već prethodno spomenuto, smanjenjem veličina čestica do nanovelicina dolazi do promjena svojstva materijala, kao npr.

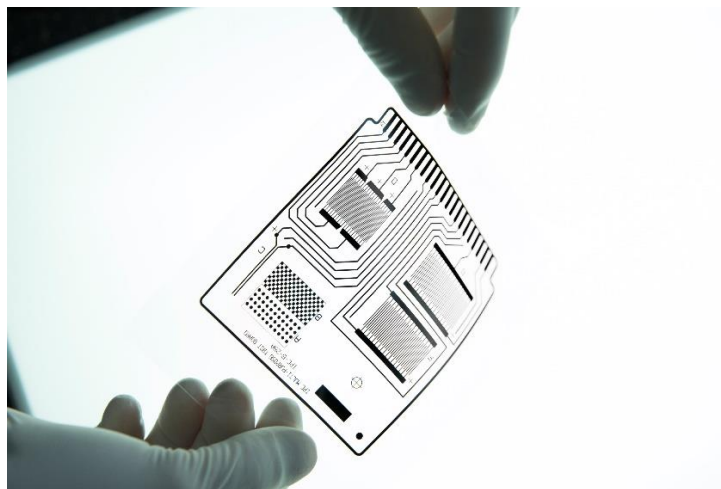
promjena u apsorpcijskom spektru, talištu, strukturi, kemijskoj reaktivnosti i slično [1,2,9]. Time se dobiva materijal posve drugačijih svojstava u odnosu na makromaterijal. Nadalje, prednosti nanočestica je i ekonomičnost, budući da se iste funkcije materijala mogu postići sa puno manje materijala [1]. Posebice se primjenjuju u fotografiji, katalizi, fotonici, optoelektronici i za formulaciju magnetskih ferrofluida [10]. Sinteza samih nanočestica je složen i zahtjevan proces koji se može podijeliti u tri glavne kategorije: sinteza iz parne faze, precipitacija iz otopine te proces u čvrstom stanju. Sinteza nanočestica procesom iz čvrstog stanja obuhvaća toplinsku obradu nakon koje slijedi mehaničko usitnjavanje do veličine čestica ~ 100 nm. Kod sinteze iz parne faze, nanočestice nastaju u plinskoj fazi, a zatim dolazi do njihove kondenzacije. Takav proces se koristi već duže vrijeme za dobivanje velikog broja nanočestica [11]. U sintezu nanočestica iz otopine najčešće se ubrajaju sutaloženje, sol – gel sinteza, mikroemulzijska metoda, hidrotermalna sinteza i druge. One omogućuju preciznu kontrolu veličine i morfologije dobivenih nanočestica [12]. Danas se sva tri načina koriste za dobivanje nanočestica, dok je najčešće korištena sinteza iz čvrstog stanja, koja je ujedno i najjeftinija [11].



Slika 2. Prikaz različitih oblika nanočestica zlata snimljenih na transmisijskom elektronskom mikroskopu (TEM). a) kocke, b) sfere, c) nanoštapići [13].

2.3. Nanočestice srebra

Radi potencijalnih primjena u mikroelektronici, nanočestice plemenitih metala su u današnje vrijeme područje interesa mnogih istraživača, dok su najistraživanije nanočestice srebra [8,14–16]. Imaju jedinstvenu rezonanciju plazmona, dobru vodljivost pri visokim temperaturama i dobro raspršenje svjetlosti, te jednostavnu funkcionalizaciju površine [5,15]. Nadalje, opsežno je istražena njihova sinteza kao i katalitička svojstva, te njihova primjena u raznim područjima. Postoje brojne metode sinteze nanočestica srebra, poput kemijske, biološke i elektrokemijske redukcije, termalne razgradnje, laserske ablacije te ultrazvučne sinteze. Radi jednostavnosti, kemijska redukcija i laserska ablacija se najčešće koriste [14,17]. Neka od područja primjene nanočestica srebra su kemijski i biološki senzori, katalitičko uklanjanje zagađivača antimikrobnim primjenama te elektronička industrija [5,8,14]. Komercijalni proizvodi koji sadrže nanočestice srebra uključuju sapune i šampone, plastiku, hranu, tekstile i zavoje, te je procijenjeno da je oko 383 proizvoda bazirano na nanočesticama srebra, što odgovara 24 % svih nano proizvoda u upotrebi [15,18]. S vremenom se sve više proširila primjena srebra u području medicine radi korištenja srebra u antibioticima, sredstvima za sprječavanje infekcija te u liječenju raka [5,15]. Nanočestice srebra, u odnosu na nanočestice zlata i drugih metala imaju veću tržišnu vrijednost radi širokog područja primjene i iskoristivosti, te ekološke prihvatljivosti [5]. Primjenu u raznim područjima određuju veličina i oblik čestica koji se kontroliraju prilikom sinteze, te ona ovise o soli srebra koja se koristi kao prekursor, reducensu, stabilizatoru i vrsti sinteze koja se koristi [8].

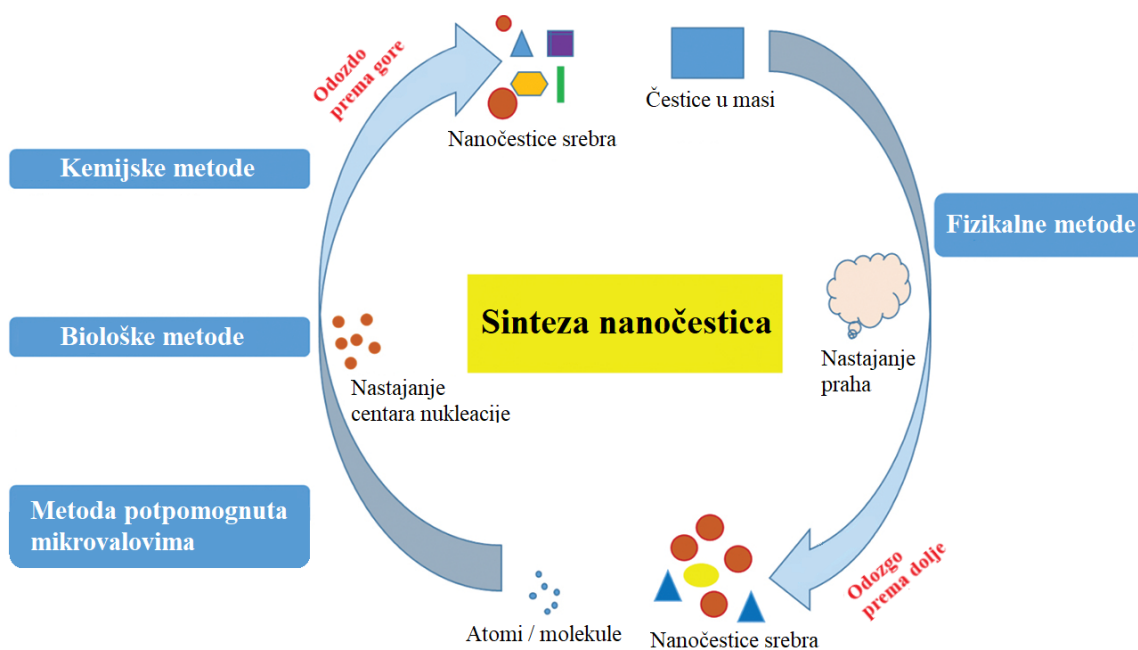


Slika 3. Prikaz vodljive tinte na bazi nanočestica srebra za primjenu u printanoj elektronici [19].

2.4. Sinteza nanočestica srebra

2.4.1. Metode sinteze nanočestica srebra

Postoje različiti načini sinteze nanočestica srebra koji se temelje na fizikalnim, kemijskim, fotokemijskim, biološkim ili mikrovalnim tehnikama. Otkriveno je da na oblik i veličinu nanočestica srebra značajan utjecaj ima izbor kemikalija koje se koriste za redukciju i stabilizaciju. Kako je već prethodno navedeno, različitim postupcima sinteze moguće je sintetizirati različite oblike nanočestica srebra, kao na primjer nanosfere, nanoštapiće, nanoprizme, dekaedarske nanočestice, nanocjevčice i trigonalne bipiramide [8]. Metode sinteze nanočestica srebra mogu se grupirati u dvije veće skupine: pristup odozdo prema gore (eng. *Bottom – Up*), te odozgo prema dolje (eng. *Top – Down*), prikazanih na Slici 4.



Slika 4. Prikaz sinteze nanočestica pristupom odozdo prema gore i pristupom odozgo prema dolje [8].

U pristupu odozdo prema gore se pomoću kemijskih reakcija, nukleacijom i rastom čestica iz individualnih atoma, molekula i klastera formiraju kompleksne nakupine, tj. metalni ion se reducira do elementarnog stanja te se dalje agregira i stvara nanočestice [5,6,8]. U neke od metoda koje pripadaju pristupu odozdo prema gore su: metode termolize, kemijske redukcije, biokemijske i elektrokemijske metode te kemijske metode potpomognute zračenjem [6,18]. S druge strane, u pristupu odozgo prema dolje, sinteza nanočestica se provodi tehnikama poput

mljevenja, pirolize te fotolitografije čestica u masi, tako da se materijal u masi usitnjava koristeći različite sile. Neke od metoda koje pripadaju pristupu odozgo prema dolje koriste mehaničku energiju, kao na primjer: kuglično mljevenje, drobljenje i mrvljenje, dok druge koriste električnu energiju poput: pražnjenje električnog luka, visoko energijska laserska ablacija, snop fotona, te zadnje koje koriste toplinsku energiju poput pirolize. Pomoću oba pristupa dobivaju se nanočestice veličine od 10 do 100 nm [8]. Pristup odozdo prema gore se pokazao boljim i opće prihvaćenim za sintezu nanočestica srebra budući da postoji veća šansa za dobivanje željene veličine i oblika čestica, manje defekata u kristalnoj strukturi i homogeniji kemijski sastav. Kemijske metode koje pripadaju u pristup odozgo prema dolje nisu dobro prihvaćene kao kemijske metode odozdo prema gore iz razloga što uzrokuju neizbježnu i nepoželjnu veliku raspodjelu veličine čestica [6].

2.4.2. Nukleacija nanočestica

Nukleacija je proces nastajanja čvrste kondenzirane faze transformacijom iz atomski dispergirane faze. Radi lokalnih prezasićenja u homogenoj, tj. metastabilnoj početnoj fazi, dolazi do formiranja nove faze koja se sastoji od nakupine nekoliko atoma ili iona, čime započinje proces nukleacije [1,3,20]. Između novonastale faze i izvorne faze nastaje granica faza. Nastajanje granice faza je energetski nepovoljan proces, a nastanak čvrste kondenzirane faze je energetski povoljan proces. Stvaranjem kondenzirane čvrste faze oslobađa se energija proporcionalna volumenu nukleusa, dok je za stvaranje granice faza potrebna energija proporcionalna površini nukleusa [1,3]. Gibbsova energija nukleacije opisana je sljedećom jednačinom (1):

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

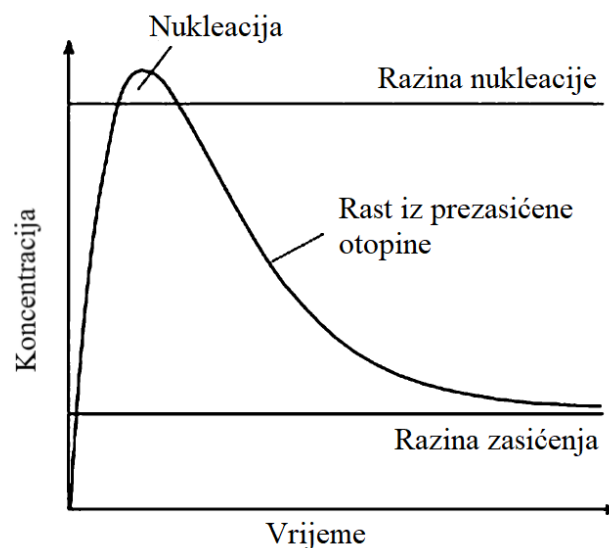
r – radijus nukleusa,

ΔG_v – promjena Gibbsove energije po volumenu ($-RT \ln S/V_m$),

γ – površinska energija.

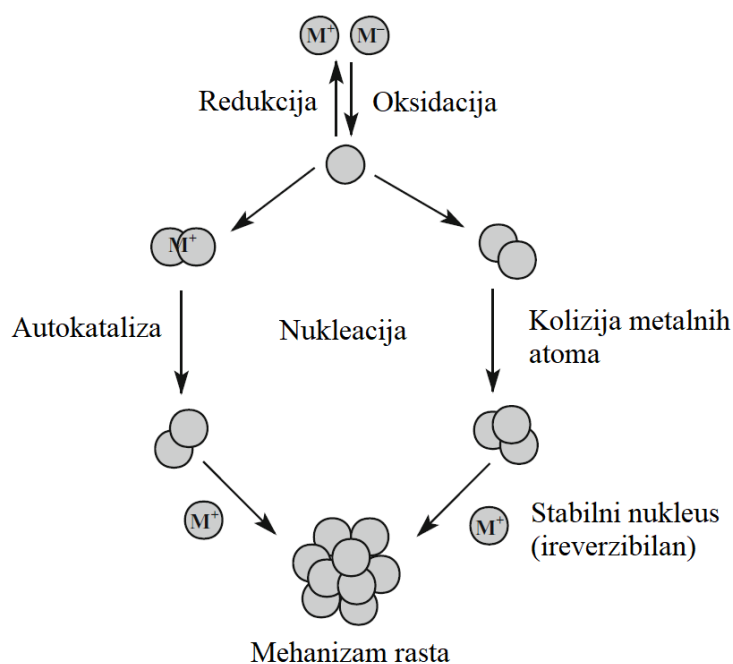
Radijus pri kojem je ΔG maksimalna se naziva kritični radijus. To je minimalni radijus zrna koje može spontano rasti u prezasićenoj otopini [1,12,20]. Postupak dobivanja nanočestica

procesom nukleacije i rasta slijedi tako da se prvo atomi ili ioni otope u nekom mediju. Uvjeti u sustavu prvo moraju omogućavati stabilnost otopine, a zatim se promjene kako bi došlo do destabilizacije otopine, hlađenjem kapljevite smjese ili dodatkom komponente koja izaziva kemijsku reakciju s otopljenom vrstom. Kako bi se dobile monodisperzne čestice, potrebna je homogena i intenzivna nukleacija, dok su ključni parametri koncentracija i brzina miješanja. Cilj nukleacije je izbjeći stvaranje novih nukleusa kako ne bi došlo do polidisperzije, te postići uvjete pri kojima se stvara dovoljan broj nukleusa kako bi ioni iz otopine reagirali prije nego što čestice narastu do neželjene veličine [1,21]. Prilikom sinteze metalnih nanočestica dolazi do brze redukcije metala prekursora i nastajanja metalnog atoma oksidacijskog stanja nula, koji dalje formira nanočestice. Do spontane homogene nukleacije koja prelazi visoku energetska barijeru, prikazanu na Slici 5, dolazi kada koncentracija atoma dostigne prezasićeno stanje u otopini radi spomenute redukcije metala.



Slika 5. Grafički prikaz ovisnosti rasta nanočestica o koncentraciji prekursora [12].

Smanjenjem zasićenja otopine dolazi do prekida nukleacije i početka rasta nastalih čestica. Budući da dolazi do brze nukleacije, nastale čestice kao rezultat imaju usku raspodjelu veličina čestica. Kod redukcijskih reakcija ključan problem je trenutak agregacije čestica u zrna, a zatim u nanočestice, neovisno o tome da li su reducirane ili ne. Mehanizam nukleacije i rasta je prikazan na Slici 6 [12].



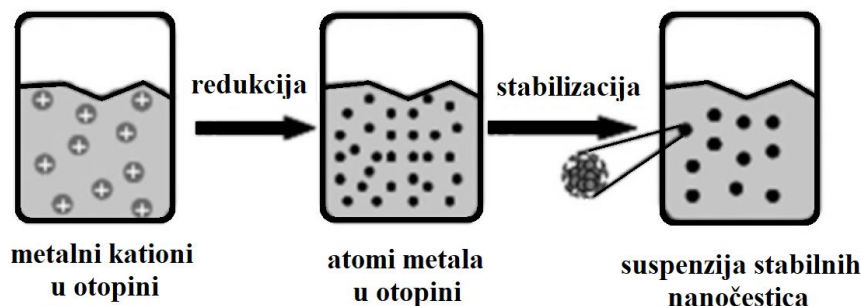
Slika 6. Mehanizam nukleacije i rasta nanočestica [12].

2.4.3. Rast nanočestica

Prilikom formiranja zrna, dolazi do njegova rasta ugradnjom atoma [3,12]. Prema modelu difuzijskog rasta, brzina rasta čestica je obrnuto proporcionalna njihovom radijusu r , zato što se povećava broj atoma koji difundira do njihove površine proporcionalno njegovim kvadratom, dok sa r^3 raste volumen čestica. Kada čestice rastu bez pojave dodatne nukleacije, dolazi do suženja raspodjele veličine čestica neovisno o njenoj početnoj vrijednosti. Taj mehanizam je samoregulirajući i često se naziva “efekt fokusiranja“. Postoji i suprotan efekt, smanjenjem radijusa čestica dolazi do njihova sve težeg rasta, ali i lakšeg otapanja pri većem kemijskom potencijalu [12]. Rast čestica je kontroliran sa dva mehanizma. Prvi unaprijeđuje rast čestica smanjenjem energije u masi, dok drugi povećava energiju površine koja je povezana sa otapanjem čestica. Ti mehanizmi se temelje na brojnim teorijskim istraživanjima te numeričkim simulacijama poput: kintetičkog procesa “efekta fokusiranja“, kada je rast čestica difuzijski kontroliran pri visokom prezasićenju, te Ostwaldovog sazrijevanja, kod kojeg dolazi do polaganog smanjenja koncentracije čestica pri niskom prezasićenju, kada su radijusi čestica manji od kritičnog radijusa ili ne ostvaruju uvjete za rast. Ostwaldovo sazrijevanje dovodi do porasta polidisperzije, što rezultira porastom prosječne veličine nanočestica [12,20].

2.4.4. Metoda kemijske redukcije

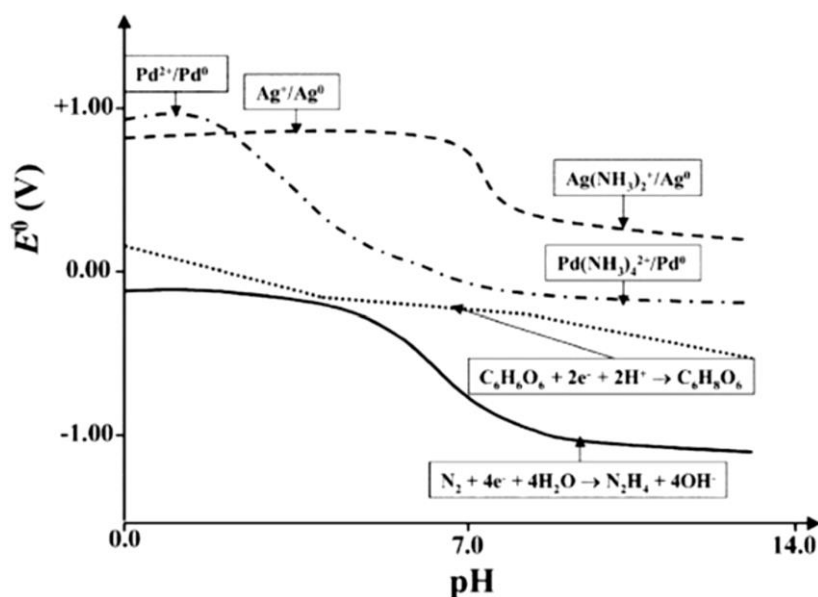
Prije više od 150 godina Faraday je otkrio metodu kemijske redukcije, najprihvaćeniju metodu za sintezu nanočestica srebra, prikazanu na Slici 7 [6,12,13].



Slika 7. Formiranje nanočestica metodom kemijske redukcije [12].

Razlog tome je što za metalne prekursore nisu potrebne fine kemikalije, te se sinteza može provesti u vodenom, ali i u organskom otapalu [6,15,17]. U slučaju kad su nanočestice osjetljive na oksidaciju, mogućnost provedbe sinteze u organskom otapalu ima veliki značaj [6]. Metoda kemijske redukcije omogućuje učinkovito pasiviranje površine nanočestica, preciznu kontrolu njihova rasta i kontrolu morfologije, te usku raspodjelu veličine dobivenih nanočestica [12]. Postupak sinteze obuhvaća otapanje metalnog prekursora u odabranom otapalu. Dobivena otopina se zatim miješa sa odgovarajućim redukcijskim sredstvom i tenzidom u šaržnom reaktoru s miješalom pri inertnoj atmosferi [6,12,15]. Neki od ključnih parametara u kontroli sinteze nanočestica srebra kemijskom redukcijom su: sposobnost redukcije redukcijskog sredstva, vrsta i koncentracija redukcijskog sredstva, temperatura i pH. Sposobnost reduciranja dvije ili više tvari je moguće odrediti reakcijom navedenih tvari istim oksidansom, usporedbom promjena u Gibbsovim energijama ΔG_p^0 . Što je veća vrijednost ΔG_p^0 , ili što je veća apsolutna vrijednost energije formiranja ΔG_{form}^0 , to je tvar bolje redukcijsko sredstvo. Za usporedbu svojstva redukcijskog djelovanja često se koristi i standardni elektroodni potencijal E^0 . Također, kada je i apsolutna vrijednost E^0 za polureakciju redukcije neke tvari veća, tvar ima bolja redukcijska svojstva. Nadalje, standardni redukcijski potencijal redukcijskih sredstva ovisi i o pH. Sa povećanjem pH vrijednosti dolazi do pomaka standardnog redoks potencijala prema negativnijim vrijednostima. Isto tako, pH vrijednost medija

omogućava i učinkovitu kontrolu ΔE^0 . Ovisnost redoks potencijala E^0 o pH medija na primjeru Pd^{2+} , Ag^+ , te askorbinske kiseline i hidrazina kao reducensa prikazana je na Slici 8 [12].



Slika 8. Prikaz ovisnosti standardnog redoks potencijala o pH za Pd^{2+} , Ag^+ , askorbinsku kiselinu i hidrazin [12].

Promjenom temperature moguće je značajno utjecati na brzinu kemijske redukcije $\text{Ag}(\text{I})$ s različitim redukcijskim sredstvima. Naime, opaženo je da pri sobnoj temperaturi redukcijska sredstva poput limunske kiseline, raznih alkohola i polimera pokazuju slabija redukcijska svojstva, dok pri povišenim temperaturama uspješno reduciraju većinu metalnih prekursora. Temperatura potrebna za reakciju ovisi o redoks potencijalu metalnog prekursora i redukcijskog sredstva. Na sintezu nanočestica srebra metodom kemijske redukcije veliki utjecaj ima i pH medija, o kojem ovisi veličina, oblik i sastav nastalih nanočestica [12]. Postoji velik broj različitih redukcijskih sredstva, te njihov izbor ovisi o termodinamičkoj ravnoteži redoks reakcije, dok na njihovu aktivnost veliki utjecaj ima pH vrijednost otopine [6]. Neka od anorganskih redukcijskih sredstva su: natrijev borhidrid (NaBH_4), jako redukcijsko sredstvo, natrijev dihidrogen fosfonat (NaH_2PO_2), također jak reducens, niže cijene od natrijevog borohidrida, hidrazin (N_2H_4), hidroksilamin (NH_2OH), koji pokazuje dobra redukcijska svojstva prema solima srebra. Uz anorganska redukcijska sredstva, također se koriste i multifunkcionalna organska redukcijska sredstva, koja se mogu koristiti i kao otapala, kao u slučaju kod N,N – dimetilformamida, te kao površinski aktivne tvari kao na primjer oleilamin. Kako bi se postigao bolji utjecaj kinetike nukleacije nanočestica na oblik i veličinu krajnjeg

produkta, kod velikog broja sinteza se za redukciju koriste etilen glikol, dietilen glikol te drugi oligomeri. Postoje i mnogi drugi organski reducensi različitih funkcionalnih skupina kao na primjer, hidrokinon, sekundarni alkoholi, askorbinska kiselina, citrati, aldehidi i etanolamini. Također, anorganski i organski reducensi se mogu koristiti i u različitim međusobnim kombinacijama s ciljem dobivanja njihova boljeg djelovanja [6,12]. Prethodno spomenuti hidrazin (N_2H_4) i njegove soli su često korištene kod dobivanja kobaltovih nanočestica u prisutnosti citratnih iona koji djeluju kao sredstvo za prekrivanje i poboljšavaju redukcijsko djelovanje samog hidrazina. Upravo to je jedan od spomenutih primjera međusobnih kombinacija anorganskih i organskih reducenasa. U slučaju kationa bakra, uz pomoć hidrazina moguće je dobiti usku raspodjelu veličina nanočestica i pri sobnoj temperaturi [6]. Hidrazin je izrazito toksična bezbojna tekućina, specifičnog mirisa koja isparava na zraku gustoće od $1,03 \text{ g/cm}^3$, temperature vrelišta od $118,5 \text{ }^\circ\text{C}$ pri tlaku od 740 mm stupca žive (Hg) [12,22]. Temperatura ledišta hidrazina je pri $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Ne otapa se u dietil eteru, kloroformu i benzenu. Hidrazinijev hidrat, hidrazinijev sulfat te hidrazinijev klorid se najčešće koriste kao redukcijska sredstva za redukciju srebra, zlata i platine iz razrijeđene otopine njihovih soli, dok se u organskim sintezama hidrazin koristi za redukciju karbonilnih skupina aldehida i ketona [12]. Redukcija metala uz pomoć hidrazina odvija se uz nastajanje dušika, prikazano na jednadžbi (2):

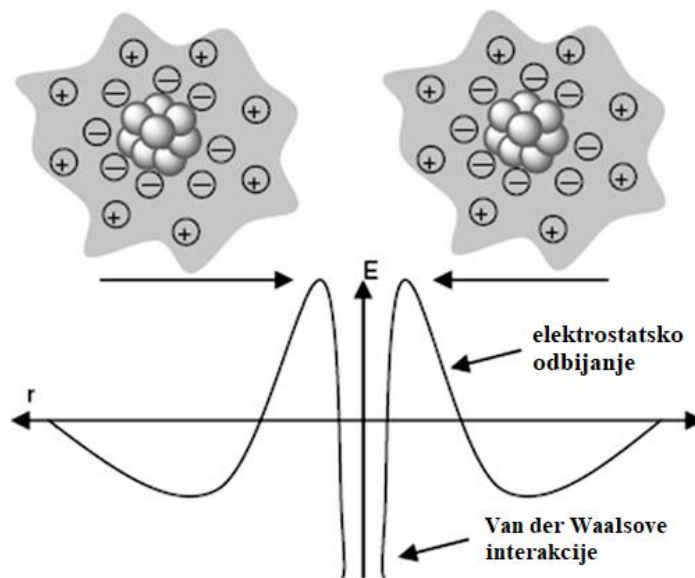


Sinteza nanočestica srebra kemijskom redukcijom, iako se provodi pod istim uvjetima, istim redukcijskim sredstvima, ne generira uvijek jednaku veličinu čestica [5,13]. Također, nastaju i stabilne nanočestice srebra koje su dispergirane u vodi i organskim otapalima u obliku koloida. Srebrne čestice nastaju redukcijom kationa srebra i aglomeracijom koloidnih metalnih čestica srebra. Upotrebom jakih redukcijskih sredstva nastaju manje i dobro dispergirane nanočestice srebra, dok korištenjem slabijih redukcijskih sredstva nastaju veće čestice koje daju širu raspodjelu veličina čestica [5]. Najčešće korišteni metalni prekursori za sintezu nanočestica srebra kemijskom redukcijom su srebrov nitrat, srebrov acetat, srebrov citrat i srebrov klorat, dok su najčešće korišteni reducensi natrijev borhidrid i natrijev citrat [13].

2.4.5. Stabilizacija nanočestica srebra

Kod dobivanja nanočestica, veliki problem predstavlja sklonost nanočestica agregaciji koja uzrokuje destabilizaciju koloidne otopine, te daljnju koagulaciju i sedimentaciju [1,8,23]. Agregacija nanočestica, budući da smanjuje omjer površine i volumena, je spontani proces koji se odvija Ostwaldovim sazrijevanjem ili aglomeracijom tijekom vremena [8]. Kako bi se to spriječilo, nanočestice je potrebno stabilizirati dodatkom stabilizatora, tj. koordinacijom iona ili površinski aktivnih tvari (tenzida) oko čestica. U oba slučaja, aglomeracija se sprječava tako da se onemogućuje međusobno približavanje čestica. Ioni stvaraju odbojne elektrostatske sile kao što je prikazano na Slici 9, a površinski aktivne tvari aglomeraciju onemogućuju steričkom (prostornom) stabilizacijom [1,5,8,24]. Za elektrostatsku stabilizaciju se obično koriste anioni, kao na primjer: citrati, halidi, karboksilati i poliooksoanioni koji stvaraju interakcije ili adsorbiraju na površinu nanočestice srebra dajući joj negativni naboj na površini [8,12,25]. Za steričku stabilizaciju nanočestica, obično se koriste adsorbirani slojevi velikih prostornih grupa kao na primjer, organske molekule dugih lanaca, polimeri i biomolekule [8,12,23,25]. Do odbojnih elektrostatskih sila dolazi stvaranjem električnog dvosloja, koji se sastoji od Sternovog i difuznog sloja. Sternov sloj čine nepomični ioni adsorbirani na površini, dok kod difuznog sloja, ioni imaju veću slobodu kretanja, što ima za rezultat razvučeniji sloj i postojanje koncentracijskog gradijenta. Upravo radi difuznog sloja dolazi do odbijanja čestica i stvaranja stabilnije otopine [1,8]. Potrebno je obratiti pozornost na suvišak elektrolita u koloidnoj otopini, budući da uzrokuje smanjenje difuznog sloja i slabije odbijanje između čestica [1]. Kod elektrostatske stabilizacije, ključan uvjet za dobivanje stabilne disperzije je vrijednost električnog potencijala nanočestica. Kao mjera električnog potencijala čestica, koristi se zeta potencijal (ζ) [8,23]. Što je vrijednost zeta potencijala veća, to su elektrostatska odbijanja jača, i koloidni sustav je stabilniji [23]. Iako je zeta potencijal definiran nabojem na površini čestica, na njega također veliki utjecaj imaju i pH, i ionska jakost otopine [8]. Kada su vrijednosti zeta potencijala veće od 35 mV, nanočestice pokazuju veliki stupanj stabilnosti, a kada su vrijednosti manje, dobivene nanočestice agregiraju spontano radi Van der Waalsovih interakcija [8,23]. Jedan od glavnih nedostataka elektrostatske stabilizacije je koncentracija elektrolita, koja ima velik utjecaj na debljinu električnog dvosloja, te je teško postizanje stabilne disperzije metalnih nanočestica u polarnim medijima pri visokim ionskim koncentracijama [23].

Površinski aktivne tvari su amfilne molekule koje se sastoje od hidrofobnog lanca i hidrofilne skupine. Hidrofobni dio molekule je kod većine tenzida ravan ili razgranat alifatski ugljikovodikov lanac, dok hidrofilna skupina može biti anionska, kationska ili neionska. U organskim otapalima za stabilizaciju nanočestica u koloidnim disperzijama koriste se lipofilne površinski aktivne tvari, poput tetraalkilamonijevih halogenida, NR_4X [1]. Iako se koriste za sprječavanje aglomeracije nanočestica, stabilizatori ili tenzidi se mogu koristiti i za olakšavanje usmjerenog rasta nanočestica, kako bi se dobile čestice specifičnog oblik [5,8,12]. To se postiže selektivnom adsorpcijom stabilizatora ili tenzida na specifičnu kristalnu plohu, što rezultira ograničavanjem rasta duž određene kristalne osi i dobivanjem čestica posebnog oblika [8]. Neki od primjera stabilizatora za sprječavanje agregacije nanočestica su: TSC, cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB), dikalijev bis (*p*-sulfonatfenil), fenil fosfin dihidrat (BSPP), polivinilpirolidin (PVP), poliakrilamid (PAA), poli (natrijev stiren sulfonat) (PSSS), kitozan i SDS [5,8,23].



Slika 9. Elektrostatska stabilizacija nanočestica [12].

2.5. Polielektroliti

Polielektroliti su polimerne makromolekule koje se većim dijelom sastoje od ionskih i/ili lako ionizirajućih skupina kao konstitucijskih, tj. gradivnih jedinica [26]. Prilikom otapanja polielektrolita u polarnim otapalima može doći do stvaranja pozitivnog ili negativnog naboja velikog broja kovalentno vezanih grupa na makromolekuli [27,28]. To se ostvaruje adsorpcijom iona iz otopine ili disocijacijom spomenutih lako ionizirajućih grupa polielektrolita. Na primjer, poliamini vežu proton iz otopine i postaju pozitivno nabijeni, dok polikarboksilne kiseline disociraju i postaju negativno nabijene. Postoje homogeni polielektroliti sa samo jednom vrstom nabijene grupe, i heterogeni polielektroliti koji se sastoje od više različitih ponavljajućih jedinica. Također, postoje i polielektroliti sa pozitivno i negativno nabijenim kovalentno vezanim grupama koji se nazivaju poliamfolitom. Jedan od primjera prirodnih poliamfolita su i polipeptidi (proteini) [27]. Uz prethodne podjele, polielektroliti se dijele i na slabe i jake [27,28]. Slabi polielektroliti imaju manje nabijenih grupa te slabo disociraju u otopini, ovisno o pH i ionskoj jakosti otopine. Jaki polielektroliti su u otopinama potpuno disocirani, te njihov naboj ne ovisi o pH [27,29]. Neki polielektroliti su topljivi u vodi, dok drugi vezanjem velike količine vode bubre i ostvaruju interakcije sa suprotno nabijenim površinama i makromolekulama. Postoji mnogo različitih osnovnih lanaca polielektrolita na koji su vezane nabijene skupine, kao na primjer: vinilni i alilni, poliesterski, polieterski, poliiminski, polipeptidni i polisaharidni, te je općeniti pregled i klasifikacija prikazan na Tablici 1. Većina njih je hidrofobna i bez prisutnosti nabijenih grupa netopljiva u vodi, iako su i neki hidrofilni kao na primjer polisaharidi [27]. U zadnja dva desetljeća istraživanja polielektrolita su dobila veliki značaj radi njihove praktične primjene, te za postavljanje modela u teoretskim interpretacijama biokoloida [30].

Tablica 1. Ionizirajuće skupine u polielektrolitima i njihova kiselo-bazna svojstva [27].

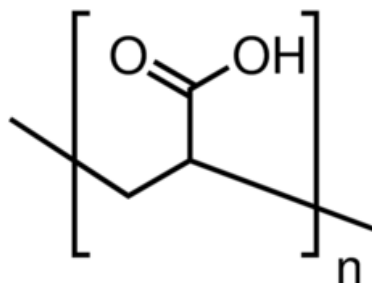
| Skupina | Reakcija | Intrinzični pK | Primjeri |
|-----------------------------------|--|----------------|---|
| <i>slaba kationska</i> | | | |
| -NH ₂ (alifatski) | -NH ₃ ⁺ ⇌ -NH ₂ + H ⁺ | 10,5-11 | poli(alilamin) |
| -NR ₂ (alifatski) | -NR ₂ H ⁺ ⇌ -NR ₂ + H ⁺ | 10,6 | poli(dimetilaminoetilmetakrilat) poli(etilen imin) |
| -ϕ-NH ₂ (aromatski) | -ϕ-NH ₃ ⁺ ⇌ -ϕ-NH ₂ + H ⁺ | 4,5-5 | poli(vinilanilin) |
| -Piridin (≡ N:) | ≡N: ⇌ NH ⁺ ⇌ ≡N: + H ⁺ | 5,3 | poli(vinilpiridin) |
| <i>jaka kationska</i> | | | |
| -NR ₄ ⁺ | - | - | poli(dialil dimetil amonijev klorid) |
| <i>slaba anionska</i> | | | |
| -COOH | -COOH ⇌ -COO ⁻ + H ⁺ | 4-5 | poli(akrilna kiselina) |
| -PO ₄ H ₂ | -PO ₄ H ₂ ⇌ -PO ₄ H ⁻ + H ⁺ | 0-1 | fosfatni esteri polisaharida |
| -PO ₄ H ₂ | -PO ₄ H ₂ ⇌ -PO ₄ H ⁻ + H ⁺ | 0-1 | DNA |
| <i>jaka anionska</i> | | | |
| -SO ₃ H | -SO ₃ H ⇌ -SO ₃ ⁻ + H ⁺ | - | poli(stirensulfonska kiselina), karaginan |

2.5.1. Poliakrilna kiselina (PAA)

Poliakrilna kiselina je industrijski značajan polimer, koji ima važnu ulogu u sredstvima za raspršivanje [31–33]. Za tu svrhu najčešće se upotrebljavaju polimeri sa manjim molarnim masama, budući da su polimeri većih molarnih masa manje efektivni [31]. U suhom obliku, poliakrilna kiselina je krutina bijele boje sposobna apsorbirati nekoliko puta više vode od svoje mase, dok je njezina struktura prikazana na Slici 10 [34]. Prosječna vrijednost pK_a poliakrilne kiseline u vodenom mediju iznosi 6,4, te se kategorizira kao slaba kiselina [33]. Pri uvjetima kada je pH vrijednost otopine približno 5,00, dolazi do reverzibilne promjene u konformaciji poliakrilne kiseline kao rezultat stanja ionizacije karboksilne grupe, prikazano na jednadžbi (3) [31].



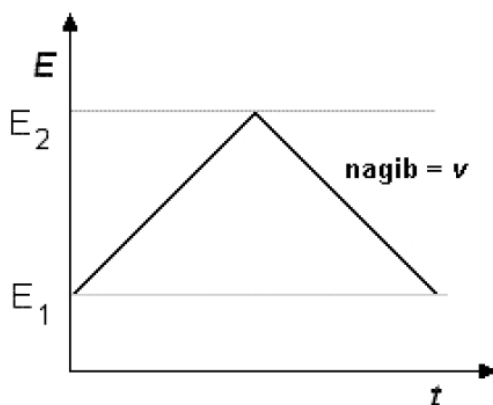
Upravo radi toga, poliakrilna kiselina je topljiva u vodenom mediju pri neutralnoj vrijednosti pH. Pri tome, većina bočnih lanaca poliakrilne kiseline gubi proton te dobiva negativan naboj [32,34]. Rezultat deprotonacije je pojava elektrostatskih odbojnih sila između polimeriziranih grupa, što ovisi o otapalu, pH, te ionskoj jakosti otopine [33]. Pri niskim vrijednostima pH, poliakrilna kiselina poprima globularnu konformaciju, dok porastom pH vrijednosti dolazi do ionizacije i širenja polimera u potpuno solvatiranu konformaciju zavojnice. Iako se do nedavno smatralo da stupanj polimerizacije nema utjecaj na promjenu konformacije poliakrilne kiseline sa promjenom pH vrijednosti, poznato je da u drugim sustavima ipak dolazi do navedenog utjecaja na promjenu konformacije sa pH, što se odražava na bolju topljivost manjih polimera [31].



Slika 10. Strukturni prikaz poliakrilne kiseline [35].

2.6. Ciklička voltametrija

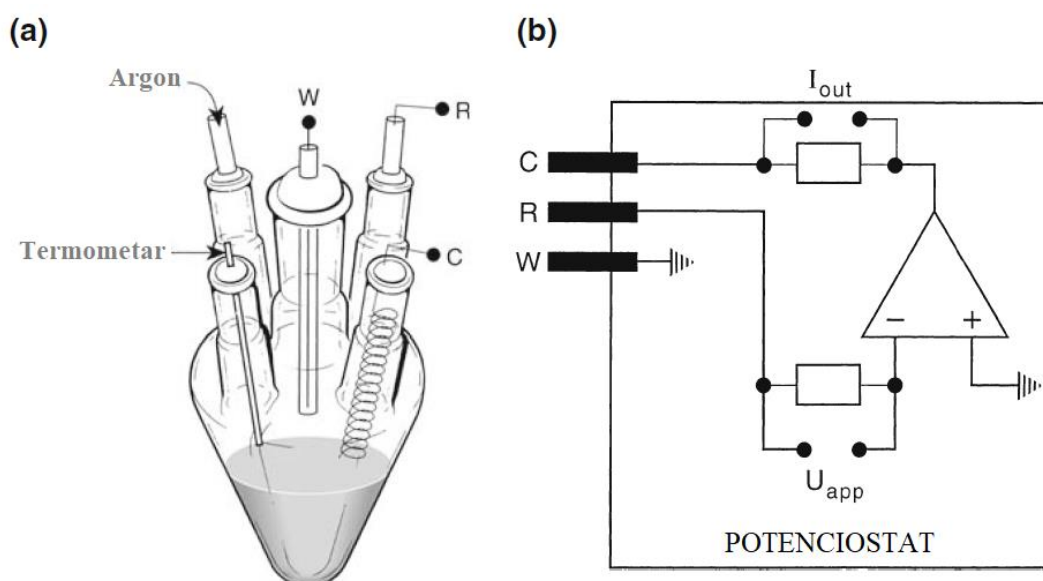
Iako jedna od najkompleksnijih elektrokemijskih tehnika, ciklička voltametrija se i dalje vrlo često koristi, iz razloga što daje brojne eksperimentalne informacije i detaljan uvid u kinetiku i termodinamiku mnogih kemijskih sustava [36,37]. Velika popularnost ove tehnike je radi brze provedbe eksperimenata, te brze i kvalitativne interpretacije podataka [38]. Danas je cikličkom voltametrijom moguće i kvantitativno odrediti najsloženije kemijske sustave, kao na primjer elektrode modificirane sa različitim filmovima [36,38]. Također, moguće je dobiti i kvalitativne informacije o termodinamici redoks procesa i kinetici heterogenih reakcija prijenosa elektrona. Koristi se za dokazivanje prisutnosti elektroaktivnih vrsta, te se radi toga redovito primjenjuje u elektroanalitičkim istraživanjima. Princip tehnike se temelji na linearnoj promjeni potencijala primjenjenog na radnu elektrodu, prikazano na Slici 11, te praćenje jakosti struje koja je rezultat reakcije prijenosa elektrona. Do promjene potencijala elektrode dolazi u jednom ili više ciklusa i počinje sa početnim potencijalom E_1 , do potencijala promjene E_2 . Ciklusi se sastoje od naprednog i povratnog smjera, pri određenoj brzini promjene potencijala v .



Slika 11. Prikaz ovisnosti primjenjenog potencijala o vremenu [37].

Odabir granica potencijala E_1 i E_2 je proizvoljan te ovisi o promatranim elektrodnim reakcijama. Za početni potencijal se obično uzima vrijednost pri kojem ne dolazi do elektrodne reakcije, odnosno pri kojem je izmjerena jakost struje $I(t=0) = 0$ A. Zatim se početni potencijal ili pomiče prema pozitivnijim vrijednostima kod proučavanja oksidacije, ili prema negativnijim vrijednostima kod proučavanja redukcije. Dužinu trajanja eksperimenta određuje brzina

promjene potencijala i najčešće se kreću u području od $0,025 - 0,5 \text{ Vs}^{-1}$, te se gorna granjica može proširiti do $10 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ [37]. Najčešća eksperimentalna konfiguracija za snimanje cikličkih voltamograma je prikazana na Slici 12. Sastoji se od elektrokemijske ćelije sa tri elektrode: protu ili pomoćne elektrode (C), referentne (R) i radne elektrode (W) koje su uronjene u otopinu elektrolita, te su električnim vodovima spojene na potenciostat. Na Slici 12 je prikazana i pojednostavljena shema strujnog kruga potenciostata koji omogućava razliku potencijala između referentne i radne elektrode [36].



Slika 12. a) Prikaz troelektrodne ćelije za cikličku voltametriju, b) Shema jednostavnijeg prikaza strujnog kruga za troelektrodni potenciostat [36].

Eksperimentalni podaci dobiveni promjenom granica potencijala i brzine promjene potencijala moguće je nadopuniti promjenom drugih eksperimentalnih uvijeta kao na primjer, koncentracije reaktanata i temperature [36,37]. Ovisno o brzini prijenosa naboja na elektrodi, kod cikličke voltametrije postoje tri vrste procesa: reverzibilan, ireverzibilan i kvazireverzibilan. Reverzibilan proces podrazumijeva da je prijenos naboja puno brži od difuzije, što rezultira uspostavljanjem ravnoteže na površini elektrode opisane Nernstovom jednačkom [39]. Razlika između anodnog i katodnog vrha potencijala ΔE_p ne ovisi o brzini promjene potencijala i iznosi 59 mV/z . U slučaju kada je ta razlika veća, ili postoje nesimetrični oksidacijski i redukcijski vrhovi, radi se o ireverzibilnim elektrokemijskim reakcijama. Prema Randles-Ševčikovoj jednačbi (4), jakost struje je proporcionalna koncentraciji analita, te raste s drugim korijenom brzine promjene potencijala.

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (4)$$

i_p – jakost vršne struje u amperima

z – broj izmjenjenih elektrona

A – površina elektrode u cm^2

C_0^* – koncentracija elektroaktivne tvari u mol cm^{-3}

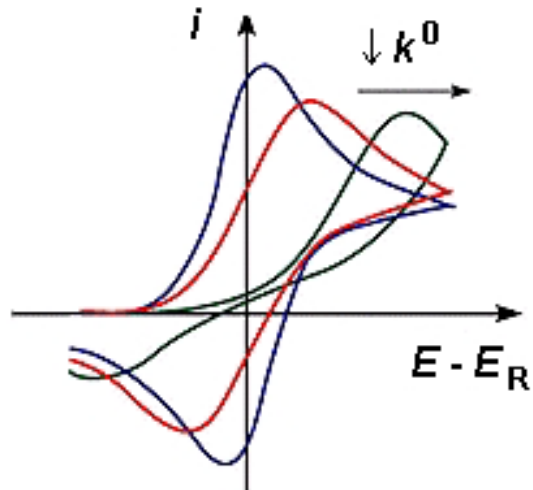
D_0 – difuzijski koeficijent u $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

v – brzina promjene potencijala u $\text{V s}^{-1.45}$.

Za reverzibilne procese omjer vršnih katodnih i anodnih struja i_{pc} / i_{pa} , iznosi jedan [37]. Kada je prijenos naboja izrazito spor u usporedbi s difuzijom, tada se radi o ireverzibilnom procesu i struja je dana Butler-Volmerovom kinetikom [39]. Kod ireverzibilnih procesa vrhovi krivulja su široko razdvojeni i smanjeni, te se položaji vršnih struja pomiču ovisno o konstanti brzine redukcije, ili o brzini promjene potencijala. Navedeni pomak je moguće opisati sljedećom jednažbom (5), gdje je α katodni koeficijent prijelaza, a k^0 je konstanta brzine elektrokemijske reakcije:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left[0,78 + \ln \frac{D_0^{1/2}}{k^0} + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad [37]. \quad (5)$$

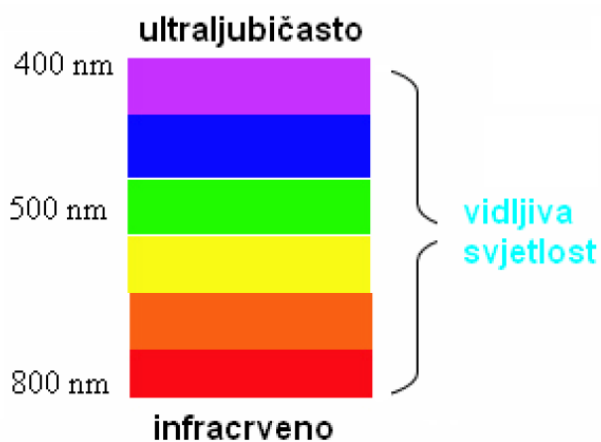
Procesi koji se pri malim brzinama promjene potencijala ponašaju reverzibilno, dok porastom te brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, pripadaju u kvazireverzibilne procese [39]. Vrijednosti k^0 koje karakteriziraju kvazireverzibilne reakcije su između vrijednosti za reverzibilne i ireverzibilne reakcije. Udaljenost vrhova struja, te izgled voltamograma za kvazireverzibilne reakcije ovise o v , α , i k^0 . Na Slici 13 su prikazani ciklički voltamogrami snimljeni pri istoj brzini promjene potencijala za različite vrijednosti konstante brzine elektrokemijske reakcije, k^0 [37].



Slika 13. Ciklički voltamogrami za reakcije sa različitim konstantama brzine redukcije, k^0 .
 Plavo – reverzibilna reakcija, crveno – kvazireverzibilna reakcija, zeleno – ireverzibilna
 reakcija [37].

2.7. Ultraljubičasta - vidljiva spektroskopija

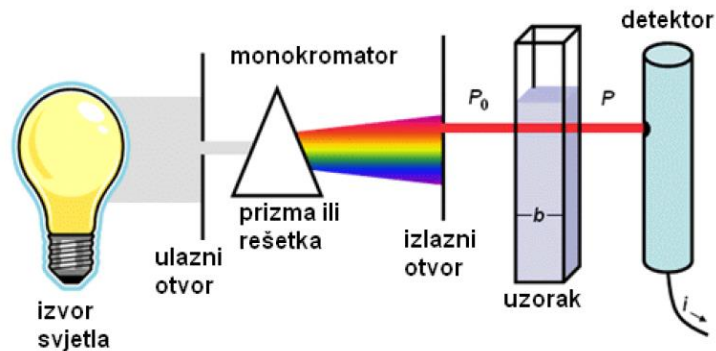
Ultraljubičasta - vidljiva spektroskopija (UV-Vis) je instrumentalna metoda kojom se dobiva uvid u molekulska strukturu upotrebom ultraljubičastog i vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja [40,41]. Princip ove metode temelji se na analizi emisije ili apsorpcije elektromagnetskog zračenja na različitim kemijskim spojevima, tako da se mjeri prigušenje zrake svjetla nakon prolaska kroz uzorak ili nakon refleksije od površine analiziranog uzorka [41,42]. Apsorpciju je moguće mjeriti pri širem spektralnom rasponu ili pri odabranoj jednoj valnoj duljini [42]. UV-Vis spektroskopijom je moguće istraživati elektronske prijelaze molekule, ovisno o vrsti postojećih veza u molekuli. Pri tome, molekula mora imati naizmjenični niz jednostrukih i dvostrukih veza, tzv. konjugirani sustav [43]. Primjenjuje se kod detekcije funkcionalnih skupina i nečistoća, te za kvalitativnu i kvantitativnu analizu, dok se najviše koristi za detekciju konjugiranih sustava koji imaju veliku apsorpciju [42,43]. UV-Vis spektroskopija koristi zračenje valnih duljina od 100 do 800 nm pri čemu je ultraljubičasta svjetlost u području valnih duljina od 200 do 400 nm, a vidljivi dio spektra u području valnih duljina od 400 do 800 nm, prikazano na Slici 14 [40,41,43].



Slika 14. Vidljivi dio spektra u odnosu na infracrveno i ultraljubičasto zračenje [43].

Upravo svjetlost valne duljine unutar područja koje obuhvaća UV-Vis spektroskopija odgovara pobuđivanju elektrona između energijskih razina koje odgovaraju molekulskim orbitalama sustava. Molekule apsorbiraju zračenje različitih valnih duljina, dok se broj apsorpcijskih vrpca specifičnih za strukturne skupine u molekuli, prikazuje na apsorpcijskom spektru [43]. Dio molekule koji apsorpira svjetlost naziva se kromofor, unutar kojeg dolazi do prijelaza elektrona koji je odgovaran za dobivenu spektralnu vrpcu. Najčešće je to C=C i C=O [43,44]. Uređaj za

analizu spektra elektromagnetskog zračenja se naziva spektrofotometar, i sastoji se od izvora zračenja, držača uzorka, monokromatora i detekora. Navedeni dijelovi su prikazani na Slici 15 [41,43].



Slika 15. Shematski prikaz spektrofotometra [43].

Kvarcna kiveta sadrži analizirani uzorak kroz koji prolazi svjetlo, te UV-Vis spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini, i uspoređuje ga s intenzitetom upadne svjetlosti [40,41,43]. Intenzitet upadnog zračenja kroz određeno sredstvo se smanjuje zbog apsorpcije, te uzorak apsorbira samo zračenje određene frekvencije, koja odgovara energiji točno određene veze u spoju. Kod preostalog zračenja ne dolazi do promijene intenziteta [40]. O debljini sloja, molarnom apsorpcijskom koeficijentu, koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje i svjetlosnom putu kroz uzorak ovisi smanjenje intenziteta upadnog svjetla [41]. Odnos intenziteta određuje se prema Lambert - Beerovom zakonu (6):

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon c L \quad (6)$$

A – apsorbanacija, I_0 – intenzitet upadnog svjetla, I – intenzitet propuštenog svjetla,

ε – molarni apsorpcijski koeficijent, L – duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost,

c – koncentracija tvari u uzorku [40,41].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

U Tablici 2 nalazi se popis kemikalija koje su korištene za provedbu eksperimentalnog dijela ovog rada. Sve navedene kemikalije su analitičkog stupnja čistoće.

Tablica 2. Popis korištenih kemikalija, proizvođača te zemlje podrijetla.

| Kemikalija | Proizvođač | Zemlja podrijetla |
|---|-----------------|------------------------|
| Sumporna kiselina, H ₂ SO ₄ | Kemika | Hrvatska |
| Fosforna kiselina, H ₃ PO ₄ | T.T.T. | Hrvatska |
| Perklorna kiselina, HClO ₄ | Kemika | Hrvatska |
| Oksalna kiselina, H ₂ C ₂ O ₄ | Kemika | Hrvatska |
| Borna kiselina, H ₃ BO ₃ | ACROS ORGANICS | Češka Republika |
| Octena kiselina, CH ₃ COOH | LACHI - NER | Češka Republika |
| Poli(akrilna kiselina) | SIGMA - ALDRICH | SAD |
| Hidrazinijev hidrat, N ₂ H ₄ x H ₂ O | SIGMA - ALDRICH | SAD |
| Srebrov nitrat, AgNO ₃ | BDH PROLABO | Ujedinjeno Kraljevstvo |
| Natrijev hidroksid, NaOH | GRAM MOL | Zagreb, Hrvatska |
| Etilen glikol | SIGMA - ALDRICH | SAD |
| 2-Amino-2-metil-1-propanol | SIGMA - ALDRICH | SAD |

3.2. Aparatura

Tablica 3. Aparatura korištena prilikom izvođenja eksperimenata tijekom izrade ovog rada

| Aparatura |
|--|
| Polarograf/Stripping Voltametar model 264A (EG&G <i>Princeton Applied Research</i> , USA) povezan s računalom pomoću e-cordera (EDAQ, Australija) |
| Analitička vaga (Kern, Njemačka) |
| Ultrazvučna kupelj visoke snage (Banadelin Sonorex, Njemačka) |
| Magnetska miješalica (ZOAK FKIT, Hrvatska) |
| Neprotočna elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom: <ul style="list-style-type: none">- Radna elektroda: disk elektroda od staklastog ugljika (eng. Glassy Carbon Electrode) (ZOAK FKIT, Hrvatska)- Referentna elektroda: Ag AgCl 3M KCl 2M NaNO₃(ZOAK FKIT, Hrvatska)- Pomoćna elektroda: platina (ZOAK FKIT, Hrvatska) |
| Varian DMS 80 (SAD) spektrofotometar |
| Gilson Minipuls Evolution peristaltička pumpa sa glavom pumpe MF4 (Francuska) |

3.3. Priprema otopina

Otopine koje su korištene tijekom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada pripremljene su razrjeđivanjem u odmjernim tikvicama, te nadopunjene do oznake ultračistom (Mili-Q) vodom. Otopine kiselina množinske koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ pripravljene su na sljedeći način:

H₂SO₄ - 561,2 μL H₂SO₄, $w(\text{H}_2\text{SO}_4 = 96 \%)$ razrijeđeno na 100 mL u odmjernoj tikvici

H₃PO₄ - 637 μL 85 % H₃PO₄ razrjeđenjem na volumen od 100 mL

HClO₄ - 1109 μL 60 % HClO₄ razrijeđeno na 100 mL H₂O u odmjernoj tikvici

Otopina oksalne kiseline ($0,1 \text{ mol/dm}^3$), H₂C₂O₄, pripremljena je otapanjem 1,2607 g oksalne kiseline u 100 mL H₂O. Priprema otopina kiselina H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ i H₂C₂O₄ množinske koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$ provedena je razrjeđivanjem 10 mL navedenih kiselina množinske koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ u 90 mL H₂O. Otopina hidrazin hidrata množinske koncentracije $0,383 \text{ mol/dm}^3$ pripremljena je razrjeđivanjem 1,43 mL u 50 mL H₂O. 20 % otopina etilen glikola je dobivena razrjeđivanjem 5,01 mL 99,8 % etilen glikola u tikvici volumena 25 mL. Britton - Robinson pufer je pripremljen razrjeđenjem 11,5 mL 99,8 % CH₃COOH i 14 mL 85 % H₃PO₄ u 500 mL H₂O, te otapanjem 10,2 g 99 % H₃BO₃. Otopina natrijeve lužine, NaOH, množinske koncentracije 5 mol/dm^3 korištena je za podešavanje željene pH vrijednosti Britton - Robinson pufera. Otopina 5 mol/dm^3 NaOH je pripremljena otapanjem 20 g NaOH u 100 mL H₂O, dok je otopina natrijeve lužine, NaOH, množinske koncentracije $1,15 \text{ mol/dm}^3$ pripremljena otapanjem 4,6004 g NaOH u 100 mL H₂O.

3.4. Postupak sinteze nanočestica srebra

U ovom radu su provedene dvije sinteze nanočestica srebra, u prvoj su taložene kiselinama množinske koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$, a u drugoj kiselinama množinske koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Postupak sinteze je proveden uporabom hidrazinijeva hidrata kao redukcijskog sredstva i poli(akrilne kiseline) kao sredstva za stabilizaciju. U prvom koraku slijedi reakcija (7):



Kao metalni prekursor za srebro otopljeno je $3,9734 \text{ g}$ srebrovog nitrata u 50 mL vode. Zatim je u istu otopinu dodano 25 mL $1,15 \text{ mol/dm}^3$ natrijevog hidroksida i stavljeno na magnetsku miješalicu 10 minuta do nastajanja sivo smeđeg precipitata srebrovog oksida. Nakon toga je slijedilo dekantiranje i ispiranje dobivenog srebrovog oksida vodom 5 puta. U tako pripravljen talog dodano je $0,0887 \text{ g}$ poli(akrilne kiseline), dok je u otopinu redukcijskog sredstva dodano $0,0438 \text{ g}$ iste, kako bi molarni omjer između poli(akrilne kiseline) i srebra bio $0,03$. Obje otopine su zatim stavljene 10 minuta na miješanje zasebno, prije dodavanja jedne otopine u drugu. U drugom koraku sinteze provedena je sljedeća reakcija (8):



U otopinu kompleksa srebra i poli(akrilne kiseline) volumena 50 mL zatim je dodano 14 mL $0,383 \text{ mol/dm}^3$ hidrazina pomoću peristaltičke pumpe u intervalima od 20 sekundi između kojih je otopina miješana 2 minute. Kako bi se provjerilo da je reakcija završena, određena je koncentracija neizreagiranih iona srebra cikličkom voltametrijom. To je postignuto na način da se otopina hidrazina množinske koncentracije $0,383 \text{ mol/dm}^3$ dodavala automatskom pipetom u malim količinama do trenutka kada više ne dolazi do reakcije između srebrovih iona i hidrazina. Potvrda za postojanje neizreagiranih srebrovih iona cikličkom voltametrijom je pojava anodnog oksidacijskog vala koji je karakterističan za srebrove ione i sve većim dodatkom hidrazina se smanjuje, sve do trenutka kada su reducirani svi srebrovi ioni. Točna ekvimolarna količina hidrazina je neophodna kako bi se povećao prinos nanočestica srebra. Nakon dodatka hidrazina u otopinu prekursora, dobivene nanočestice srebra su precipitirane sa približno 25 mL sumporne, preklorne, fosforne i oksalne kiseline množinskih koncentracija $0,01 \text{ mol/dm}^3$. pH vrijednosti u otopinama nakon dodatka kiselina su prosječno iznosile $3,00$. Poslije precipitacije, otopine su dekantirane te su nanočestice isprane tri puta vodom i jednom

acetonom. Talog nanosrebra stavljen je preko noći u sušionik na 60 °C. Nakon što su nanočestice srebra osušene u sušioniku, usitnjene su u tarioniku. Druga sinteza je provedena po prethodno spomenutom postupku, osim što su nanočestice srebra precipitirane sa 25 mL sumporne, perklorne, fosforne i oksalne kiseline množinskih koncentracija 0,1 mol/dm³, te su u ovoj sintezi pH vrijednosti u otopinama iznosile prosječno 2,00.

3.5. Priprema formulacija tinti

Prije taloženja nanočestica navedenim kiselinama, na kraju sinteze je uzet nulti uzorak iz kojega se odredila masa 100 µL dobivene otopine. Masa nanočestica u navedenoj otopini određena je isparavanjem otapala u sušioniku na temperaturi većoj od 100 °C i iznosila je 3,7 mg. Na temelju toga izračunat je maseni udio srebra u otopini koji je iznosio 3,62 %. Zatim je slijedilo redispergiranje nanočestica u 20 %-tnoj otopini etilen glikola, kako bi se postigla potrebna reološka svojstva tinte. U ovom radu je pripremljena tinta sa udjelom nanočestica srebra od 3,62 %. Kako bi se postigla formulacija tinte sa navedenim udjelom, izvagano je 0,0608 g nanočestica srebra koje su taložene prethodno navedenim kiselinama množinske koncentracije 0,01 mol/dm³ i otopljene u 1,5 mL etilen glikola. Zatim je dodano 20 µL 2-amino-2-metil-1-propanola za regulaciju pH. Sve dobivene otopine su 3 sata homogenizirane na ultrazvučnoj kupelji. Homogeniziranost nanočestica u dobivenim formulacijama provjerena je pomoću UV-Vis spektrofotometra. Formulacije tinte druge sinteze su pripravljene po istom postupku, ali sa nanočesticama precipitiranim sumpornom, fosfornom, perklornom i oksalnom kiselinom množinske koncentracije 0,1 mol/dm³. Za razliku od prethodnog postupka, u ovom su formulacije homogenizirane 1 sat pomoću ultrazvučne kupelji, te stavljene na tresilicu 30 minuta.

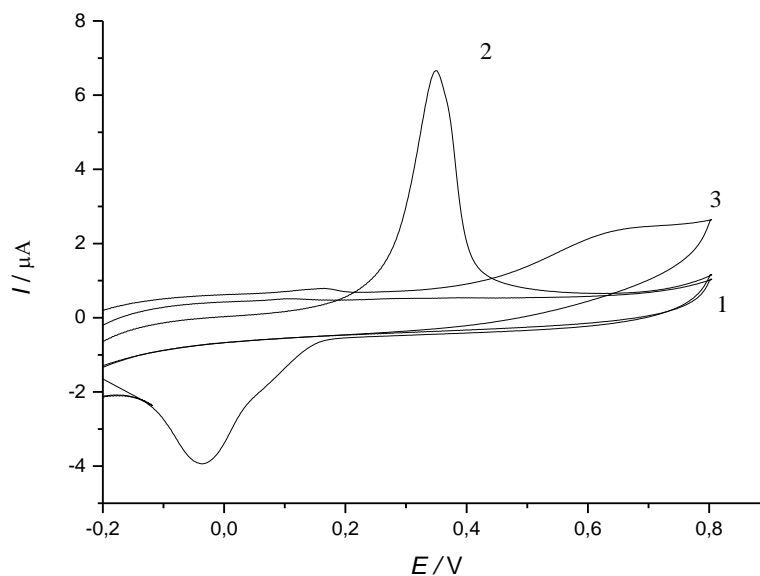
3.6. Opis mjerenja

Ciklička voltametrijia provodila se u rasponu potencijala od -0,3 V do 0,8 V, sa brzinom promjene potencijala od 50 mV/s u elektrokemijskoj ćeliji volumena 10 mL. Elektrokemijska ćelija se sastojala od troelektrodnog sustava prethodno navedenog u Tablici 3. Snimanje cikličkih voltamograma provedeno je na način da je dodano 50 μL formulacije tinte nastale taloženjem nanosrebra otopinama navedenih kiselina množinske koncentracije 0,1 ili 0,01 mol/dm^3 u Britton – Robinsonov pufer, počevši od pH 10,00 do pH 3,50, u intervalu od 0,50 pH jedinica. Svako mjerenje je započeto snimanjem cikličkog voltamograma u otopinama pufera navedenih pH vrijednosti. UV-Vis spektri za formulacije navedenih kiselina snimani su u području valnih duljina od 700 do 350 nm brzinom od 100 nm/min, a mjerenje je provođeno u Britton – Robinsonovim puferima od pH 10,00 do pH 3,50 u intervalima od 0,50 pH jedinica. Uzorci formulacije tinte su na spektrofotometru snimani pri razrijeđenju od 1000 puta. Svi dobiveni eksperimentalni podaci su zatim obrađeni u programu Origin 9.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Elektroanalitički odziv disk elektrode od staklastog ugljika u otopini srebra

Kako je već prethodno navedeno u poglavlju 3.4., u ovom radu je metodom cikličke voltametrije praćena reakcija između srebra i hidrazina prilikom sinteze nanočestica srebra. Na Slici 16 prikazan je odziv dobiven disk elektrodom od staklastog ugljika, prvo u Britton - Robinsonovom puferu pH vrijednosti 10,00 a zatim u otopinama srebrova nitrata i hidrazina. Iz navedene slike vidljivo je da proces oksidacije srebra (krivulja 2) počinje pri puno nižim potencijalima nego proces oksidacije hidrazina (krivulja 3), koji nema utjecaja na detekciju srebra ovom metodom. Iz dobivenog prikaza može se zaključiti da je disk elektroda od staklastog ugljika primjenjiva kao senzor za detekciju koncentracije neizreagiranih reaktanata u reakcijskog smjesi, tj. detekciju točke ekvivalencije u redoks reakcijama između srebra i hidrazina.



Slika 16. Strujni odziv otopine prekursora i reducensa na elektrodi od staklastog ugljika.

Voltamogram označen brojem **1** predstavlja osnovni elektrolit (Britton-Robinson pufer pH= 10,00), voltamogram **2** predstavlja oksidacijski val srebra, $c(\text{Ag}^+) = 50 \mu\text{M}$; voltamogram **3** predstavlja odziv hidrazina, $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 50 \mu\text{M}$.

4.2. Formulacije vodljive tinte dobivene taloženjem nanočestica srebra 0,01 M otopinama kiselina i stabilizirane s poli(akrilnom kiselinom)

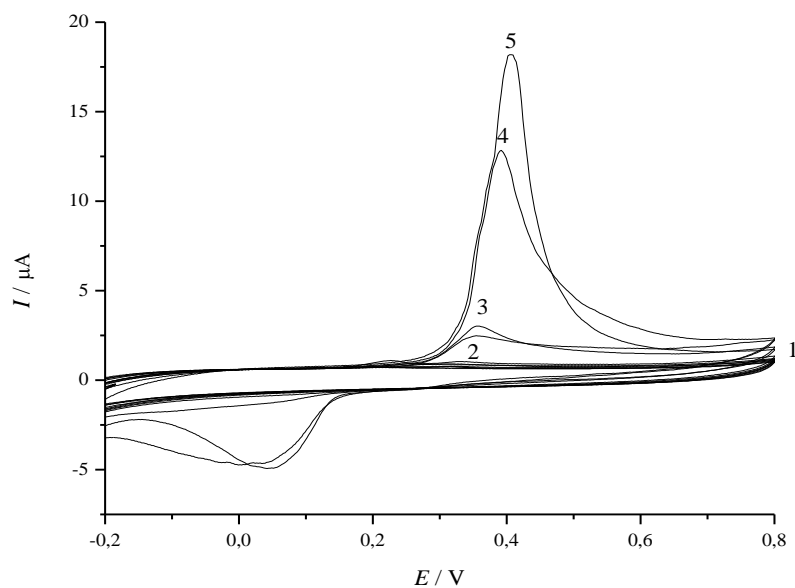
Prilikom ove sinteze kao taložna sredstva za nanočestice srebra korištene su jake anorganske kiseline koncentracije 0,01 M, redom: perklorna, forforna i sumporna te jaka organska oksalna kiselina koncentracije 0,01 M.

4.2.1. Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte

Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte provedena je metodom cikličke voltametrije. Voltamogrami su dobiveni dodatkom 50 μL formulacija u Britton – Robinsonove puferne počevši od pH vrijednosti 10,00 do pH vrijednosti 3,50. Snimljeni voltamogrami su priloženi u sljedećim potpoglavljima 4.2.1.1., 4.2.1.2., 4.2.1.3. i 4.2.1.4.

4.2.1.1. Formulacija nanočestica taloženih perklornom kiselinom

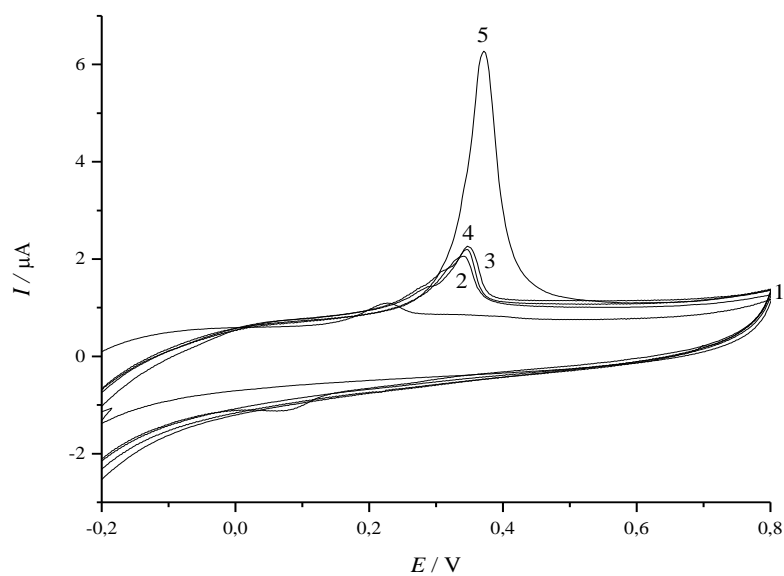
Ciklički voltamogrami prikazani na Slikama 17 i 18 su dobiveni cikličkom voltametrijom u Britton – Robinsonovim puferima u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50 dodatkom 50 μL uzorka formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih perklornom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm³.



Slika 17. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{PAA} - \text{AgNP}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 5,50.

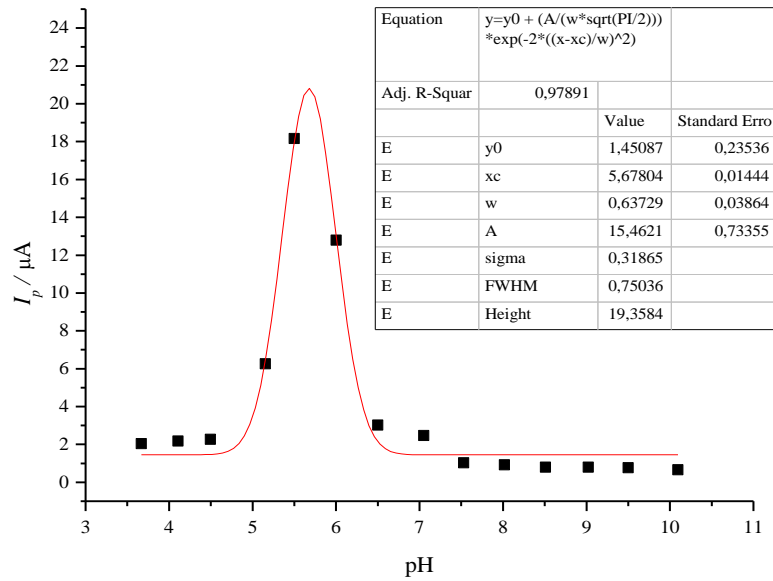
1 – BR puferi pH = 10,00 – 7,50; **5** – pH = 5,50; **4** – pH = 6,00; **3** – pH = 6,50; **2** – pH = 7,00.

Snimano u trolelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji; brzina promjene potencijala 50 mV/s.

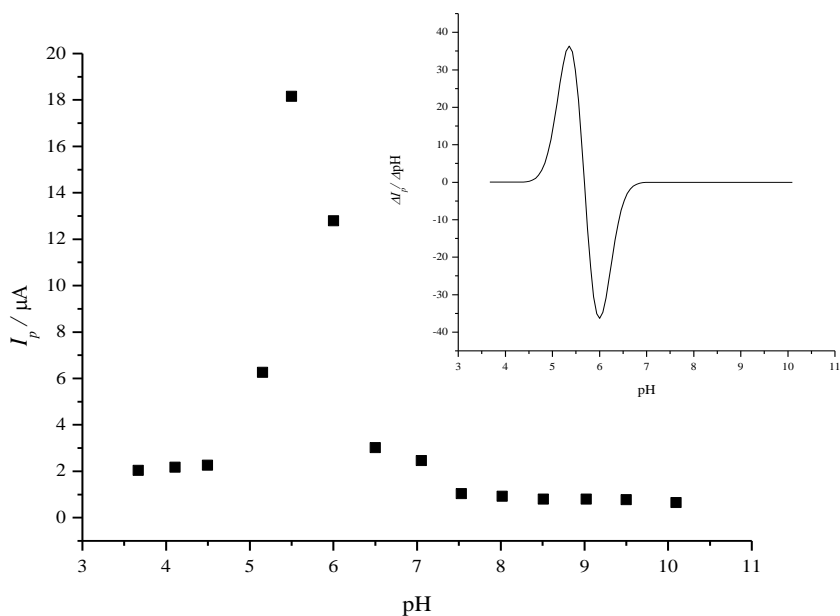


Slika 18. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera raspona pH vrijednosti 5,00 – 3,50. **1** – osnovni elektrolit;

5 – pH = 5,00; **4** – pH = 4,50; **3** – pH = 4,00; **2** – pH = 3,50. Uvjeti snimanja kao na prethodnoj slici.



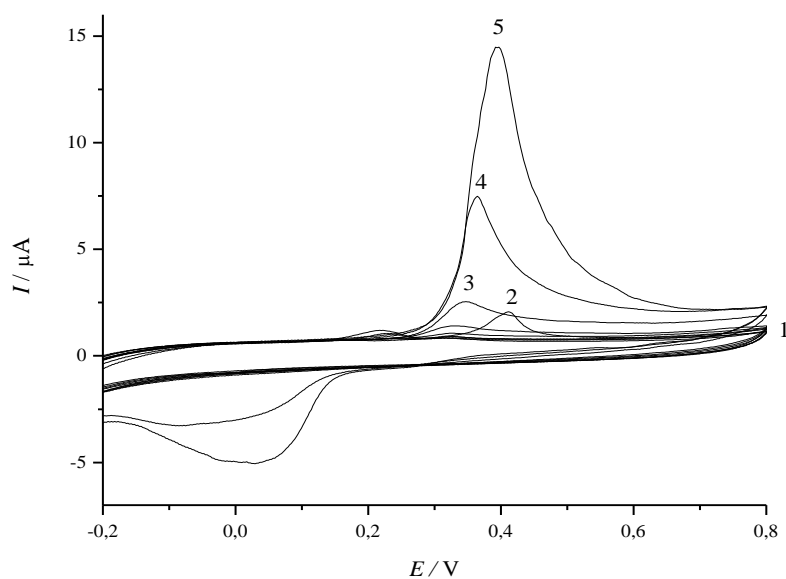
Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne anodne struje o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s 0,01 M HClO_4 . Podaci obrađeni programom Origin uporabom *Gauss*-ove funkcije.



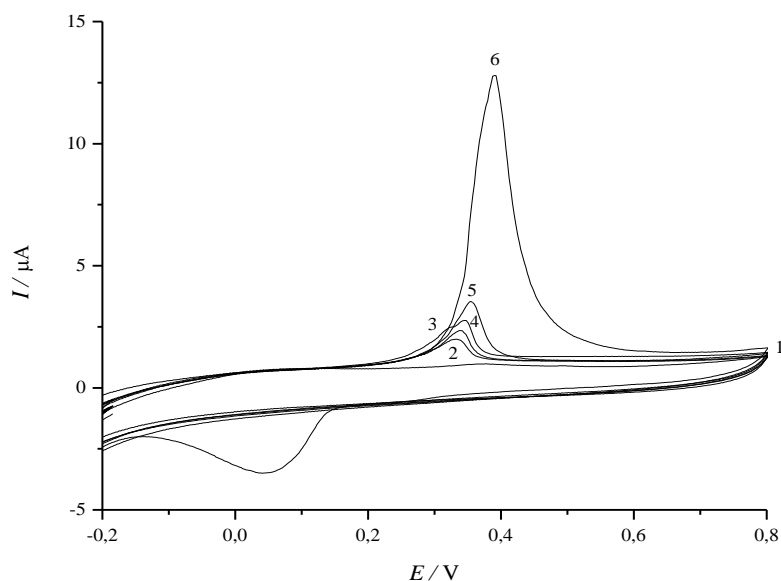
Slika 20. Ovisnost anodne vršne struje o pH vrijednosti medija. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni primjenom *Gauss*-ove funkcije. Umetak predstavlja prvu derivaciju prikazane krivulje.

4.2.1.2. Formulacija nanočestica taloženih fosfornom kiselinom

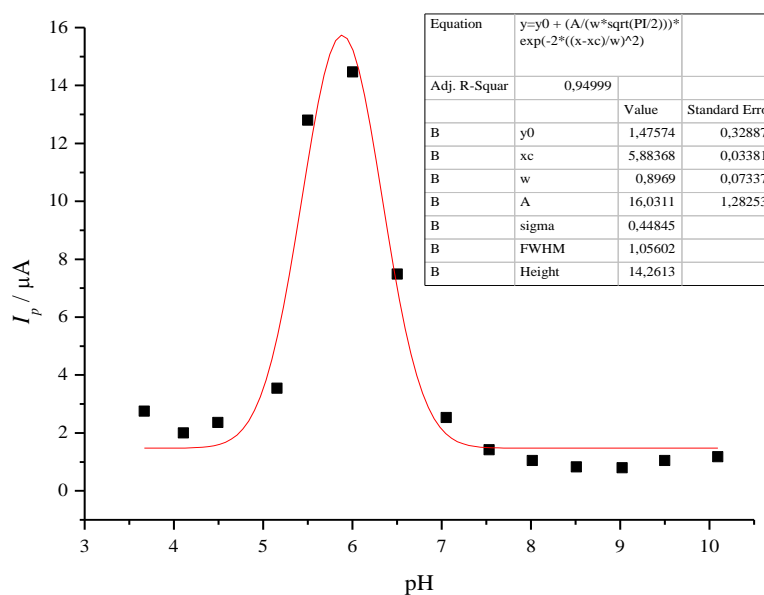
Ciklički voltamogrami prikazani na Slikama 21 i 22 dobiveni su cikličkom voltametrijom u otopini Britton – Robinsonovih pufera u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50 u uzorcima formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih fosfornom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$.



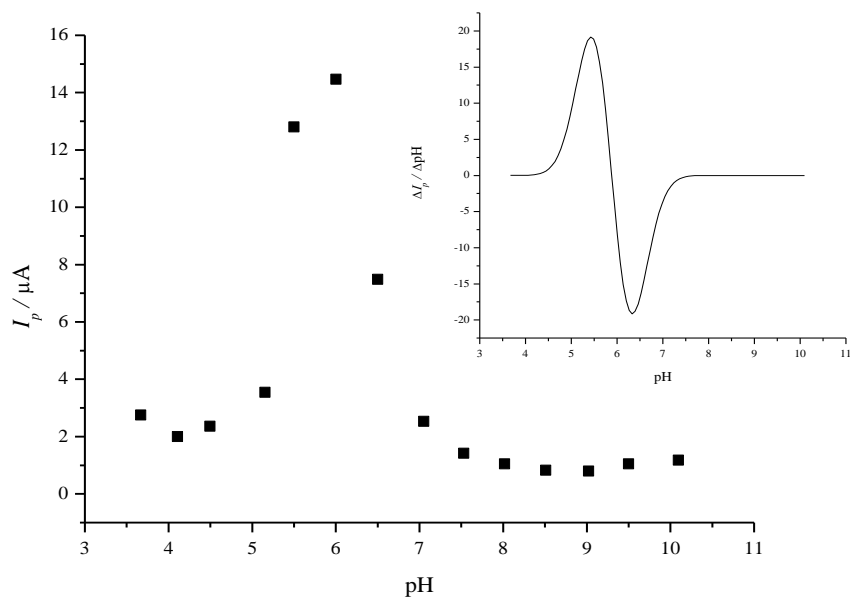
Slika 21. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom $50 \mu\text{L}$ (AgNP-PAA) tinte u 10 mL BR pufera u rasponu pH vrijednosti $10,00 - 6,00$. **1** – BR puferi $\text{pH} = 10,00 - 7,50$;
5 – $\text{pH} = 6,00$; **4** – $\text{pH} = 6,50$; **3** – $\text{pH} = 7,00$; **2** – $\text{pH} = 7,50$.



Slika 22. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera raspona pH vrijednosti 5,500 – 3,50, taloženo s 0,01 M H_3PO_4 . **1** – osnovni elektrolit pH=5,50; **6** – pH = 5,50; **5** – pH = 5,00; **4** – pH = 3,50; **3** – pH = 4,50; **2** – pH =4,00.



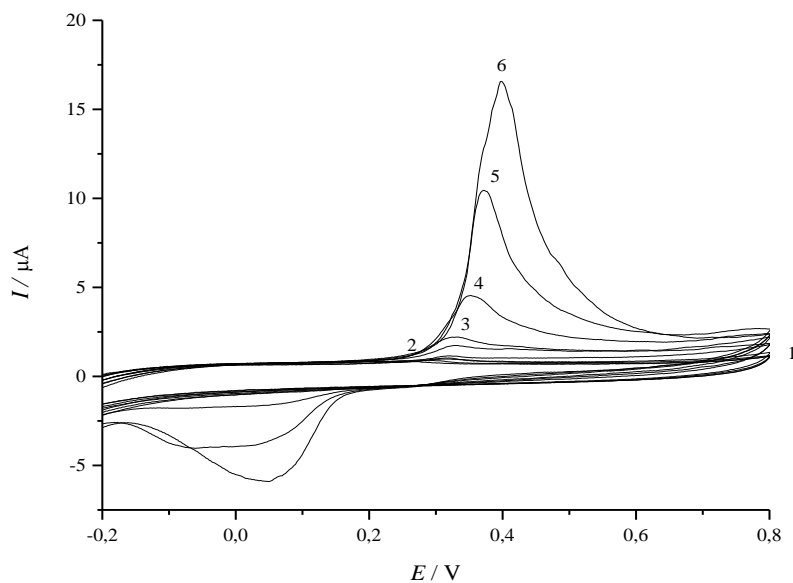
Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne anodne struje o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{PAA-AgNP}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s 0,01 M H_3PO_4 . Podaci obrađeni programom Origin uporabom *Gauss*-ove funkcije.



Slika 24. Ovisnost anodne vršne struje o pH vrijednosti medija. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni primjenom *Gauss*-ove funkcije. Umetak predstavlja prvu derivaciju prikazane krivulje.

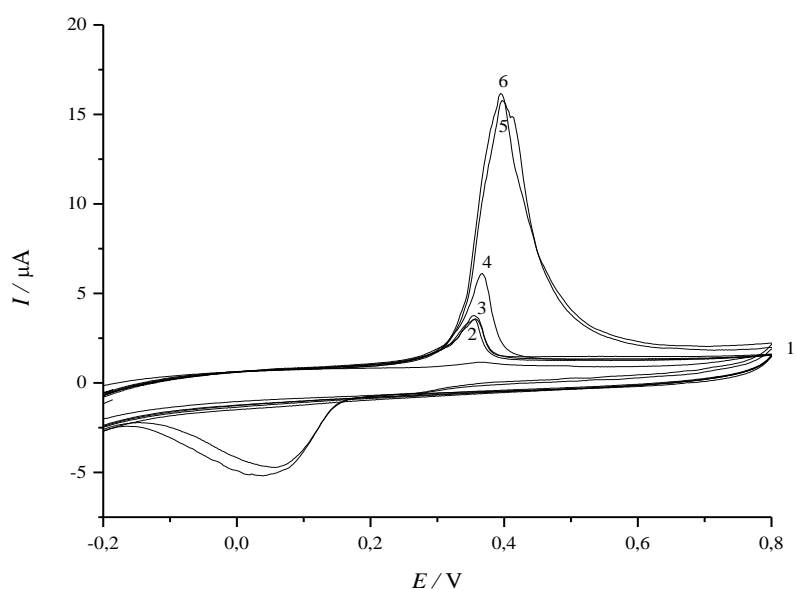
4.2.1.3. Formulacija nanočestica taloženih sumpornom kiselinom

Ciklički voltamogrami prikazani na Slikama 25 i 26 su dobiveni cikličkom voltametrijom u otopinama Britton – Robinsonovih pufera u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50 dodatkom 50 μL uzorka formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih sumpornom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$.



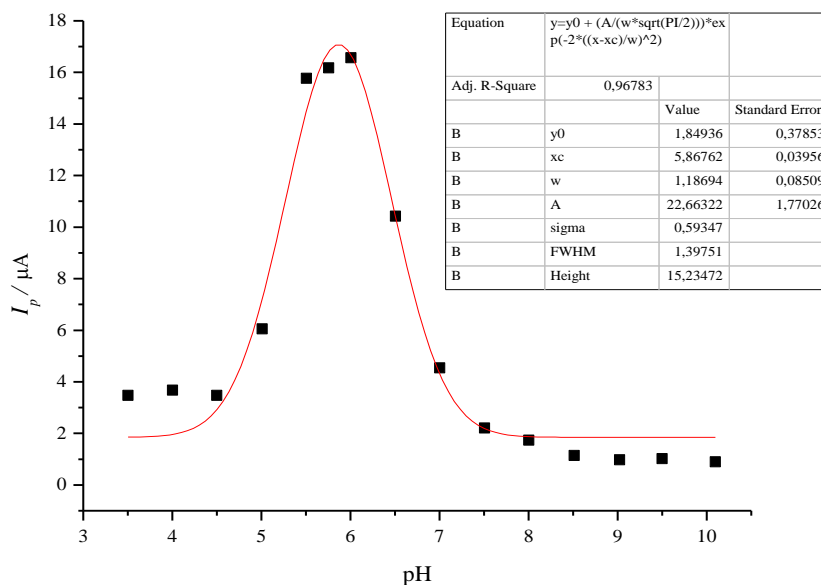
Slika 25. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL AgNP-PAA tinte u 10 mL BR pufera u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 6,00. Taloženo s 0,01 M H_2SO_4 .

1 – BR puferi pH = 10,00 – 7,50; **6** – pH = 6,00; **5** – pH = 6,50; **4** – pH = 7,00; **3** – pH = 7,50; **2** – pH = 8,00.

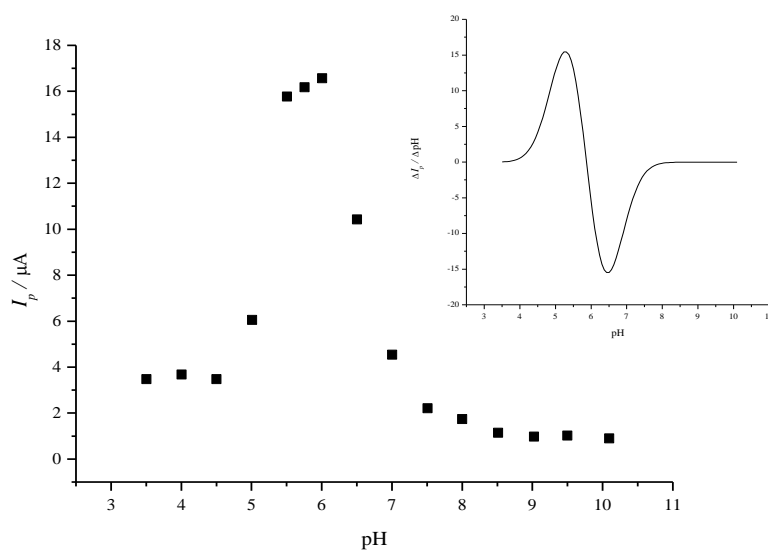


Slika 26. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera raspona pH vrijednosti 5,75 – 3,50, taloženo s 0,01 M H_2SO_4 .

1 – osnovni elektrolit pH= 5,75; **6** – pH = 5,75; **5** – pH = 5,50; **4** – pH = 5,00; **3** – pH = 4,00; **2** – pH = 4,50.



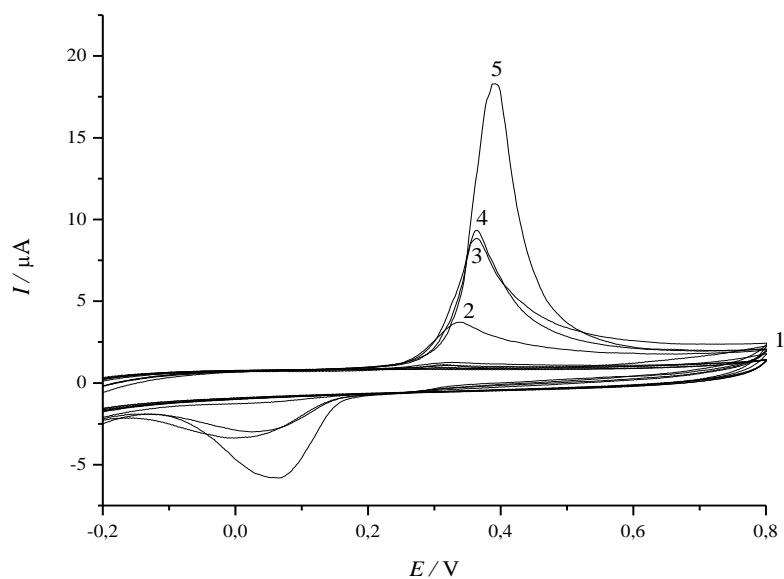
Slika 27. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne anodne struje o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Podaci obrađeni programom Origin uporabom *Gauss*-ove funkcije.



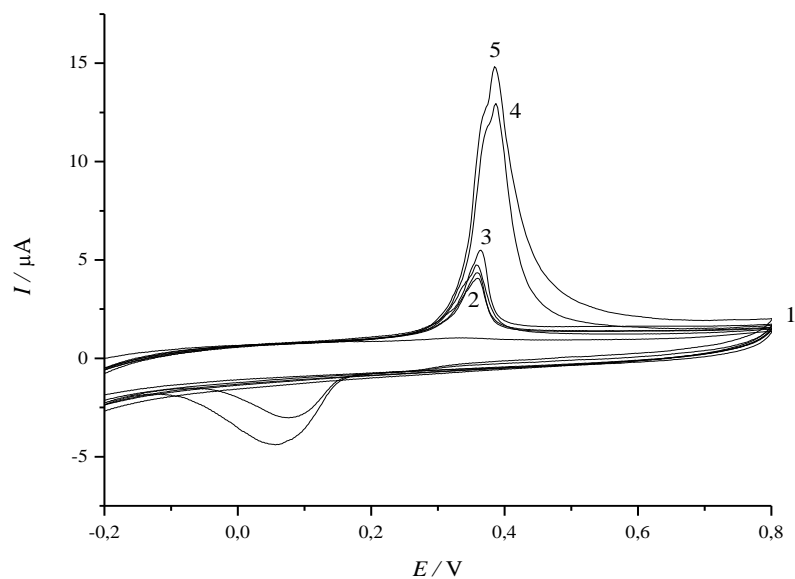
Slika 28. Ovisnost anodne vršne struje o pH vrijednosti medija. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni primjenom *Gauss*-ove funkcije. Umetak predstavlja prvu derivaciju prikazane krivulje.

4.2.1.4. Formulacija nanočestica taloženih oksalnom kiselinom

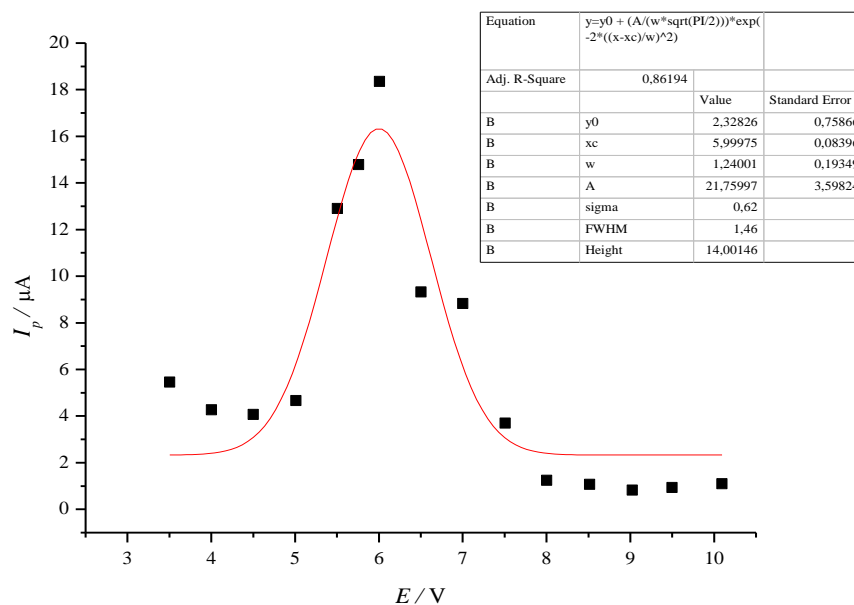
Ciklički voltamogrami prikazani na Slikama 29 i 30 dobiveni su cikličkom voltametrijom u otopinama Britton – Robinsonovih pufera u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50 dodatkom 50 μL uzorka formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih oksalnom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$.



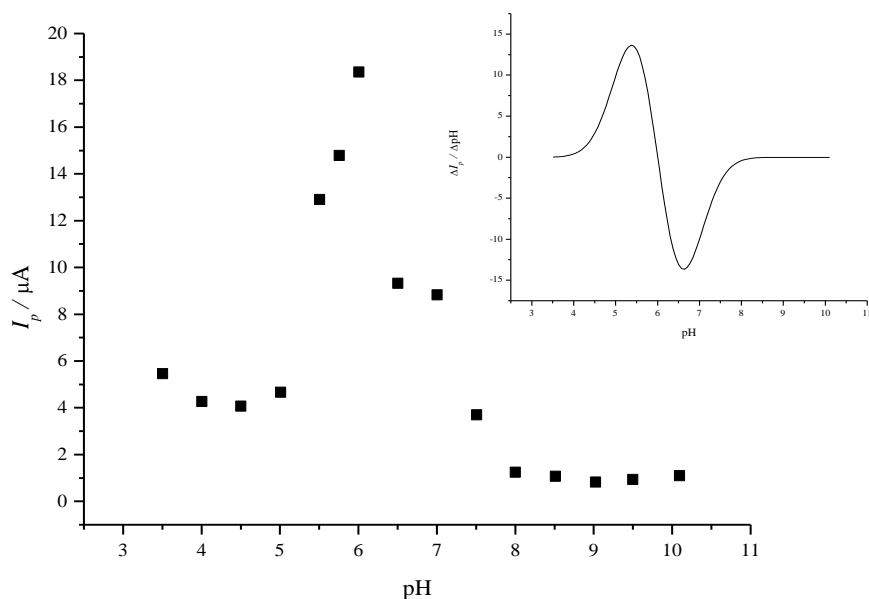
Slika 29. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL AgNP-PAA tinte u 10 mL BR pufera u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 6,00. Taloženo s $0,01 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. **1** – BR puferi pH = 10,00 – 8,00 ; **5** – pH = 6,00; **4** – pH = 6,50; **3** – pH = 7,00; **2** – pH = 7,50.



Slika 30. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera raspona pH vrijednosti 5,75 – 3,50, taloženo s 0,01 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. **1** – osnovni elektrolit pH = 5,75; **5** – pH = 5,75; **4** – pH = 5,50; **3** – pH = 3,50; **2** – pH = 5,00 – 4,00.



Slika 31. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne anodne struje o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s 0,01 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Podaci obrađeni programom Origin uporabom funkcije *Gauss*-ove funkcije.



Slika 32. Ovisnost anodne vršne struje o pH vrijednosti medija. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni primjenom *Gauss*-ove funkcije. Umetak predstavlja prvu derivaciju prikazane krivulje.

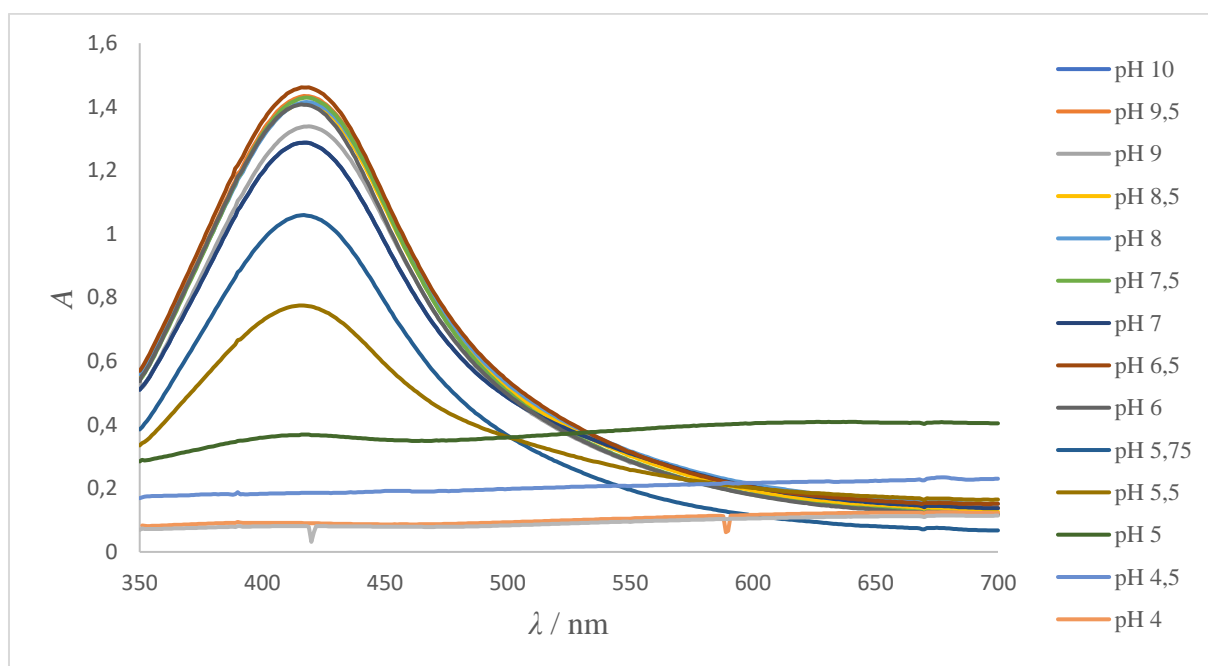
Iz svih prethodno prikazanih cikličkih voltamograma, Slike 17, 18, 21, 22, 25, 26, 29 i 30, dobivenih cikličkom voltametrijom formulacije tinta na bazi nanočestica srebra, taloženih perklorom, fosfornom, sumpornom i oksalnom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$, vidljiv je porast vrijednosti anodne struje promjenom pH vrijednosti iz lužnatog u blago kiselo područje. Poli(akrilna kiselina) ponaša se kao slaba kiselina, te je u lužnatom mediju u potpunosti deprotonirana i negativno nabijena. Budući da je površina nanočestica srebra u lužnatom mediju negativno nabijena, javljaju se Coulombove odbojne sile između samih nanočestica, te nanočestica i elektrode. Zbog navedenih Coulombovih odbojnih sila u lužnatom mediju, vrijednosti strujnih odziva su minimalne. Maksimalni strujni odzivi za formulacije nanočestica taložene perklorom $0,01 \text{ M}$ kiselinom se postižu pri pH 5,50, dok se kod formulacija nanočestica taloženih $0,01 \text{ M}$ fosfornom, sumpornom i oksalnom kiselinom postižu kod pH 6,00. Za obje vrijednosti pH, do maksimalnog strujnog odziva dolazi zbog protoniranja poli(akrilne kiseline) na površini nanočestica srebra, tj. zbog smanjenog stupnja disocijacije poli(akrilne kiseline). Daljnjom promjenom pH vrijednosti u jako kiselom području, od 5,50 do 3,50, dolazi do naglog pada vrijednosti maksimalne anodne struje na svim prikazanim cikličkim voltamogramima, što ukazuje na destabilizaciju suspenzija i pojavu taloženja nanočestica srebra za navedene formulacije tinti. Na Slikama 19, 23, 27 i 31 su prikazane ovisnosti

maksimalnih vrijednosti anodnih strujnih odziva o pH vrijednosti, na kojima je moguće bolje uočiti prethodno komentirane ovisnosti strujnih odziva o promjeni pH vrijednosti. Vrijednost maksimalnih strujnih odziva ovisi o koncentraciji nanočestica srebra, količini adsorbirane poli(akrilne kiseline) i pH vrijednosti. Interpolacijom dobivenih vrijednosti dobivene su *Gauss*-ove krivulje. Primjenom prve derivacije na dobivenim *Gauss*-ovim krivuljama, dobivaju se krivulje prikazane na umetcima Slika 20, 24, 28 i 32. Minimumi tih krivulja, pri određenim pH vrijednostima odgovaraju pK_a vrijednosti poli(akrilne kiseline) i redom iznose: kod formulacije nanočestica taloženih perklornom kiselinom 6,00, fosfornom kiselinom 6,33, sumpornom kiselinom 6,43 i oksalnom kiselinom 6,63.

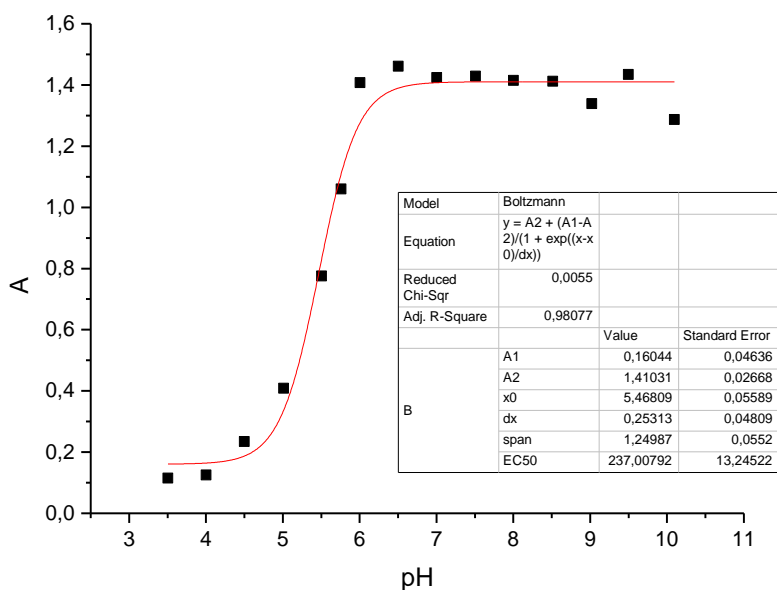
4.2.2. Spektrofotometrijska karakterizacija formulacije vodljive tinte

Spektrofotometrijska karakterizacija formulacije vodljive tinte provedena je UV-Vis spektrometrijom u području valnih duljina od 700 do 350 nm. Formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra, koje su dobivene taloženjem različitim kiselinama koncentracije 0,01 M, su razrijeđene 1000 puta u Britton – Robinson puferima različitih pH vrijednosti, počevši od pH vrijednosti 10,00 do pH vrijednosti 3,50. Snimljeni spektri priloženi su u sljedećim poglavljima 4.2.2.1., 4.2.2.2., 4.2.2.3. i 4.2.2.4.

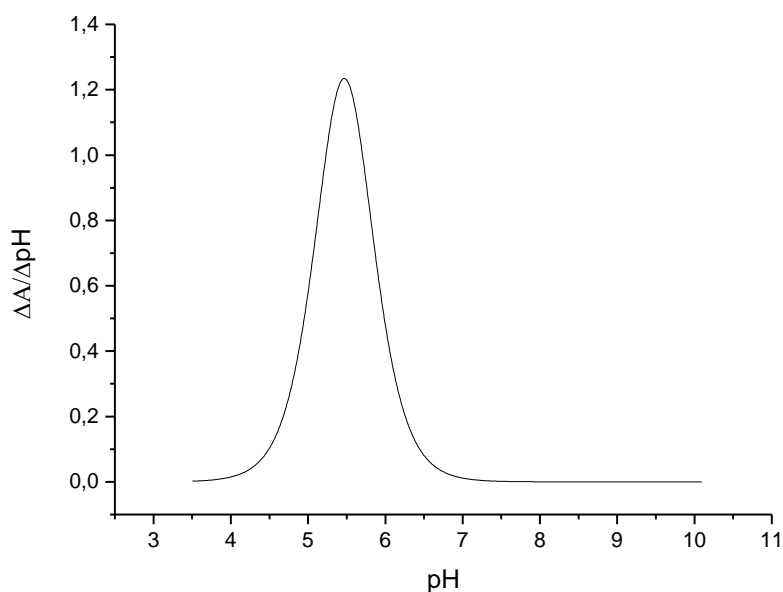
4.2.2.1. Formulacija nanočestica taloženih perklornom kiselinom



Slika 33. UV – Vis apsorpcijski spektri vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom), dobiveni taloženjem perklornom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm³, u Britton – Robinsonovom puferu raspona pH vrijednosti od 10,00 do 3,50.

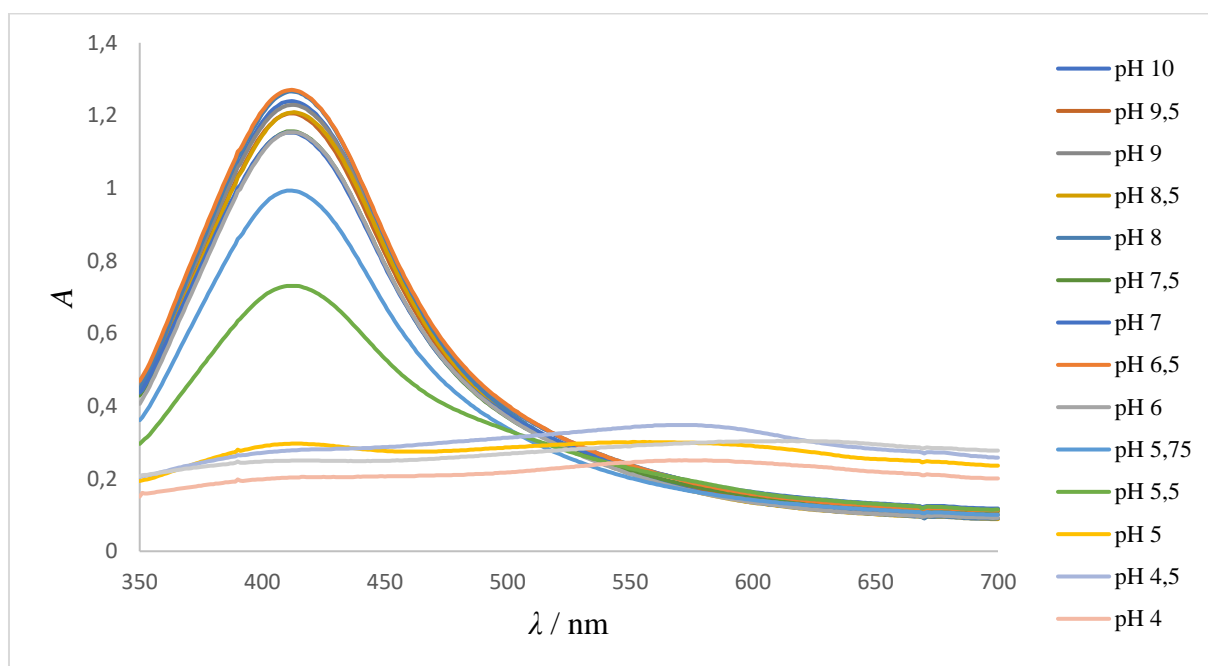


Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s $0,01 \text{ M HClO}_4$. Podaci obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove raspodjele.

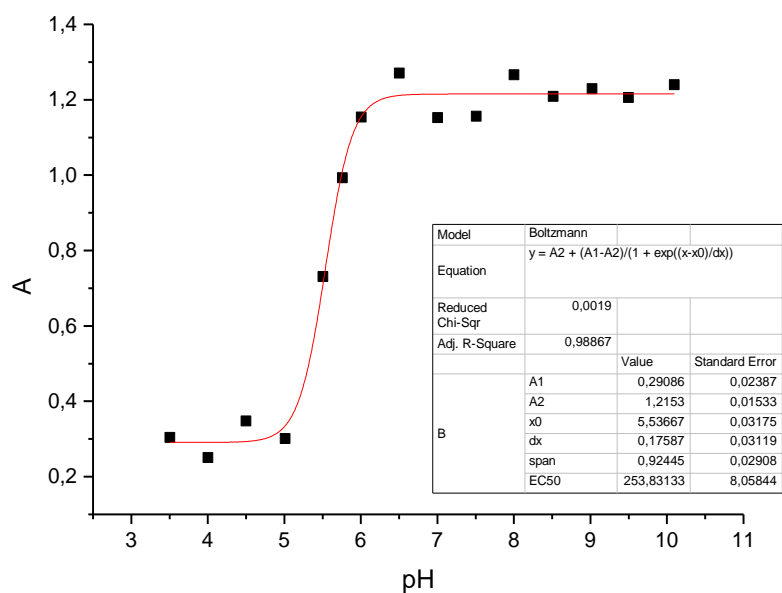


Slika 35. Grafički prikaz dobiven primjenom prve derivacije na krivulju koja prikazuje ovisnost maksimalne apsorbancije o pH za formulaciju tinte na bazi nanočestica srebra, taloženih perklornom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ M}$. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove funkcije.

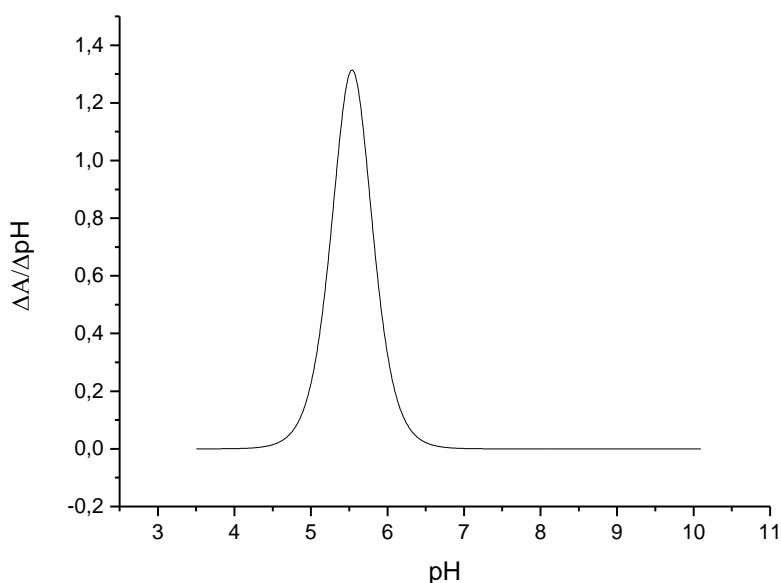
4.2.2.2. Formulacija nanočestica taloženih fosfornom kiselinom



Slika 36. UV – Vis apsorpcijski spektri vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom), dobiveni taloženjem fosfornom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$, u Britton – Robinsonovim puferima raspona pH vrijednosti od 10,00 do 3,50.

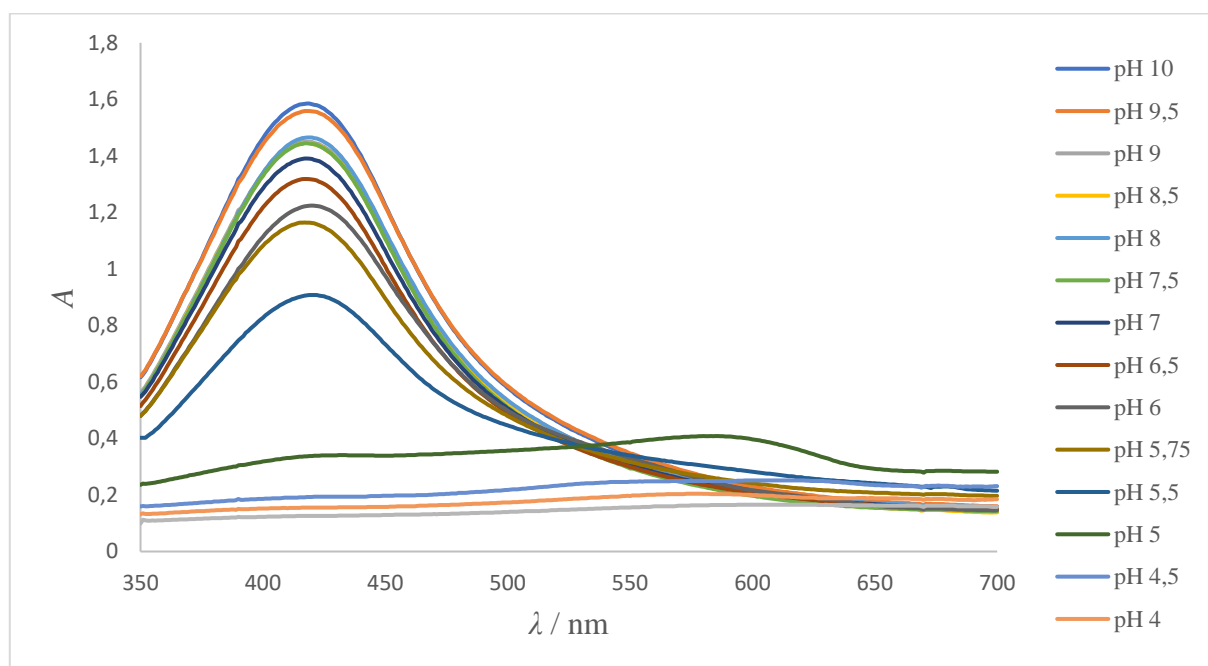


Slika 37. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s $0,01 \text{ M H}_3\text{PO}_4$. Podaci obrađeni programom Origin primjenom funkcije *Boltzmann*-ove raspodjele.

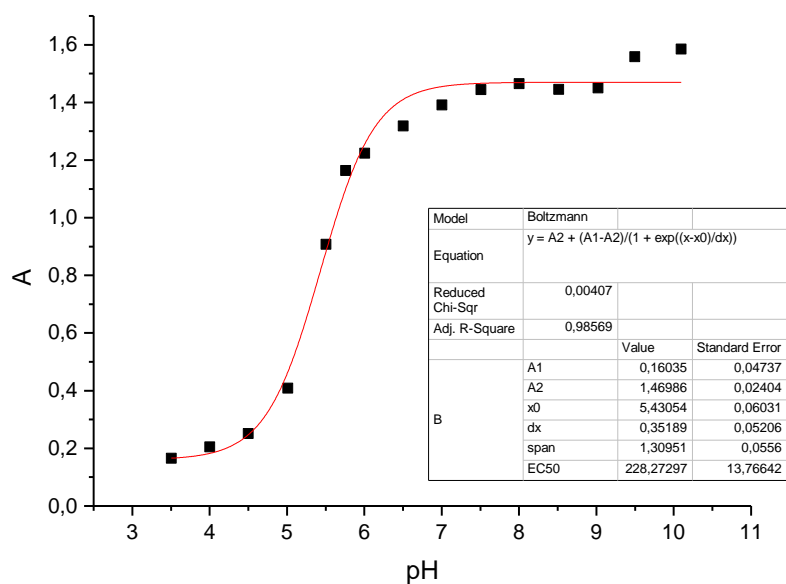


Slika 38. Grafički prikaz dobiven primjenom prve derivacije na krivulju koja prikazuje ovisnost maksimalne apsorbancije o pH za formulaciju tinte na bazi nanočestica srebra taloženih fosfornom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ M}$. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove funkcije.

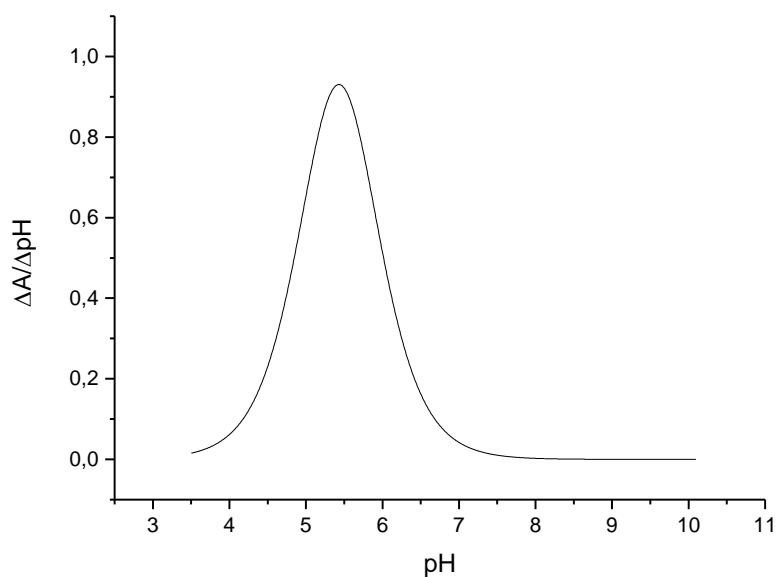
4.2.2.3. Formulacija nanočestica taloženih sumpornom kiselinom



Slika 39. UV – Vis apsorpcijski spektri vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom), dobiveni taloženjem sumpornom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm³, u Britton – Robinsonovom puferu raspona pH vrijednosti od 10,00 do 3,50.

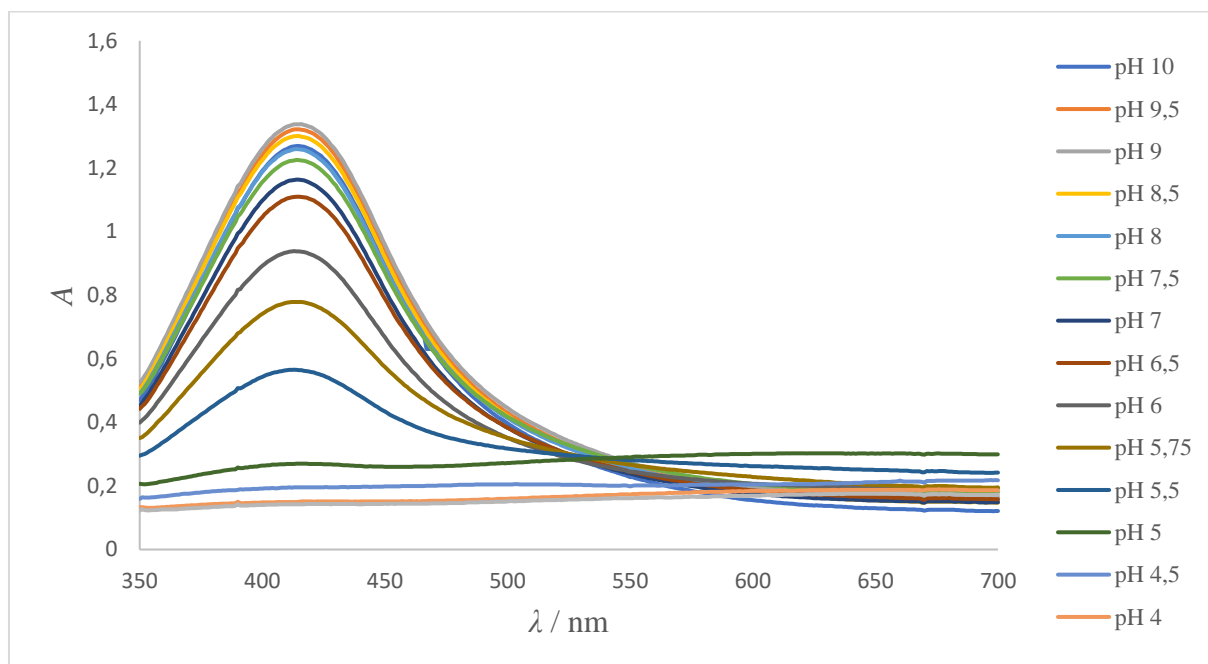


Slika 40. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Podaci obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove krivulje raspodjele.

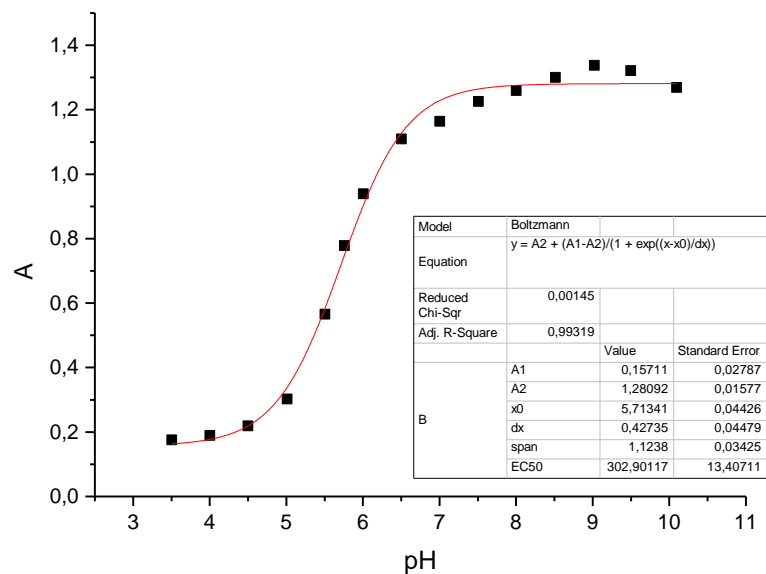


Slika 41. Grafički prikaz dobiven primjenom prve derivacije na krivulju koja prikazuje ovisnost maksimalne apsorbancije o pH za formulaciju tinte na bazi nanočestica srebra taloženih sumpornom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ M}$. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove funkcije.

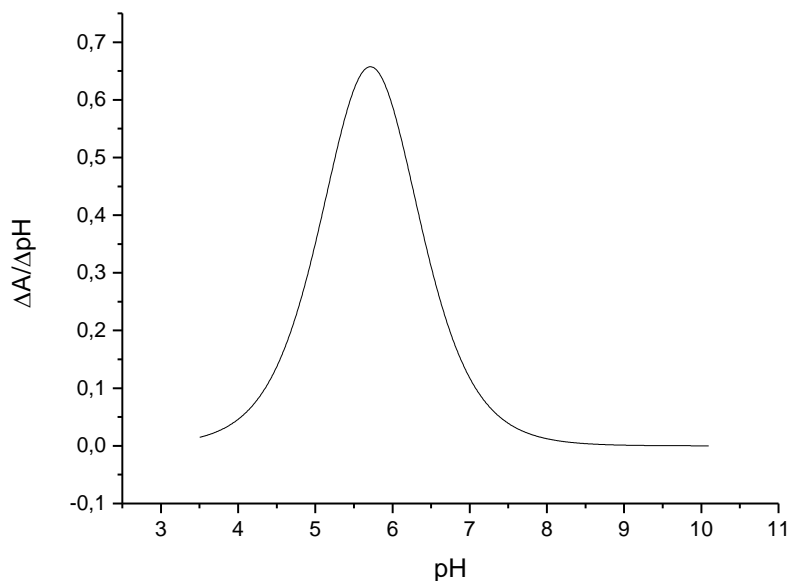
4.2.2.4. Formulacija nanočestica taloženih oksalnom kiselinom



Slika 42. UV – Vis apsorpcijski spektri vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom), dobiveni taloženjem oksalnom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$, u Britton – Robinsonovim puferima raspona pH vrijednosti od 10,00 do 3,50.



Slika 43. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s $0,01 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Podaci obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove krivulje raspodjele.



Slika 44. Grafički prikaz dobiven primjenom prve derivacije na krivulju koja prikazuje ovisnost maksimalne apsorbancije o pH za formulaciju tinte na bazi nanočestica srebra taloženih oksalnom kiselinom koncentracije $0,01 \text{ M}$. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove funkcije.

Zbog preklapanja vodljive i valentne vrpce, unutar nanočestica srebra dolazi do lakog kretanja elektrona. Nakon što dođe do interakcije elektrona na površini metalne čestice (površinskih plazmona) i vidljive svjetlosti, dolazi do apsorpcije zračenja u području valnih duljina koje odgovaraju frekvenciji površinskih plazmona. Budući da frekvencija površinskih plazmona ovisi o veličini, obliku i stupnju aglomeracije čestica, a boja ovisi o frekvenciji apsorbiranog zračenja, slijedi da je boja nanočestica ovisna o njihovoj veličini. Eksperimentalno i teoretski je otkriveno da prilikom smanjenja veličine nanočestica dolazi do pomaka maksimuma površinske rezonancije plazmona prema kraćim valnim duljinama. Također je otkriveno da povećanjem veličine nanočestica dolazi do smanjivanja intenziteta i širenja apsorpcijskih spektra [45,46]. Na temelju toga, UV-Vis spektri, te vrijednosti λ_{max} metalnih nanočestica ovise o vrsti metala, veličini, obliku nanočestica i mediju u kojem su dispergirane. Nadalje, na UV-Vis spektar utječe i gustoća slobodnih elektrona te interakcije između čestica. Kako je već rečeno, boja koja je karakteristična za koloidnu otopinu nanočestica javlja se zbog raspršenja i apsorpcije vidljive svjetlosti. Zbog prethodno navedenih razloga, UV-Vis metoda se koristi za proučavanje stabilnosti i tendenciju agregacija nanočestica srebra [8].

Na Slikama 33, 36, 39 i 42 prikazani su dobiveni UV-Vis spektri formulacija nanočestica taloženih različitim 0,01 M kiselinama. Iz svih dobivenih spektra, moguće je uočiti da dolazi do smanjenja apsorpcije promjenom pH vrijednosti od lužnatog područja prema kiselom području (od pH 10,00 do pH 3,50). Razlog tome je smanjenje disocijacije poli(akrilne kiseline) u kiselom mediju, tj. dolazi do njenog protoniranja, zatim aglomeracije i taloženja nanočestica srebra, što ima za rezultat sve manje čestica u BR puferu što smanjuje apsorpciju. Nadalje iz dobivenih spektra vidljivo je da je su vrijednosti maksimuma apsorpcije u rasponu od 415 do 419 nm, što odgovara veličini nanočestica od 30 do 50 nm [8]. Iz dobivenih spektra za svaku od formulacija, uzete su vrijednosti maksimalnih apsorpcija za svaki pH i prikazane u ovisnosti o pH na Slikama 34, 37, 40 i 43. Na prikazanim slikama točnije se vidi prethodno spomenuti pad apsorpcije smanjenjem pH vrijednosti. Dobivene krivulje su zatim obrađene u programu *Origin* primjenom *Boltzmann*-ove funkcije raspodjele te je krivulja derivirana, što je prikazano na Slikama 35, 38, 41 i 44. Maksimumi prvih derivacija sa dobivenih slika odgovaraju pK vrijednostim poli(akrilne kiseline) i redom slijede: kod formulacije nanočestica taloženih perklornom kiselinom 5,48, fosfornom kiselinom 5,53, sumpornom kiselinom 5,43 i oksalnom kiselinom 5,72.

4.3. Formulacije vodljive tinte dobivene taloženjem sa 0,1 M kiselinama i stabilizirane sa poli(akrilnom kiselinom)

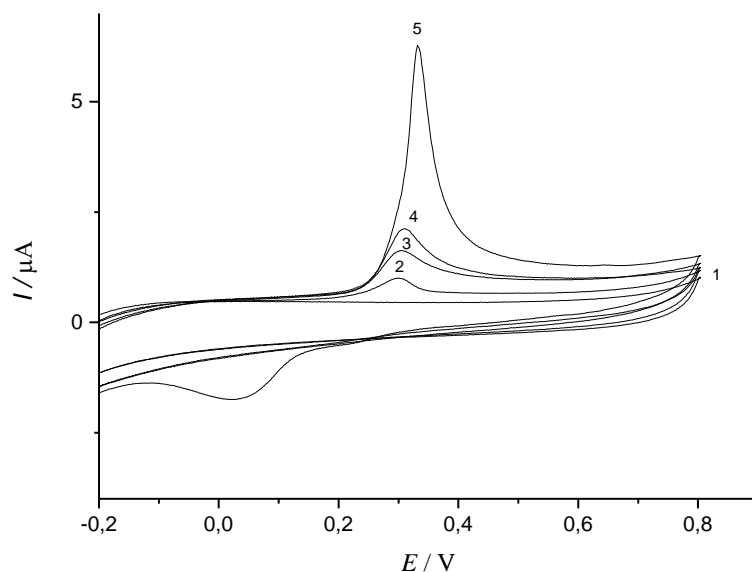
Prilikom ove sinteze kao taložna sredstva za dobivene nanočestice srebra su korištene jake anorganske kiseline koncentracije 0,1 M, redom: perklorna, forforna i sumporna te slaba organska oksalna kiselina koncentracije 0,1 M.

4.3.1. Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte

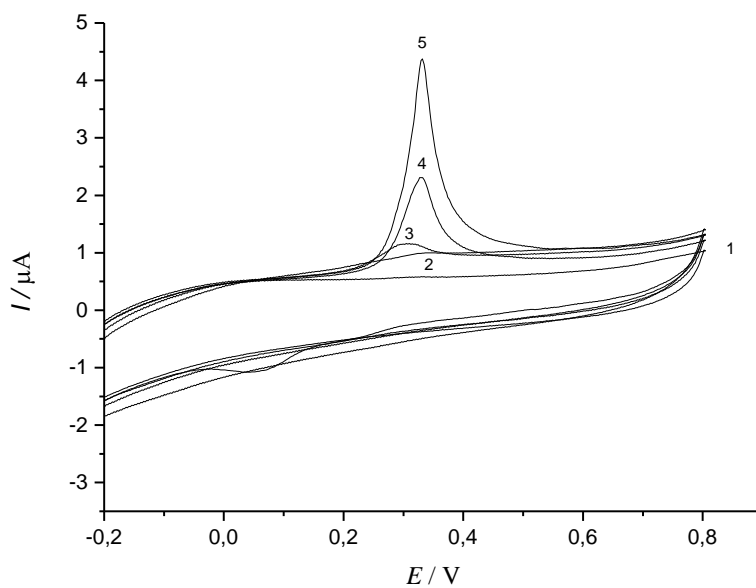
Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte provedena je cikličkom voltametrijom. Voltamogrami su dobiveni dodatkom 50 μL formulacija nanočestica koje su taložene različitim kiselinama koncentracije u 0,1 M u Britton – Robinsonove pufere počevši od pH vrijednosti 10,00 do pH vrijednosti 3,50. Snimljeni voltamogrami priloženi su u sljedećim potpoglavljima 4.3.1.1., 4.3.1.2., 4.3.1.3. i 4.3.1.4.

4.3.1.1. Formulacija nanočestica taloženih perklornom kiselinom

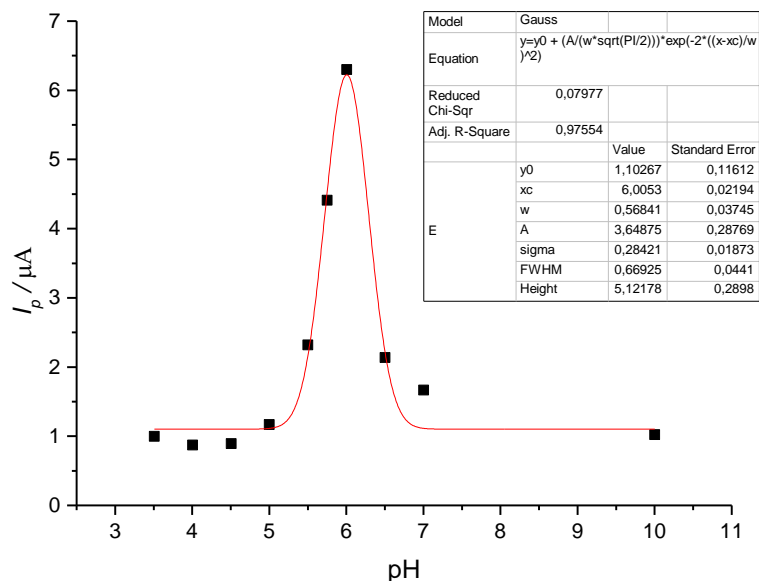
Ciklički voltamogrami prikazani na Slikama 45 i 46 snimljeni su u otopinama Britton – Robinsonovih pufera u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50 dodatkom 50 μL uzorka formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih perklornom kiselinom koncentracije 0,1 mol/dm³.



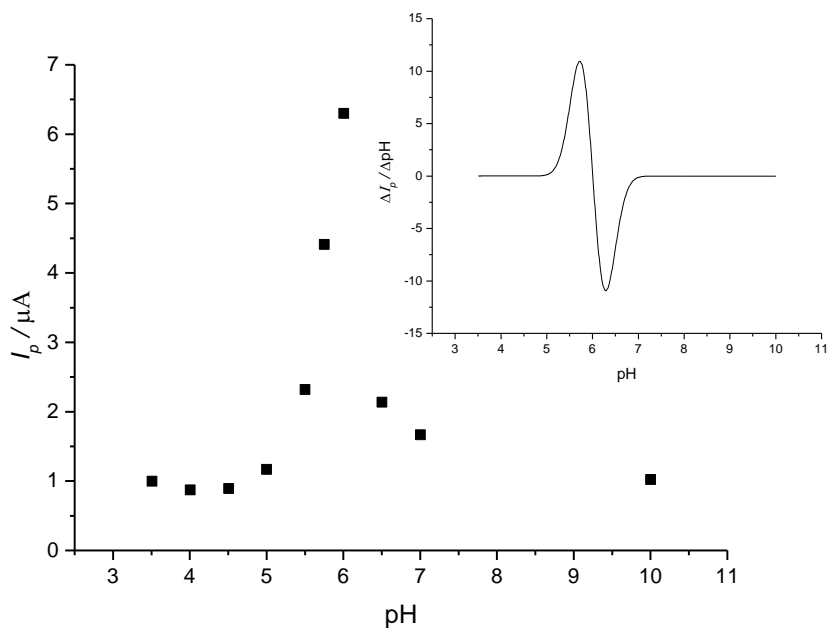
Slika 45. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 6,00. **1** – osnovni elektrolit bez dodatka AgNP pH = 10,00; **5** – pH = 6,00; **4** – pH = 6,50; **3** – pH = 7,00; **2** – pH = 10,00.



Slika 46. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera raspona pH vrijednosti 5,75 – 3,50. **1** – osnovni elektrolit; **5** – pH = 5,75; **4** – pH = 5,50; **3** – pH = 5,00; **2** – pH = 3,50.



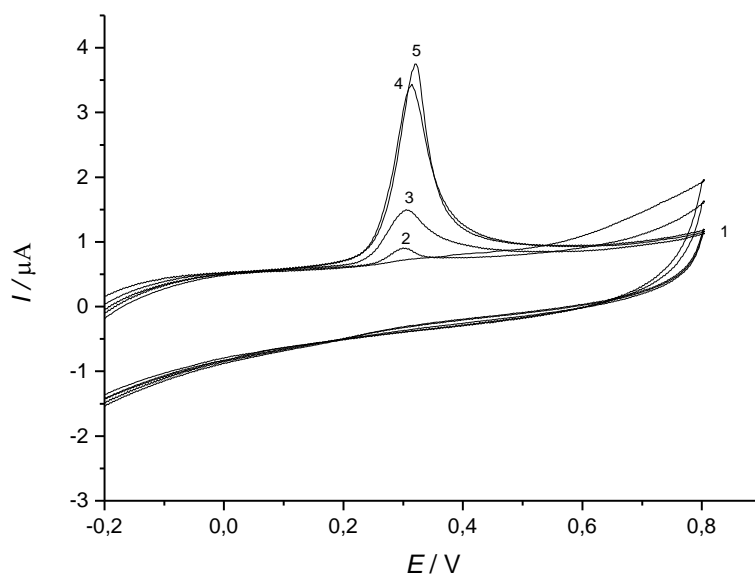
Slika 47. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne anodne struje o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP}-\text{PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s 0,1 M HClO_4 . Podaci obrađeni programom Origin uporabom *Gauss*-ove funkcije.



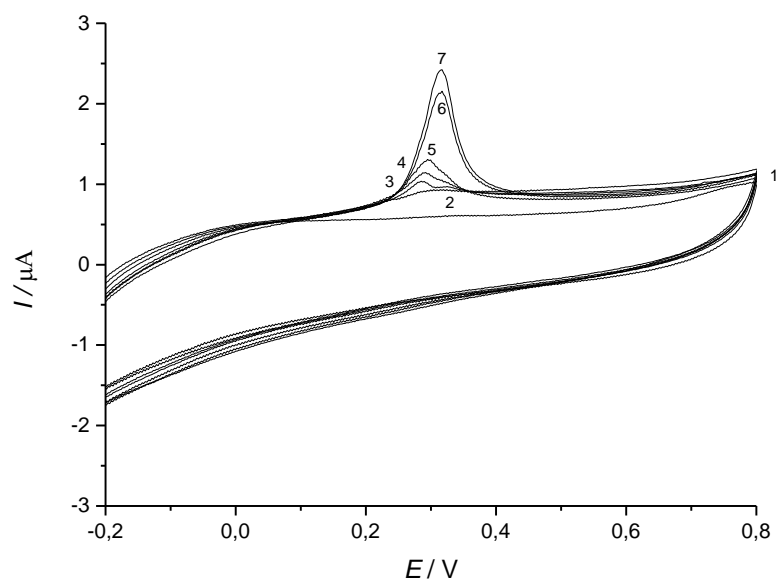
Slika 48. Ovisnost anodne vršne struje o pH vrijednosti medija. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni primjenom *Gauss*-ove funkcije. Umetak predstavlja prvu derivaciju prikazane krivulje.

4.3.1.2. Formulacija nanočestica taloženih fosfornom kiselinom

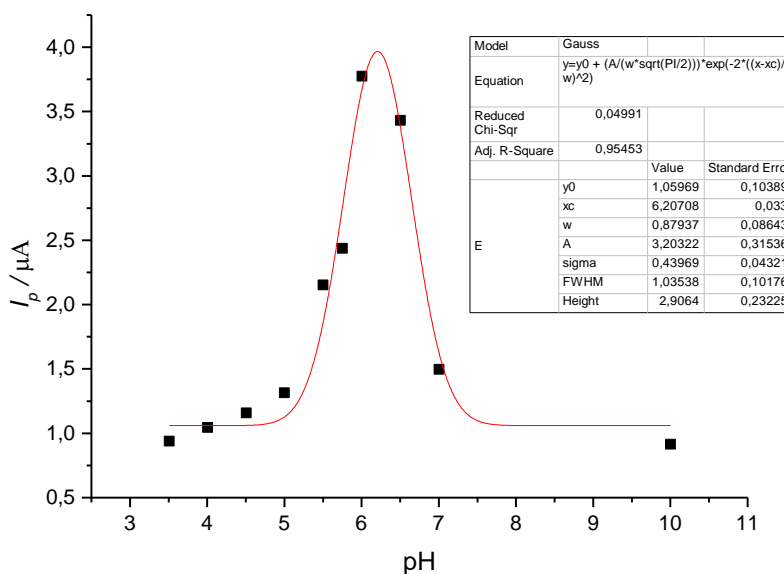
Ciklički voltamogrami prikazani na Slikama 49 i 50 snimljeni su u otopinama Britton – Robinsonovih pufera u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50 dodatkom 50 μL uzorka formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih fosfornom kiselinom koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$.



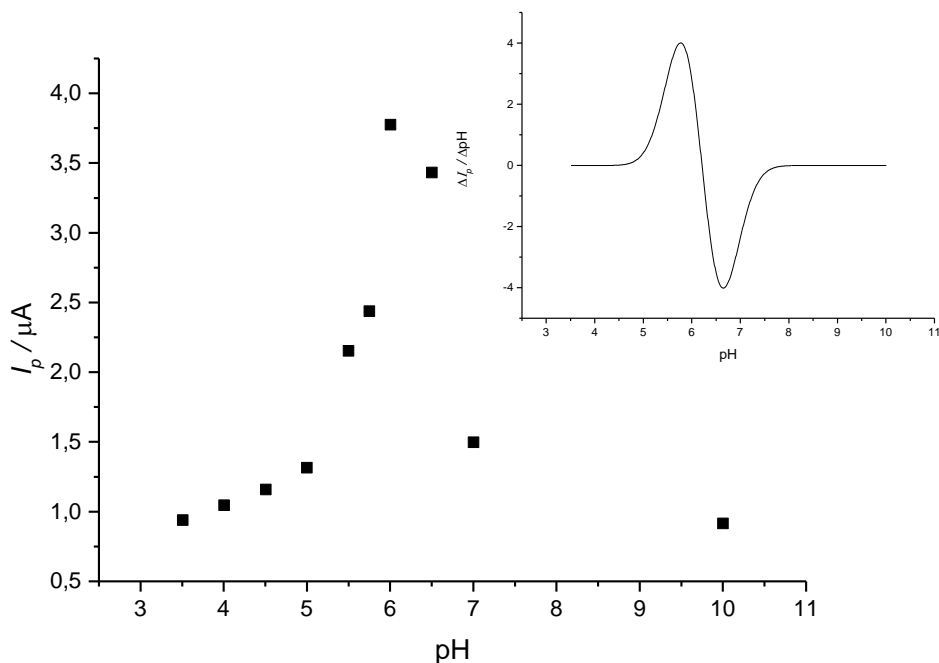
Slika 49. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL AgNP-PAA tinte u 10 mL BR pufera u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 6,00. Taloženo s $0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$. **1** – osnovni elektrolit; **5** – pH = 6,00; **4** – pH = 6,50; **3** – pH = 7,00; **2** – pH = 10,00.



Slika 50. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera raspona pH vrijednosti 5,50 – 3,50. Taloženo s 0,1 M H_3PO_4 . **1** – osnovni elektrolit pH=5,75; **7** – pH = 5,75; **6** – pH = 5,50; **5** – pH = 5,00; **4** – pH = 4,50; **3** – pH = 4,00; **2** – 3,50.



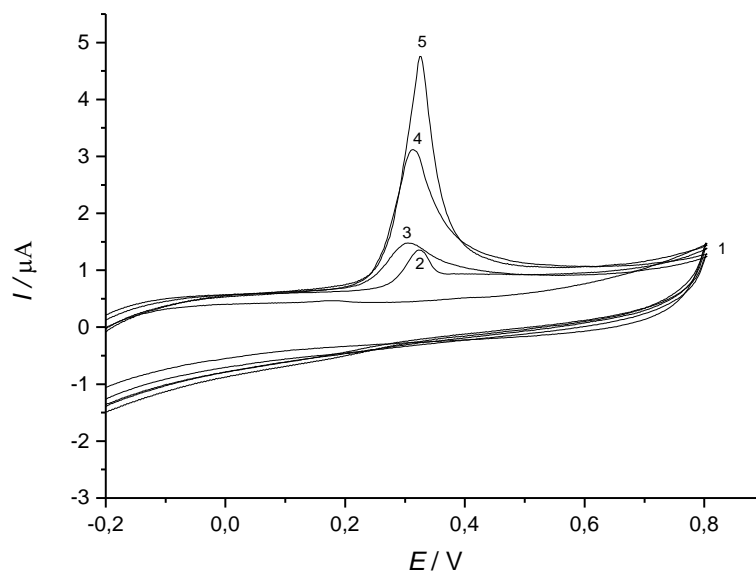
Slika 51. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne anodne struje o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s 0,1 M H_3PO_4 . Podaci obrađeni programom Origin uporabom *Gauss*-ove funkcije.



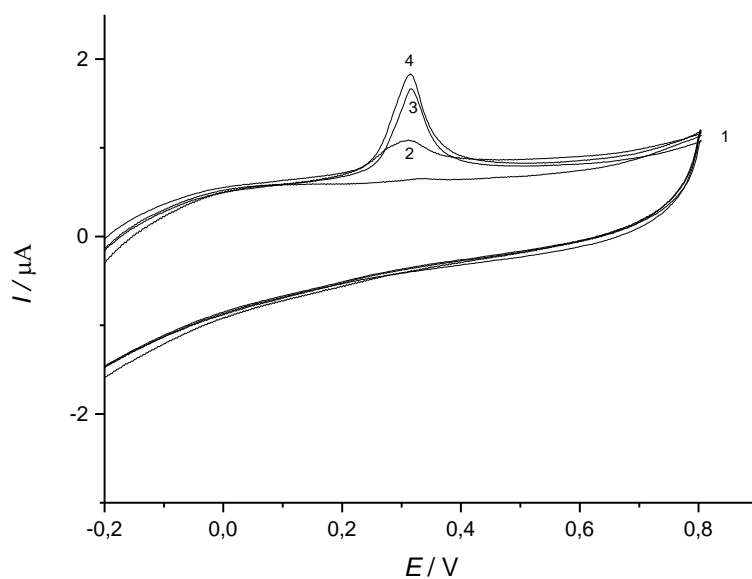
Slika 52. Ovisnost anodne vršne struje o pH vrijednosti medija. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni primjenom *Gauss*-ove funkcije. Umetak predstavlja prvu derivaciju prikazane krivulje.

4.3.1.3. Formulacija nanočestica taloženih sumpornm kiselinom

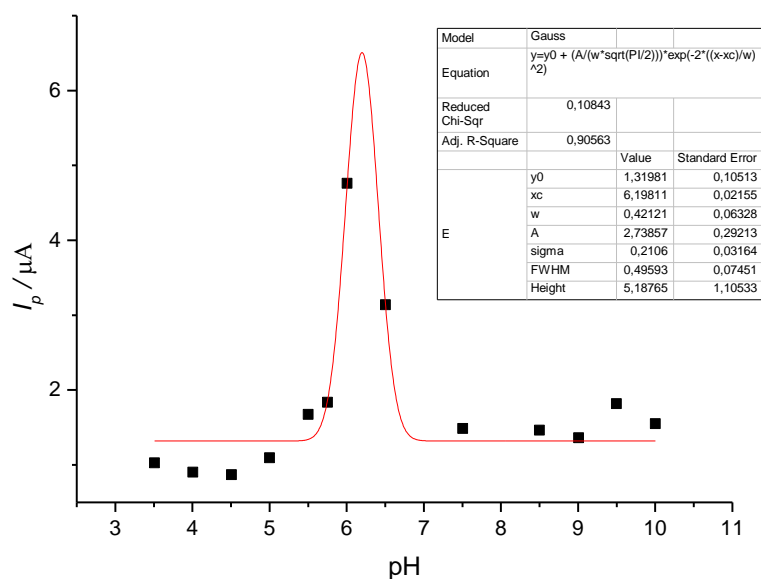
Ciklički voltamogrami prikazani na Slikama 53 i 54 snimljeni su u otopinama Britton – Robinsonovih pufera u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50 dodatkom 50 μL uzorka formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih sumpornom kiselinom koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$.



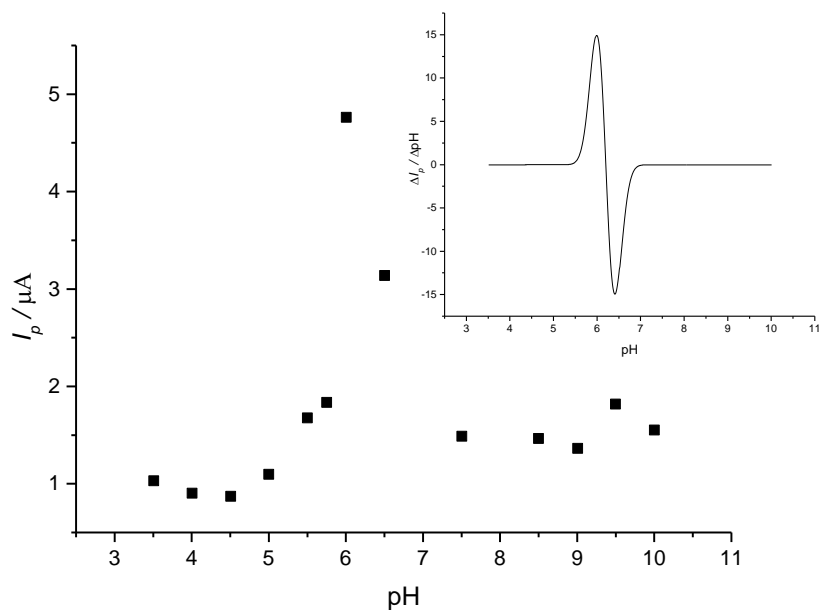
Slika 53. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL AgNP-PAA tinte u 10 mL BR pufera u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 6,00. Taloženo s 0,1 M H_2SO_4 . **1** – osnovni elektrolit; **5** – pH = 6,00; **4** – pH = 6,50; **3** – pH = 7,50; **2** – pH = 9,00.



Slika 54. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera raspona pH vrijednosti 5,75 – 3,50. Taloženo s 0,1 M H_2SO_4 . **1** – osnovni elektrolit pH= 5,75; **4** – pH = 5,75; **3** – pH = 5,50; **2** – pH = 5,00.



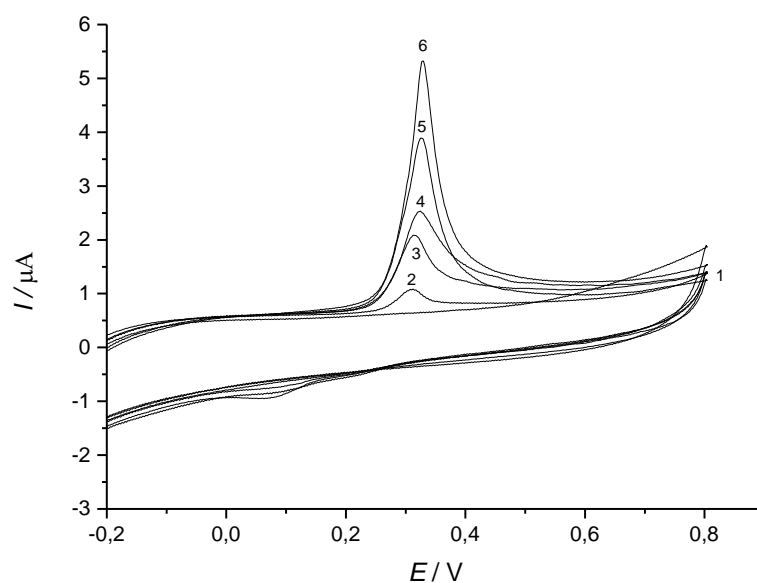
Slika 55. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne anodne struje o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Podaci obrađeni programom Origin uporabom *Gauss*-ove funkcije.



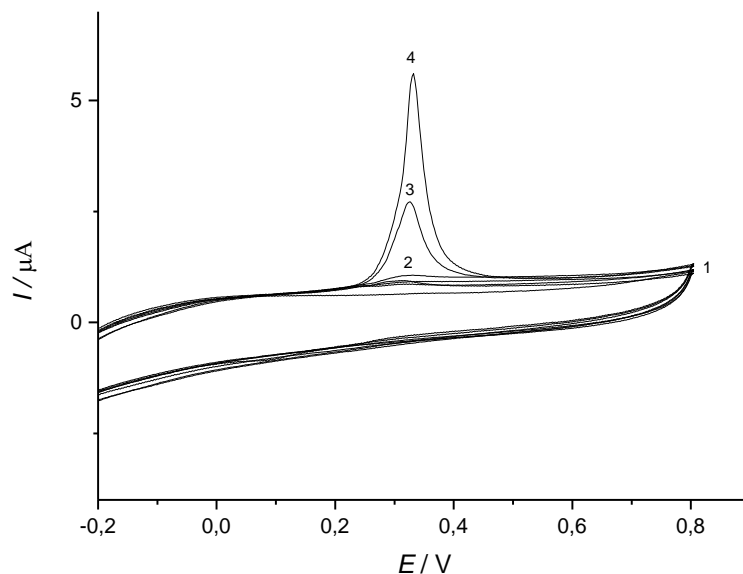
Slika 56. Ovisnost anodne vršne struje o pH vrijednosti medija. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni primjenom *Gauss*-ove funkcije. Umetak predstavlja prvu derivaciju prikazane krivulje.

4.3.1.4. Formulacija nanočestica taloženih oksalnom kiselinom

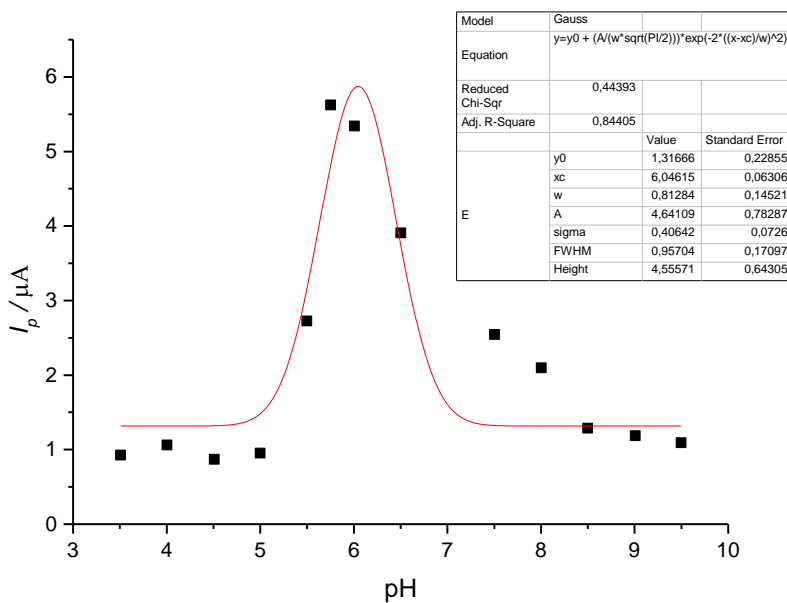
Ciklički voltamogrami prikazani na Slikama 57 i 58 snimljeni su u otopinama Britton – Robinsonovih pufera u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50 dodatkom 50 μL uzorka formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih oksalnom kiselinom koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$.



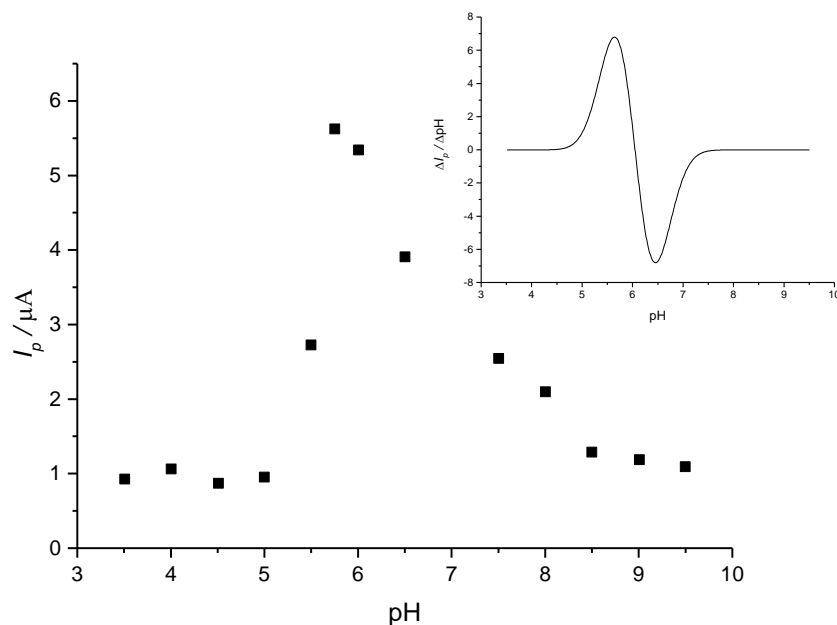
Slika 57. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL AgNP-PAA tinte u 10 mL BR pufera u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 6,00. Taloženo s $0,1 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. **1** – osnovni elektrolit; **6** – pH = 6,00; **5** – pH = 6,50; **4** – pH = 7,50; **3** – pH = 8,00; **2** – pH = 9,50.



Slika 58. Ciklički voltamogrami dobiveni dodatkom 50 μL vodljive tinte, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$, u 10 mL BR pufera raspona pH vrijednosti 5,75 – 3,50. Taloženo s 0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
1 – osnovni elektrolit pH = 5,75; **4** – pH = 5,75; **3** – pH = 5,50; **2** – pH = 4,50 - 3,50.



Slika 59. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne anodne struje o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s 0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Podaci obrađeni programom Origin uporabom *Gauss*-ove funkcije.



Slika 60. Ovisnost anodne vršne struje o pH vrijednosti medija. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni primjenom *Gauss*-ove funkcije. Umetak predstavlja prvu derivaciju prikazane krivulje.

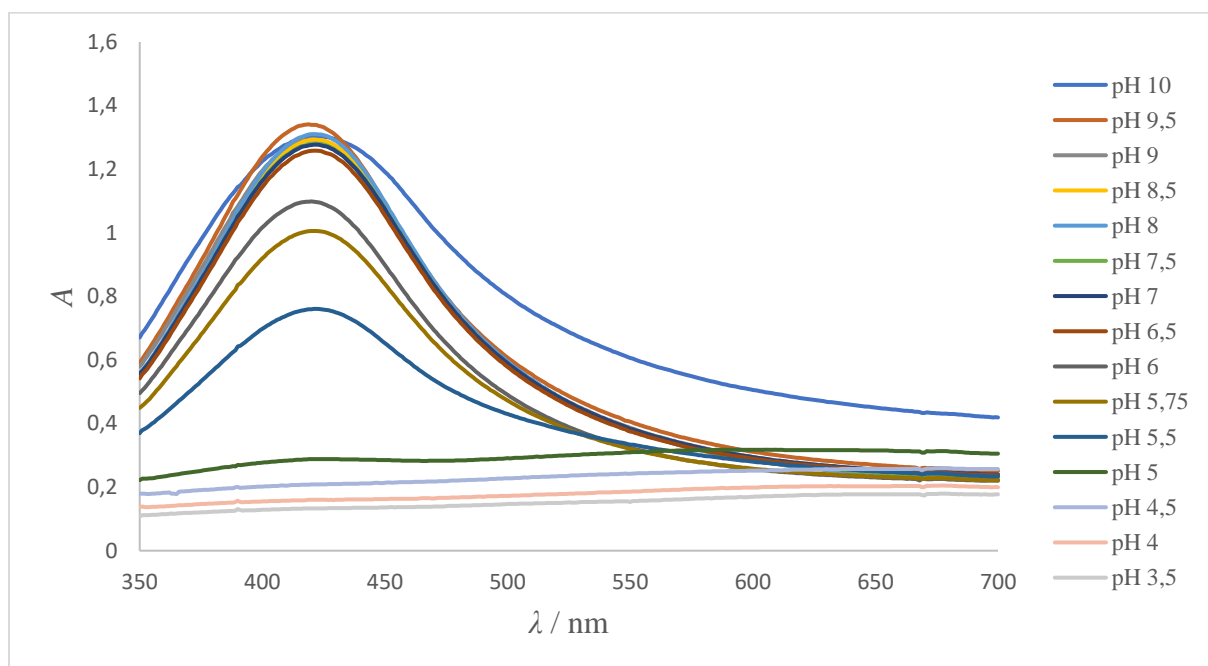
Isto kao i kod cikličkih voltamograma tinti na bazi nanočestica srebra taloženih 0,01 M perklorom, fosfornom, sumpornom i oksalnom kiselinom, na prethodno prikazanim cikličkim voltamogramima, Slika 45, 46, 49, 50, 53, 54, 57 i 58, također je vidljiv porast vrijednosti anodne struje promjenom pH vrijednosti iz lužnatog u blago kiselo područje. Kao i u prošlom slučaju, i kod ove sinteze razlog minimalnim strujnim odzivima u lužnatom mediju su navedene odbojne Coulombove sile. Maksimalni strujni odzivi za formulacije nanočestica taloženih 0,1 M perklorom, fosfornom i sumpornom kiselinom postižu se pri vrijednostima pH = 6,00, dok se samo u slučaju formulacija nanočestica taloženih 0,1 M oksalnom, postiže pri pH vrijednostima 5,75. Kako je već navedeno, razlog maksimalnog strujnog odziva pri tim vrijednostima je protoniranje poli(akrilne kiseline) na površini nanočestica srebra, tj. smanjenje njenog stupnja disocijacije. Daljnjom promjenom pH vrijednosti u jako kiselo područje, od vrijednosti 5,75 do 3,50, također dolazi do naglog pada vrijednosti maksimalne anodne struje na svim prikazanim cikličkim voltamogramima, što opet ukazuje na destabilizaciju suspenzija i pojavu taloženja nanočestica srebra za navedene formulacije tinti. Na Slikama 47, 51, 55 i 59 prikazane su ovisnosti maksimalnih vrijednosti anodnih strujnih odziva o pH vrijednosti. Kako je već prethodno rečeno, vrijednosti tih maksimalnih strujnih odziva ovise o koncentraciji

nanočestica srebra, količini adsorbirane poli(akrilne kiseline) i pH vrijednosti. Interpolacija dobivenih vrijednosti prikazana je *Gauss*-ovim krivuljama. Prvom derivacijom *Gauss*-ovih krivulja, dobivaju se krivulje prikazane na umetcima Slika 48, 52, 56 i 60. Minimumi tih krivulja, pri određenim pH vrijednostima odgovaraju pK_a vrijednosti poli(akrilne kiseline) i redom iznose: kod formulacije nanočestica taloženih perklornom kiselinom 6,29, fosfornom kiselinom 6,65, sumpornom kiselinom 6,41 i oksalnom kiselinom 6,45.

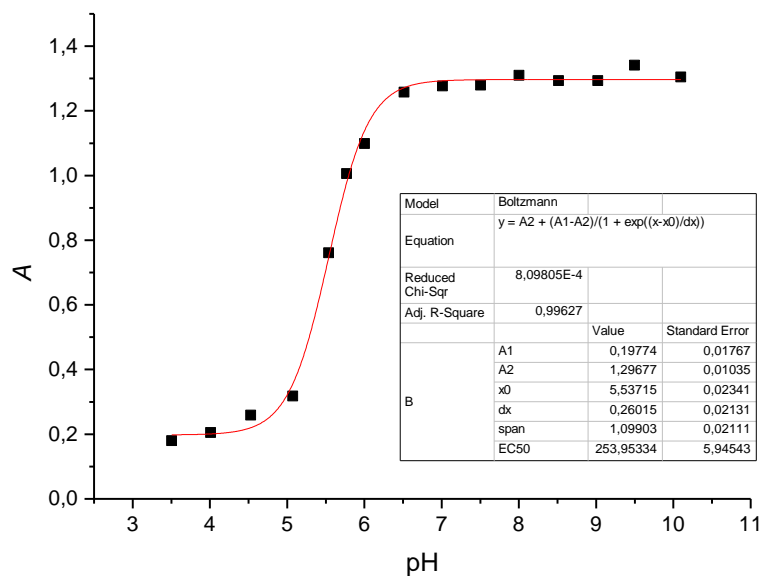
4.3.2. Spektrofotometrijska karakterizacija formulacije vodljive tinte

Spektrofotometrijska karakterizacija formulacije vodljive tinte provedena je UV-Vis spektrometrijom u području valnih duljina od 700 do 350 nm. Formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra, koje su dobivene taloženjem različitim kiselinama koncentracije 0,1 M, su razrijeđene 1000 puta u Britton – Robinsonovim puferima u rasponu pH vrijednosti od 10,00 do 3,50. Snimljeni spektri su priloženi u sljedećim poglavljima 4.3.2.1., 4.3.2.2., 4.3.2.3. i 4.3.2.4.

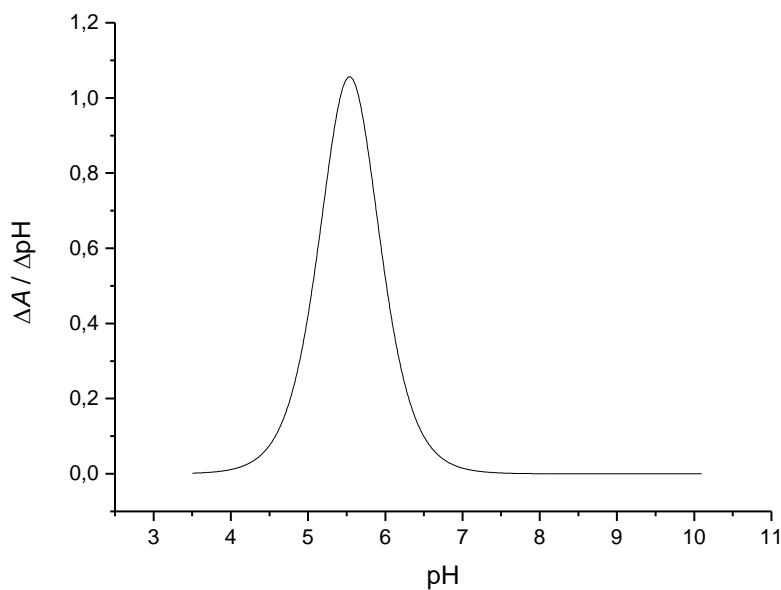
4.3.2.1. Formulacija nanočestica taloženih perklorom kiselinom



Slika 61. UV – Vis apsorpcijski spektri vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom), dobiveni taloženjem perklorom kiselinom koncentracije 0,1 mol/dm³, u Britton – Robinsonovim pufererima raspona pH vrijednosti od 10,00 do 3,50.

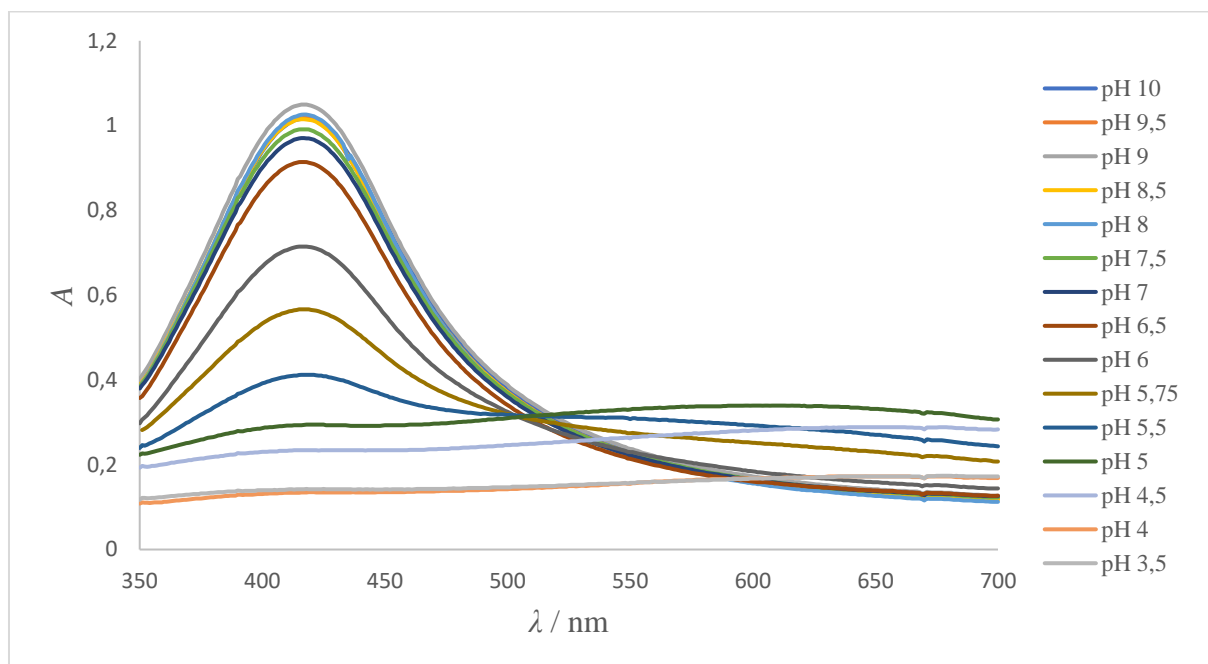


Slika 62. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s 0,1 M HClO_4 . Podaci obrađeni programom Origin primjenom funkcije *Boltzmann*-ove raspodjele.

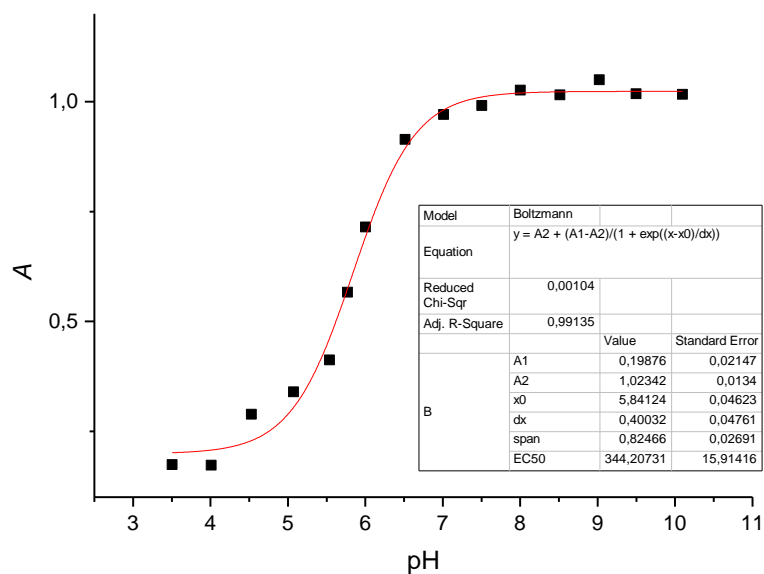


Slika 63. Grafički prikaz dobiven primjenom prve derivacije na krivulju koja prikazuje ovisnost maksimalne apsorbancije o pH za tinte na bazi nanočestica srebra taloženih perklornom kiselinom koncentracije 0,1 M. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove funkcije.

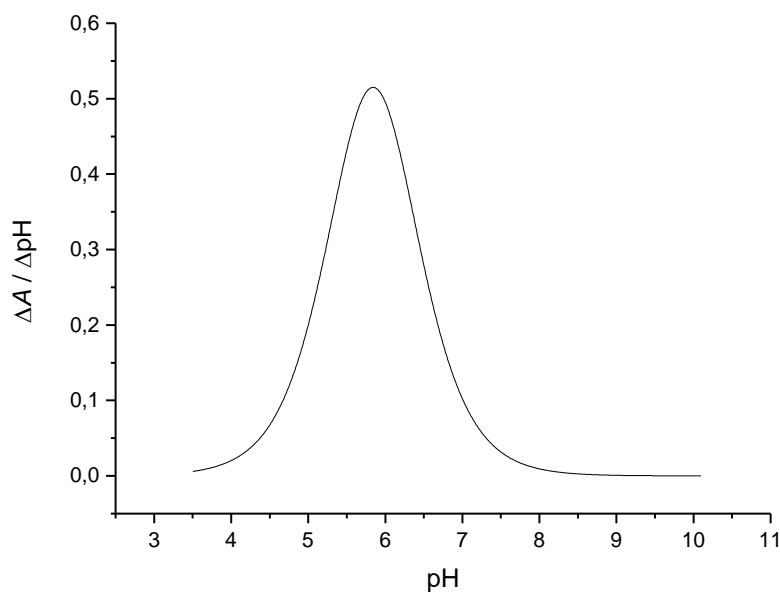
4.3.2.2. Formulacija nanočestica taloženih fosfornom kiselinom



Slika 64. UV – Vis apsorpcijski spektri vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom), dobiveni taloženjem fosfornom kiselinom koncentracije 0,1 mol/dm³, u Britton – Robinsonovim puferima raspona pH vrijednosti od 10,00 do 3,50.

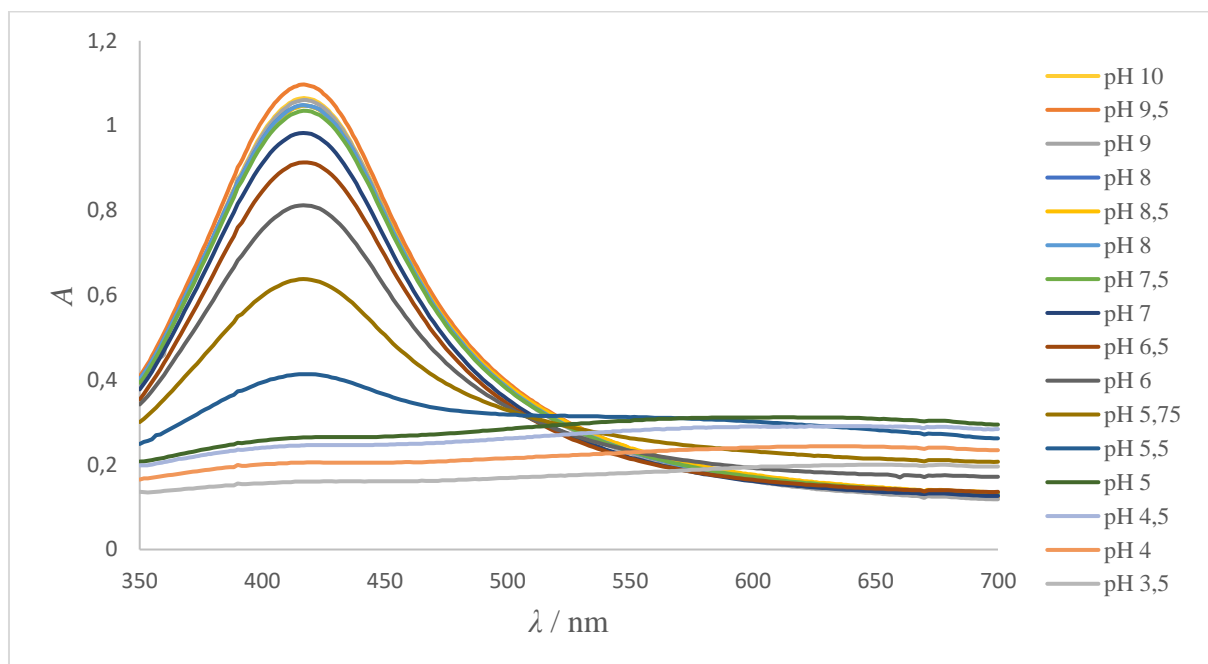


Slika 65. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s 0,1 M H_3PO_4 . Podaci obrađeni programom Origin primjenom funkcije *Boltzmann*-ove raspodjele.

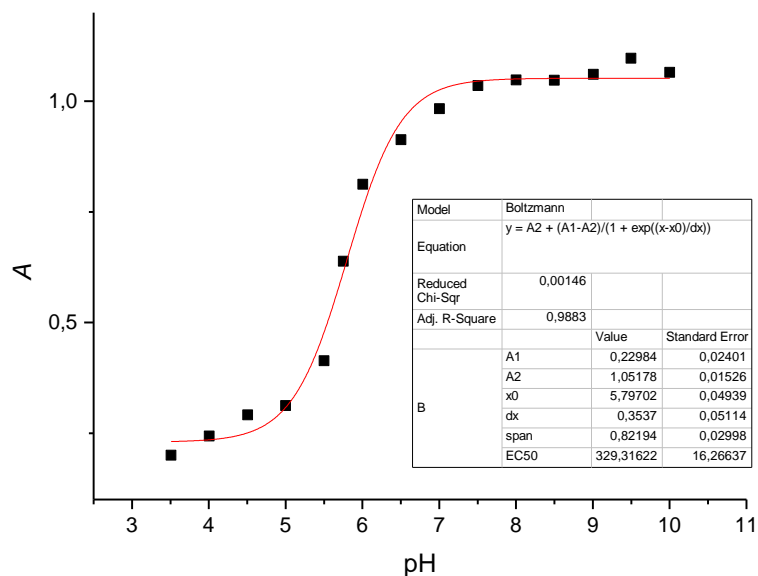


Slika 66. Grafički prikaz dobiven primjenom prve derivacije na krivulju koja prikazuje ovisnost maksimalne apsorbancije o pH za tinte na bazi nanočestica srebra taloženih fosfornom kiselinom koncentracije 0,1 M. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove funkcije.

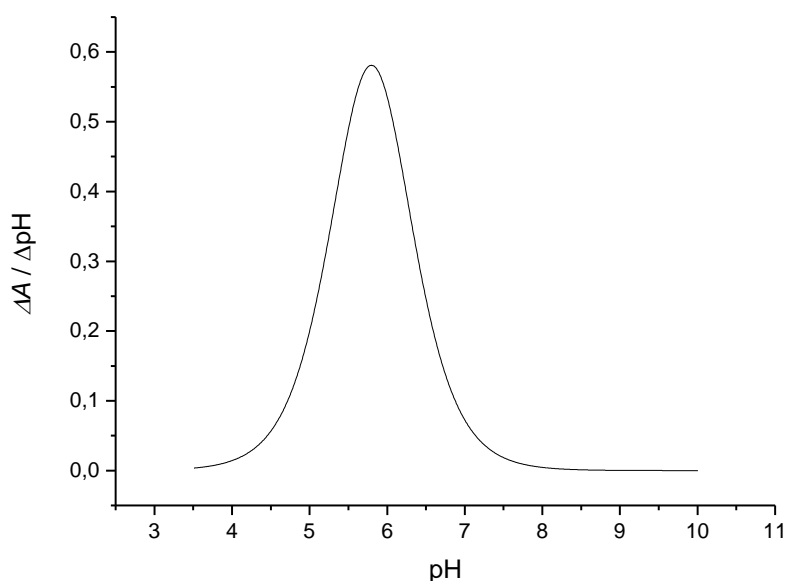
4.3.2.3. Formulacija nanočestica taloženih sumpornom kiselinom



Slika 67. UV – Vis apsorpcijski spektri vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom), dobiveni taloženjem sumpornom kiselinom koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$, u Britton – Robinsonovim puferima raspona pH vrijednosti od 10,00 do 3,50.

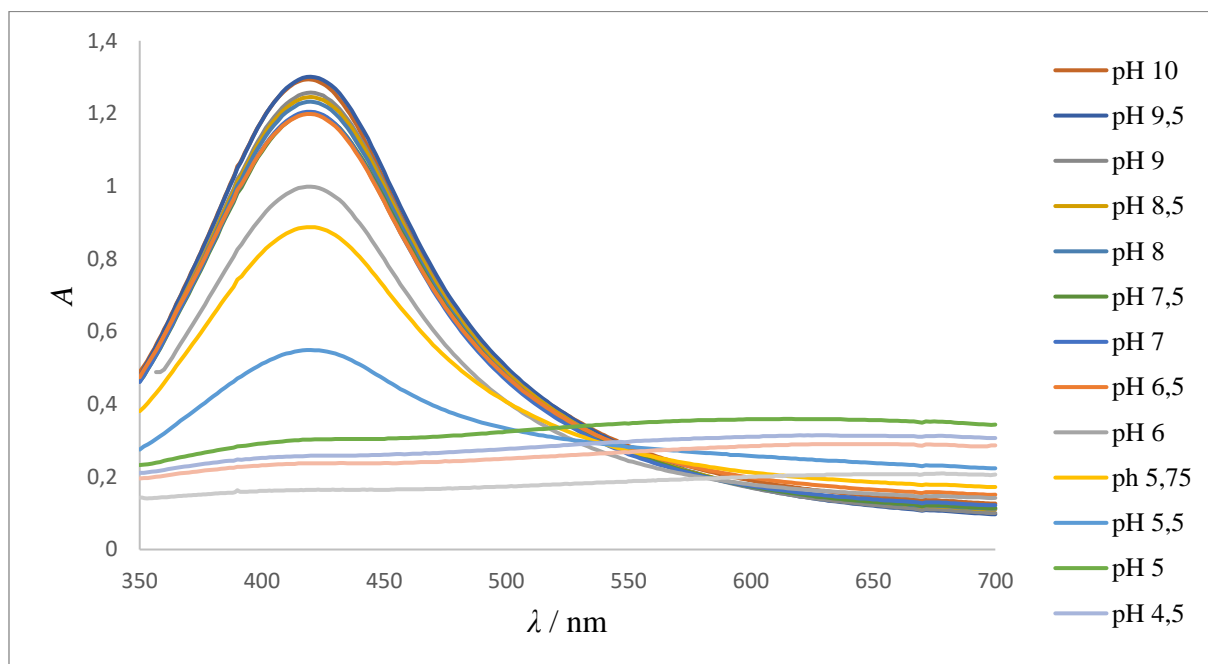


Slika 68. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Podaci obrađeni programom Origin primjenom funkcije *Boltzmann*-ove raspodjele.

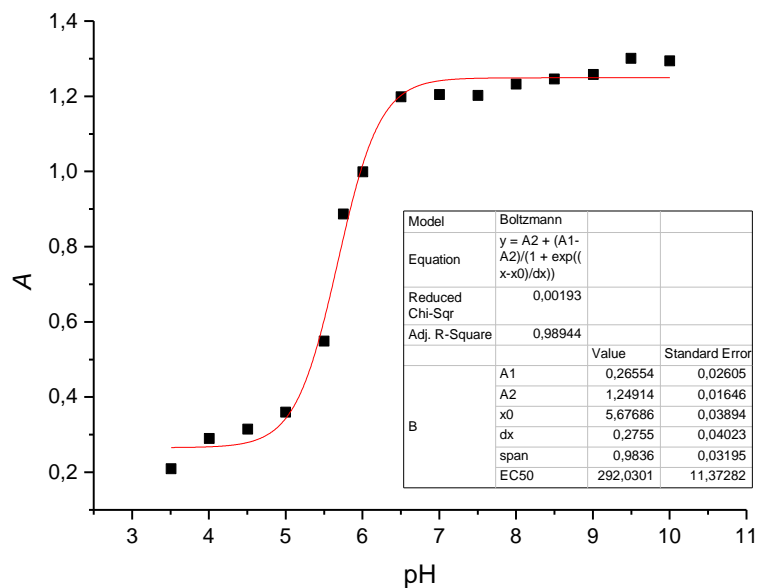


Slika 69. Grafički prikaz dobiven primjenom prve derivacije na krivulju koja prikazuje ovisnost maksimalne apsorbancije o pH za tinte na bazi nanočestica srebra taloženih sumpornom kiselinom koncentracije $0,1 \text{ M}$. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove funkcije.

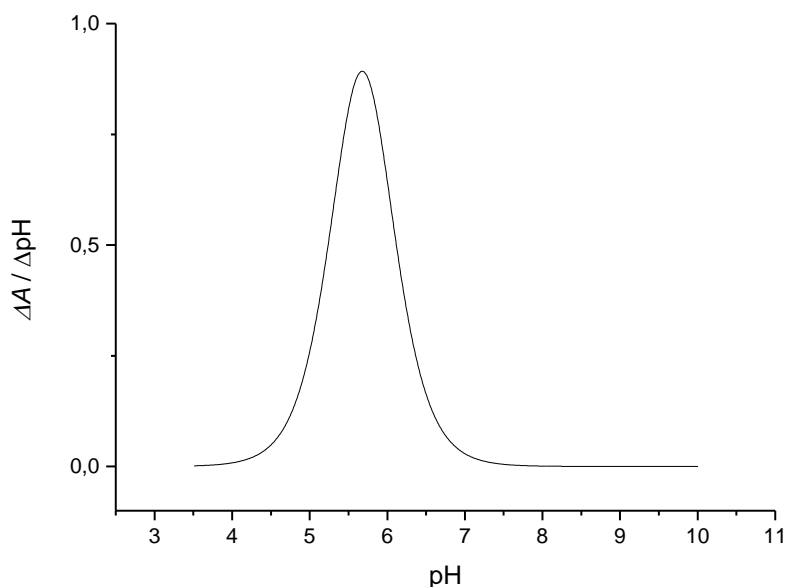
4.3.2.4. Formulacija nanočestica taloženih oksalnom kiselinom



Slika 70. UV – Vis apsorpcijski spektri vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom), dobiveni taloženjem oksalnom kiselinom koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$, u Britton – Robinsonovim puferima raspona pH vrijednosti od 10,00 do 3,50.



Slika 71. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti medija za uzorak tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih s PAA, $w(\text{AgNP-PAA}) = 3,62\%$. Nanočestice dobivene taloženjem s $0,1 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Podaci obrađeni programom Origin primjenom funkcije *Boltzmann*-ove raspodjele.

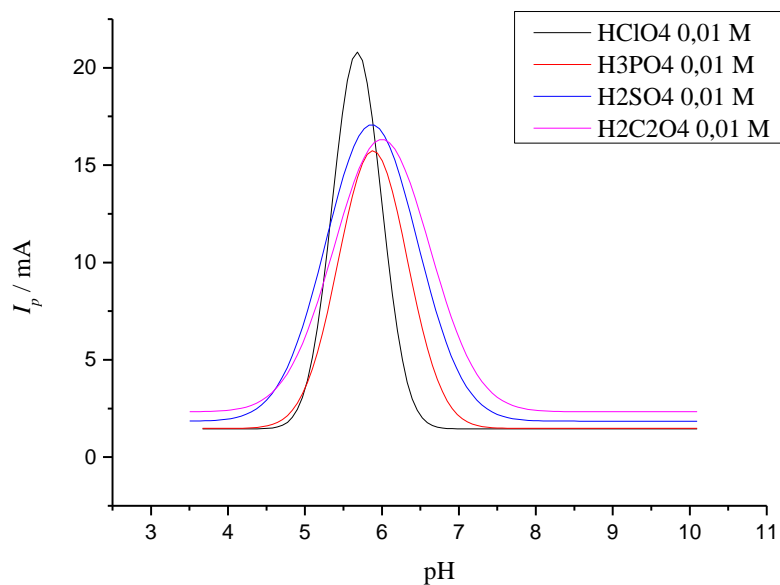


Slika 72. Grafički prikaz dobiven primjenom prve derivacije na krivulju koja prikazuje ovisnost maksimalne apsorbancije o pH za tinte na bazi nanočestica srebra taloženih oksalnom kiselinom koncentracije $0,1 \text{ M}$. Eksperimentalni podaci interpolirani i obrađeni programom Origin primjenom *Boltzmann*-ove funkcije.

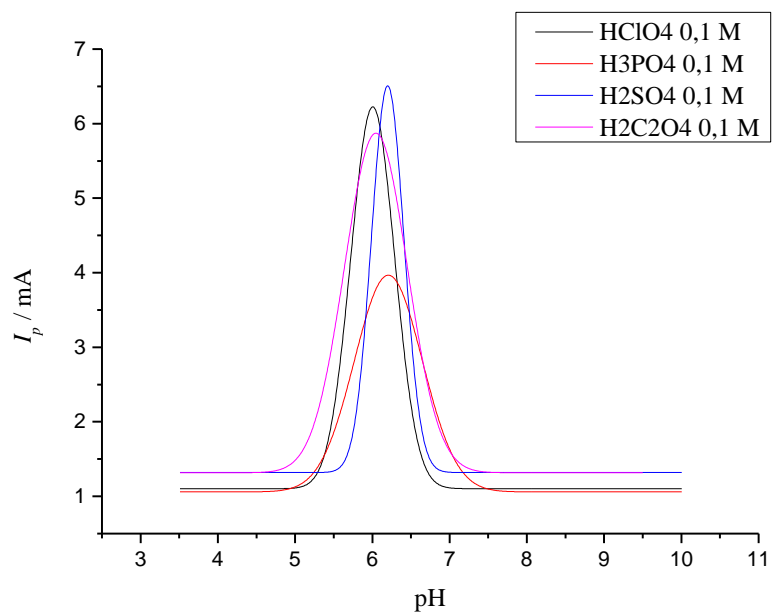
Na Slikama 61, 64, 67 i 70 prikazani su dobiveni UV-Vis spektri formulacija nanočestica taloženih različitim 0,1 M kiselinama. Iz svih dobivenih spektra, moguće je uočiti da dolazi do smanjenja apsorbanije promjenom pH vrijednosti od lužnatog područja prema kiselom području (od pH 10,00 do pH 3,50). Kako je već rečeno u prethodnom poglavlju, razlog tome je smanjenje disocijacije poli(akrilne kiseline) u kiselom mediju, tj. dolazi do njenog protoniranja, zatim aglomeracije i taloženja nanočestica srebra, što ima za rezultat sve manje čestica u BR puferu što smanjuje apsorbaniju. Nadalje iz dobivenih spektra vidljivo je da je su vrijednosti maksimuma apsorbanije u rasponu od približno 420 - 425 nm, što odgovara veličini nanočestica o 50 – 63 nm, i ukazuje da je došlo do nastanka većih nanočestica nego u prošloj sintezi, vjerojatno radi većeg uklanjanja adsorbirane poli(akrilne kiseline) sa površine nanočestica uslijed koncentriranijih kiselina [8]. Iz dobivenih spektra svake formulacije, uzete su vrijednosti maksimalnih apsorbanija u ovisnosti o pH vrijednostima i prikazane na Slikama 62, 65, 68 i 71. Dobivene krivulje su zatim obrađene u programu *Origin* primjenom *Boltzmann*-ove raspodjele a njihova prva derivacija prikazana je na Slikama 63, 66, 69 i 72. Maksimumi prvih derivacija odgovaraju pK vrijednostim poli(akrilne kiseline) i redom slijede: kod formulacije nanočestica taloženih perklornom kiselinom 5,53, fosfornom kiselinom 5,83, sumpornom kiselinom 5,80 i oksalnom kiselinom 5,67.

4.4. Utjecaj koncentracije i vrste kiseline na formulacije nanočestica srebra

4.4.1. Ciklička voltametrija



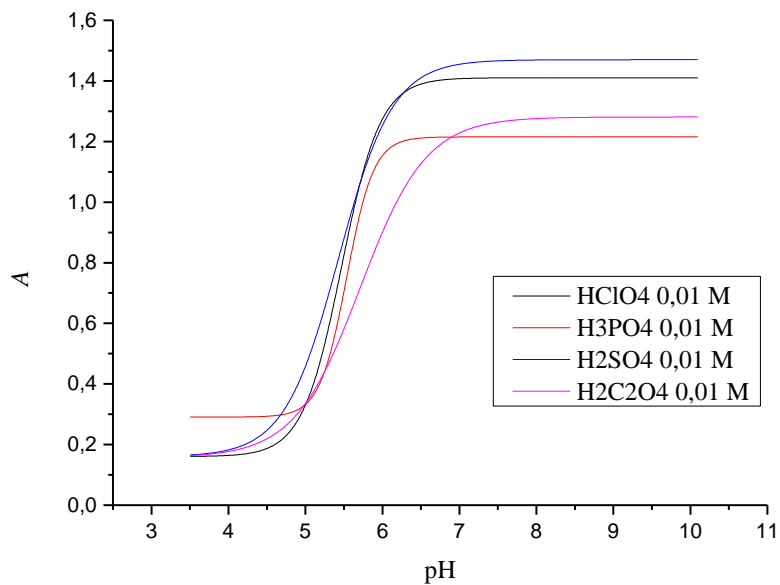
Slika 73. Grafički prikaz maksimalne anodne struje dobiven interpolacijom podataka koristeći program *Origin*, za različite kiseline koncentracija 0,01 M.



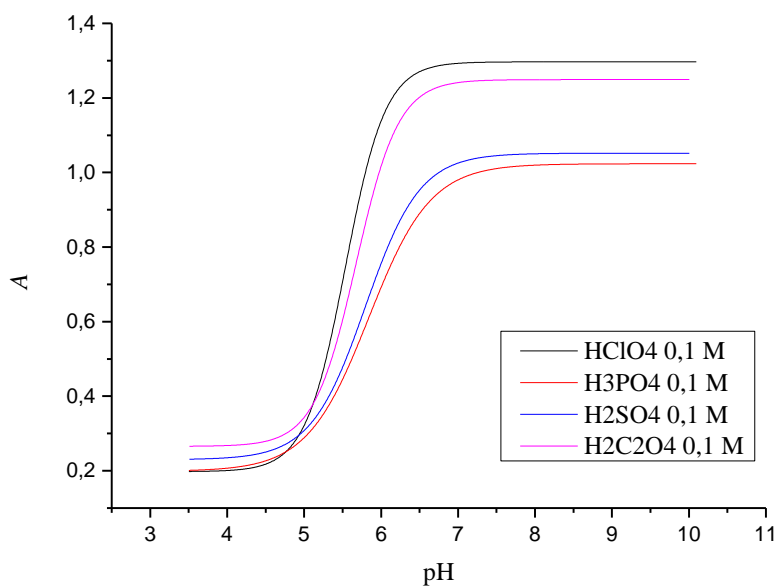
Slika 74. Grafički prikaz maksimalne anodne struje dobiven interpolacijom podataka koristeći program *Origin*, za različite kiseline koncentracija 0,1 M.

Iz dobivenih krivulja prikazanih na Slikama 73 i 74 moguće je uočiti da je došlo do značajnog pada vrijednosti maksimalne anodne struje kod formulacija nanočestica koje su taložene 0,1 M kiselinama u odnosu na formulacije nanočestica dobivene taloženjem 0,01 M kiselina. Na Slici 73, vrijednosti maksimalnih anodnih struja za formulacije taložene 0,01 M sumpornom, oksalnom i fosfornom su podjednake. Najveće vrijednosti strujnih odziva dobivaju se 0,01 M perklornom kiselinom, što ukazuje da se taloženjem nanočestica srebra perklornom kiselom dobiva najveća koncentracija stabilnih nanočestica u otopini i najstabilnija suspenzija. Kod taloženja 0,1 M kiselinama (Slika 74), dobivaju se podjednaki odzivi maksimalnih anodnih struja, osim za fosfornu kiselinu koja daje značajno manje vrijednosti.

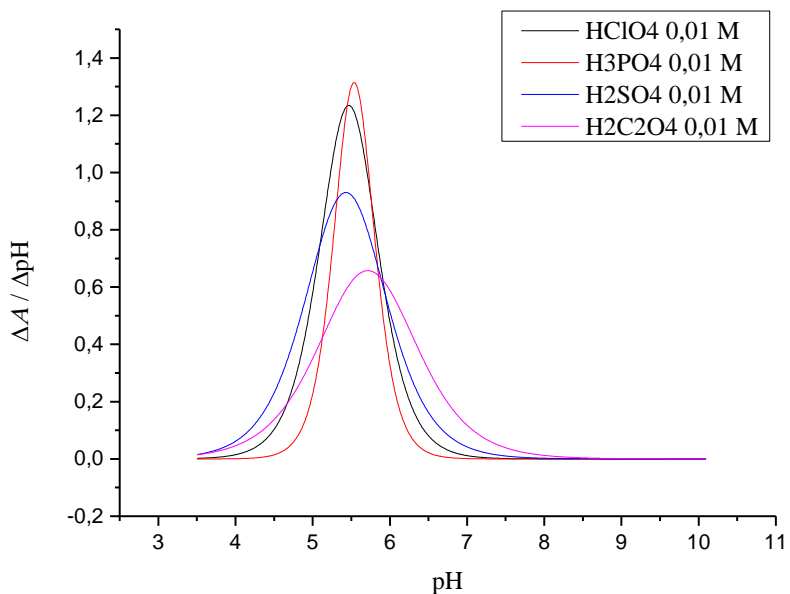
4.4.2. UV – Vis spektroskopija



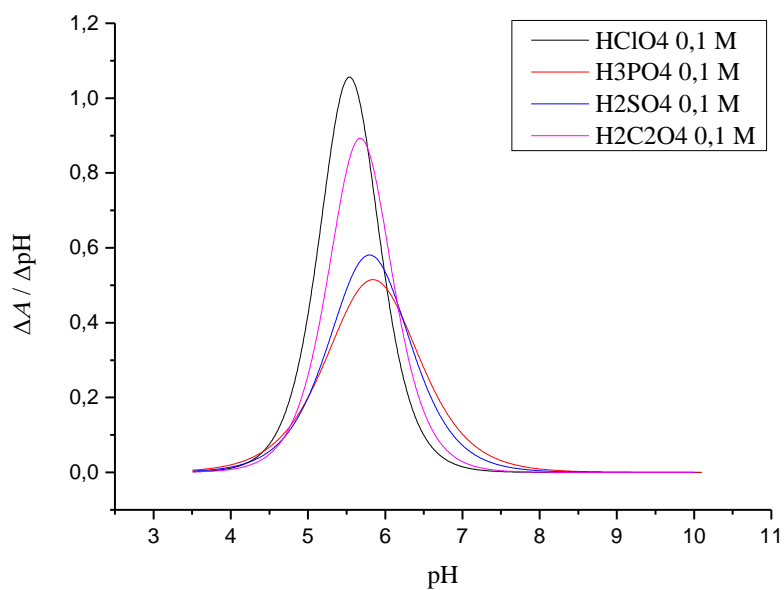
Slika 75. Grafički prikaz maksimalne apsorbancije dobiven interpolacijom podataka koristeći program *Origin*, za različite kiseline koncentracije 0,01 M.



Slika 76. Grafički prikaz maksimalne apsorbancije dobiven interpolacijom podataka koristeći program *Origin*, za različite kiseline koncentracije 0,1 M.



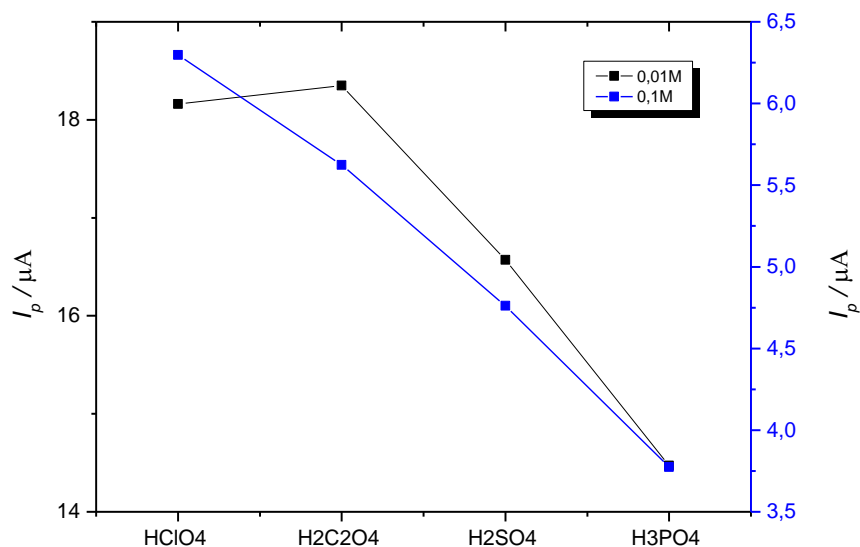
Slika 77. Grafički prikaz prve derivacije ovisnost maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti za nanočestice taložene različitim kiselinama koncentracija 0,01 M.



Slika 78. Grafički prikaz prve derivacije ovisnost maksimalne apsorbancije o pH vrijednosti za nanočestice taložene različitim kiselinama koncentracija 0,1 M.

Na Slikama 75 i 76 su prikazane vrijednosti maksimalne apsorbancije kao funkcija pH vrijednosti za taloženja nanočestica provedenih 0,01 i 0,1 M kiselinama. Iz Slike 75 vidljivo je da se najveće vrijednosti apsorbancije dobivaju taloženjem u 0,01 M perklornoj i sumpornoj kiselini, dok se najmanje vrijednosti apsorbancije dobivaju taloženjem u 0,01 M fosfornoj i oksalnoj kiselini. Dobiveni podaci se dobro slažu sa vrijednostima dobivenim cikličkom voltametrijom prikazanim na Slici 73. Slika 76 pokazuje drugačije vrijednosti za taloženja provedenim u 0,1 M kiselinama. Najveće vrijednosti apsorbancije dobivaju se za 0,1 M perklornu i oksalnu kiselinu, dok su najmanje vrijednosti za 0,1 M sumpornu i fosfornu kiselinu. Ove vrijednosti nisu u slaganju sa podacima dobivenim cikličkom voltametrijom. Na Slikama 77 i 78 prikazane su prve derivacije krivulje ovisnosti maksimalne apsorbancije o pH vrijednostima za taloženja nanočestica različitim kiselinama koncentracija 0,01 i 0,1 M . Slika 77 prikazuje da se taloženjem u fosfornoj, sumpornoj i perklornoj kiseline dobivaju približno iste pK_a vrijednosti, dok se jedino oksalnom kiselinom dobivaju neznatno veće vrijednosti. Na Slici 78 vidljivo je da se taloženjem u 0,1 M perklornoj i oksalnoj kiselini dobivaju približno niže vrijednosti pK_a poliakrilne kiselina, a 0,1 M sumpornom i fosfornom neznatno veće. Dobivene vrijednosti na Slici 78 su u dobrom slaganju sa podacima dobivenim cikličkom voltametrijom.

4.5. Maksimalni strujni odzivi za različite kiseline različitih koncentracija



Slika 79. Prikaz maksimalnih strujnih odziva za vodljive tinte na bazi nanočestica srebra taloženih kiselinama koncentracija 0,01 i 0,1 M.

Na Slici 79 su prikazane vrijednosti maksimalnih strujnih odziva tinti pripremljenih nanočestica srebra koje su taložene kiselinama koncentracija 0,01 i 0,1 M. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da najveću vrijednost strujnog odziva imaju formulacije vodljive tinte taložene perklorom kiselinom koncentracije 0,1 mol/dm³ i oksalnom kiselinom koncentracije 0,01 mol/dm³. Dok najniže vrijednosti maksimalnog strujnog odziva imaju tinte pripremljene od nanočestica srebra taloženih 0,1 i 0,01 M fosfornom kiselinom. Iz navedenog prikaza vidljivo je da upotreba različitih anorganskih kiselina za precipitaciju nanočestica srebra ima značajan utjecaj na stabilizaciju suspenzije. Destabilizacija formulacije tinte na bazi nanočestica srebra je najvjerojatnije rezultat uvođenja sredstva za precipitaciju u reakcijsku smjesu, čime dolazi do uklanjanja adsorbirane poli(akrilne kiseline) sa površine nanočestica srebra [45].

5. ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je dobivanje nanočestica srebra u dvije sinteze. Nanočestice su reducirane hidarzin hidratom i stabilizirane poli(akrilnom kiselinom). U prvoj sintezi su taložene perklorom, fosfornom, sumpornom i oksalnom kiselinom koncentracija 0,01 M, a u drugoj sintezi istim kiselinama koncentracija 0,1 M. pK_a vrijednosti adsorbirane PAA su određene metodom cikličke voltometrije i UV-Vis spektroskopije. Metodom cikličke voltometrije u prvoj sintezi dobivene su sljedeće vrijednosti pK_a : 0,01 M perklorom kiselinom $pK = 6,00$, 0,01 M fosfornom kiselinom $pK = 6,33$, 0,01 M sumpornom kiselinom $pK = 6,43$ i 0,01 M oksalnom kiselinom $pK = 6,63$. U drugu sintezu su primjenom iste metode dobivene sljedeće vrijednosti pK_a : 0,1 M perklorom kiselinom 6,29, 0,1 M fosfornom kiselinom 6,65, 0,1 M sumpornom kiselinom 6,41 i 0,1 M oksalnom kiselinom 6,45. Dobivene vrijednosti se približno slažu sa teorijskom vrijednosti pK_a poli(akrilne kiseline) koja iznosi 6.40. pK_a vrijednosti dobivene UV-Vis spektroskopijom iznose za prvu sintezu: 0,01 M perklorom kiselinom 5,48, 0,01 M fosfornom kiselinom 5,53, 0,01 M sumpornom kiselinom 5,43 i 0,01 M oksalnom kiselinom 5,72. Istom metodom za drugu sintezu pK_a vrijednosti iznose: 0,1 M perklorom kiselinom 5,53, 0,1 M fosfornom kiselinom 5,83, 0,1 M sumpornom kiselinom 5,80 i 0,1 M oksalnom kiselinom 5,67. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je metoda cikličke voltometrije preciznija za određivanje pK_a vrijednosti poli(akrilne kiseline) i da nije došlo do značajnije promjene njene vrijednosti taloženjem jakih anorganskih kiselina. Nadalje, povećavanjem koncentracije kiselina sa 0,01 M na 0,1 M dolazi do značajnog smanjenja maksimalnih anodnih strujnih odziva u cikličkoj voltometriji, zbog djelomičnog uklanjanja PAA adsorbirane na površini čestica. Aglomeracijom čestica smanjuje se brojeva koncentracija što rezultira manjim strujnim odzivima. Iz spektra dobivenih UV-Vis spektroskopijom moguće je zaključiti da čestice imaju usku raspodjelu veličina, te da se njihove veličine u prvoj sintezi kreću oko 30 – 50 nm, a u drugoj od 50 – 63 nm. Uzrok tome je već spomenuti utjecaj povećanja koncentracije kiselina na adsorbiranu poli(akrilnu kiselinu) na površini nanočestica.

6. LITERATURA

1. Kurajica, S., Blagojević Lučić, S. Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
2. Pokropivny, V., Lohmus, R., Hussainova, I., Pokropivny, A., Vlassov, S. Introduction to nanomaterials and nanotechnology, Tartu University Press, Tartu, 2007.
3. Lee, J., Yang, J., Kwon, S. G., Hyeon, T. Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 1-16.
4. Poole Jr., C. P., Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003.
5. Ramanathan, S., Gopinath, S. C. B. Potentials in synthesizing nanostructured silver particles. *Microsyst. Technol.* 23 (2017) 1-13.
6. Reverberi, A. P., Kuznetsov, N. T., Meshalkin, V. P., Salerno, M., Fabiano, B. Systematical Analysis of Chemical Methods in Metal Nanoparticles Synthesis. *Theor. Found. Chem. Eng.* 50 (2016) 59-66.
7. Patil, A., Mishra, V., Thakur, S., Riyaz, B., Kaur, A., Khursheed, R., Patil, K., Sathe, B. Nanotechnology Derived Nanotools in Biomedical Perspectives: An Update. *Curr. Nanosci.* 15 (2019) 137-146.
8. Mukherji, S., Bharti, S., Shukla, G., Mukherji, S. Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles. *Phys. Sci. Rev.* 4 (2018) 1–73.
9. Abbaszadegan, A., Ghahramani, Y., Gholami, A., Hemmateenejad, B., Dorostkar, S., Nabavizadeh, M., Shargi, H. The Effect of Charge at the Surface of Silver Nanoparticles on Antimicrobial Activity against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria: A Preliminary Study. *J. Nanomater.* 2015 (2014) 1–8.

10. Xia, Y., Sun, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* 298 (2002) 2176-2179.
11. Morsy, S. M. I. Role of Surfactants in Nanotechnology and Their Applications. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 3 (2014) 237-260.
12. Pomogailo, A. D., Dzhardimalieva, G. I. *Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways*, Springer, Dordrecht, 2014.
13. Gubala, V., Johnston, L. J., Liu, Z., Krug, H., Moore, C. J., Ober, C. K., Schwenk, M., Vert, M. Engineered nanomaterials and human health: Part 1. Preparation, functionalization and characterization (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 90 (2018) 1283–1324.
14. Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Wang, X., Ding, S. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 449–453.
15. De Matteis, V., Cascione, M., Toma, C. C., Leporatti, S. Silver Nanoparticles: Synthetic Routes, In Vitro Toxicity and Theranostic Applications for Cancer Disease. *Nanomaterials* 8 (2018) 1-23.
16. Zhang, Z., Shen, W., Xue, J., Liu, Y., Liu, Y., Yan, P., Liu, J., Tang, J. Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 1-18.
17. Ravindran, A., Chandran, P., Sudheer Khan, S. Biofunctionalized silver nanoparticles: Advances and prospects. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105 (2013) 342-252.
18. Prabhu, S., Poulouse, E. K. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical application, and toxicity effects. *International Nano Letters* 2 (2012) 1-10.

19. Bouwens, T., Cho, W. J. Clariant's Nano Silver Conductive Inks for Printed Electronics Enjoy Drupa Premiere,
<<https://www.clariant.com/en/Corporate/News/2016/05/Clariant-to-premiere-nano-silver-conductive-inks-for-printed-electronics-at-drupa>>. Pristupljeno 10. lipnja 2019.
20. Thanh, N. T. K., Maclean, N., Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* 114 (2014) 7610–7630.
21. Mullin, J. W. *Crystallization*, 4. izd., Butterworth-Heinmann, Oxford, 2001.
22. Milardović, S., Ivanišević, I., Rogina, A., Kassal, P. Synthesis and Electrochemical Characterization of AgNP Ink Suitable for Inkjet Printing. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 11136-11149.
23. Kamyshny, A., Steinke, J., Magdassi, S. Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics. *Open Appl. Phys. J.* 4 (2011) 19-36.
24. Evanoff Jr., D. D., Chumanov, G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *Chem. Phys. Chem.* 6 (2005) 1221-1231.
25. Fratoddi, I. Hydrophobic and Hydrophilic Au and Ag Nanoparticles. Breakthroughs and Perspectives. *Nanomaterials* 8 (2017) 1-11.
26. Anonymous 1, Polielektroliti u otopini, kompleksiranje polielektrolita, <https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/polielektroliti_u_otopini_i_na_povrsini%5B1%5D.pdf>. Pristupljeno 10. lipnja 2019.
27. Đonlagić, A. Polielektroliti: Svojstva i primjena, završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu (2018).
28. Fitch, R. M. *Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction*, Academic Press, Cambridge, Massachusetts (2014).

29. Cosgrove, T. Colloid Science - Principles, Methods and Applications, Blackwell Publishing, Bristol, England (2005).
30. Katchalsky, A. Polyelectrolytes. *Mol. Med.* 3 (1997) 327-373.
31. Swift, T., Swanson, L., Geoghegan, M., Rimmer, S. The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass. *Soft Matter* 12 (2016) 2542-2549.
32. Ritthidej, G. C. Nasal Delivery of Peptides and Proteins with Chitosan and Related Mucoadhesive Polymers, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2011).
33. Pomogailo, A. D., Dzhardimalieva, G. I., Kestelman, V. N. Macromolecular Metal Carboxylates and Their Nanocomposites, Springer, Berlin, Germany (2010).
34. Anonymous 2: Polyacrylic Acid, <http://www.idc-online.com/technical_references/pdfs/chemical_engineering/Polyacrylic_Acid.pdf>. Pristupljeno 15. lipnja 2019.
35. Anonymous 3: Poly(acrylic acid), <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/323667?lang=en®ion=HR>>. Pristupljeno 15. lipnja 2019.
36. Scholz, F. *Electroanalytical Methods*, 2. izd., Springer, Berlin, Germany (2010).
37. Weitner, T. Kiselo-bazna i elektrokemijska svojstva meso(ortho- i meta-N-alkilpiridil) manganoporifirina, doktorski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu (2010).
38. Metikoš-Huković, M. *Elektrokemija*, interni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2000).

39. Božurić, M. Priprava elektrokemijskog superkondenzatora temeljenog na električnom dvosloju i određivanje njegovih svojstava, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2015).
40. Husak, A. Sinteza i karakterizacija nanokompozita polipirol/cinkov oksid, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2016).
41. Topolnik, S. Optimiranje uvjeta fotokatalitičke razgradnje azo bojila uz poli(3,4-etilendioksifen)/TiO₂ fotokatalizator i simulirano sunčevo zračenje, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2016).
42. Akhter, M., Shah Alam, M. Ultra-violet spectroscopy, <<https://www.slideshare.net/mariomS7/uvvis-spectroscopy>>. Pristupljeno 10. lipnja 2019.
43. Gazivoda Kraljević, T. Određivanje struktura organskih spojeva, nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2018).
44. Martinez, V. UV / Vis i IR spektroskopija organskih molekula, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2017).
45. Ivanišević I., Rukavina V., Kassal P., Milardović S. Impact of Weak Organic Acids on Precipitation of Poly(acrylic acid) Stabilized Silver Nanoparticles; an Electrochemical Approach. *Croat Chem Acta*. 2019;91(4):491–9.
46. Solomon SD., Bahadory M., Jeyarajasingam AV., Rutkowsky SA., Boritz C., Mulfingler L.: Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of Chemical Education*. 2007 Feb 1;84(2):322-325.

