

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Vanja Rukavina

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2018.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Vanja Rukavina

**Elektrokemijsko određivanje  $pK$  vrijednosti molekula  
stabilizatora adsorbiranih na površini nanočestica srebra**

**DIPLOMSKI RAD**

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

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2018.

*Veliko hvala mentoru, izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću, na trudu, posvećenom vremenu, stručnom vodstvu i nesebičnom dijeljenju znanja tijekom izrade diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se asistentici Ireni Ivanišević, dipl. ing., na susretljivosti i vrijednim savjetima prilikom izrade ovog rada.*

*Najveće hvala tati i bratu, Ivani i Marku, Juri i baki što su uvijek bili uz mene.*

*Hvala i svim mojim prijateljima na podršci, posebice Niki i Kajfešima.*

## SAŽETAK

Predmet ovog rada bila je sinteza nanočestica srebra te njihova stabilizacija u otopini. Kao molekule stabilizatori homogene suspenzije korištena su dva polimera: poli(akrilna kiselina) (PAA) i poli(metakrilna kiselina) (PMA). Dobivene nanočestice su zatim taložene slabim organskim kiselinama: limunskom, octenom, jantarnom i askorbinskom kiselinom. Dobiveni praškasti produkt korišten je kao baza za pripremu vodljive tinte. Utjecaj taložnog sredstva na stabilnost dobivene formulacije, te interakcije između nanočestica, ispitane su metodama cikličke voltametrije (engl. *cyclic voltammetry*, CV), te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (engl. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS). Načinjen je niz eksperimenata u Britton-Robinsonovim puferima različitih pH vrijednosti. Sva su elektrokemijska mjerenja provedena u troelektrodnom sustavu koji se sastojao od radne elektrode (disk elektroda od staklastog ugljika), referentne elektrode (Ag|AgCl||3M KCl) i pomoćne elektrode (štapičasta platinska elektroda). Iz dobivenih rezultata određena je  $pK_a$  vrijednost polikiselina adsorbiranih na površinu nanočestica.

**Ključne riječi:** ciklička voltametrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, nanočestice srebra, polielektroliti, slabe organske kiseline.

## ABSTRACT

The subject of this diploma work was the synthesis of silver nanoparticles and their stabilization in solution. As a homogeneous suspension stabilizer molecules, two polymers were used: poly(acrylic acid) (PAA) and poly(methacrylic acid) (PMA). Obtained nanoparticles were then precipitated using weak organic acids: citric, acetic, succinic, oxalic and ascorbic acid. The resulting powder product was used as a basis for the conductive ink preparation. The influence of the precipitation agent on the stability of the formulation as well as the interaction between the nanoparticles were studied by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A series of experiments were performed in Britton-Robinson's buffers of different pH values. All electrochemical measurements were carried out in a three-electrode system consisting of a work electrode (glassy carbon disc electrode), a reference electrode (Ag|AgCl||3M KCl) and a platinum rod as a counter electrode. From the gained results, the  $pK_a$  value of the polyacid adsorbed on the nanoparticle surface was determined.

**Key words:** cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, silver nanoparticles, polyelectrolytes, weak organic acids, ,

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Nanotehnologija i nanočestice .....	2
2.2. Srebro i nanočestice srebra.....	3
2.3. Sinteza nanočestica srebra.....	3
2.3.1. Metode sinteze nanočestica .....	3
2.3.2. Nukleacija i rast nanočestica .....	5
2.3.3. Kemijska redukcija .....	5
2.3.4. Stabilizacija nanočestica srebra .....	7
2.4. Polielektroliti.....	9
2.4.1. Poli(akrilna kiselina).....	10
2.4.2. Poli(metilakrilna kiselina) .....	11
2.5. Ciklička voltometrija (CV).....	12
2.5.1. Reverzibilni proces .....	13
2.5.2. Ireverzibilni proces .....	15
2.5.3. Kvazireverzibilni proces .....	16
2.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	16
2.6.1. Mjerenje impedancije .....	19
2.6.2. Impedancijski spektri.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1. Kemikalije .....	22
3.2. Aparatura.....	22
3.3. Priprema otopina .....	23
3.4. Sinteza nanočestica srebra.....	24
3.4.1. 1. sinteza .....	25
3.4.2. 2. sinteza .....	27
3.4.3. 3. sinteza .....	27
3.5. Priprema formulacija vodljive tinte na bazi nanočestica srebra.....	28
3.6. Opis mjerenja .....	28
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	30
4.1. Optimiranje reakcijskih uvjeta i sinteza nanočestica .....	30
4.2. Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom) .....	32
4.2.1. Ciklički voltamogrami formulacije .....	32

4.2.2. Impedancijski spektri formulacije .....	35
4.3. Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(metilakrilnom kiselinom).....	38
4.3.1. Ciklički voltagrami formulacije.....	38
4.4. Nanočestice srebra stabilizirane s PAA dobivene taloženjem slabim organskim kiselinama.....	41
4.4.1. Formulacije nanočestica taloženih slabim organskim kiselinama.....	41
4.4.2. Nanočestice srebra prije taloženja .....	44
4.4.3. Formulacija nanočestica taloženih octenom kiselinom .....	46
4.4.4. Formulacija nanočestica taloženih jantarnom kiselinom.....	48
4.4.5. Formulacija nanočestica srebra taloženih askorbinskom kiselinom.....	51
4.4.6. Usporedba eksperimentalno određenih $pK_a$ vrijednosti .....	53
5. ZAKLJUČAK .....	55
6. LITERATURA .....	56
7. ŽIVOTOPIS .....	59

## 1. UVOD

U posljednjih nekoliko desetljeća fokus znanstvenika usmjeren je prema razvoju nanotehnologije. Na to su ih potaknule brojne prednosti, poput moguće uštede na materijalu i poboljšanja funkcionalnosti naprava. Osim toga, na nanorazini dolazi do promjene fizikalnih i kemijskih svojstava u odnosu na makročestice što osigurava njihovu široku primjenu. Tu su se posebno istaknule nanočestice srebra. Srebro kao metal ima veliku ulogu u područjima poput elektroničke i kemijske industrije. Primjena njegovih nanočestica omogućava veću djelotvornost naprava u kojima su čestice integrirane (npr. senzori).

Postoji nekoliko metoda za dobivanje nanočestica srebra. Najčešće korištena sinteza je metoda kemijske redukcije metalnih soli u vodenoj otopini. Nakon sinteze, nanočestice je potrebno stabilizirati, sterički ili elektrostatski, kako ne bi došlo do njihove aglomeracije i taloženja. Tu su svoju ulogu pronašli polielektroliti poput poli(akrilne kiseline) i poli(metakrilne kiseline). Oni se adsorbiraju na površinu nanočestica te onemogućuju stvaranje aglomerata, rast čestica i sedimentaciju.

U okviru ovog diplomskog rada sintetizirane su nanočestice srebra redukcijom otopine srebrova nitrata hidrazinom. Kao molekula stabilizatora korišteni su navedeni polielektroliti, a taloženje je provedeno s raznim slabim organskim kiselinama. Elektrokemijskim metodama, koje uključuju cikličku voltametriju i elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju, ispitivana je stabilnost formulacija nanočestica srebra u medijima različitih pH vrijednosti. Također je promatran utjecaj slabih organskih kiselina na količinu adsorbiranog polimera. Budući da stabilnost suspenzije vodljive tinte ovisi o elektrostatskim interakcijama među nanočesticama srebra, važno je utvrditi da li uvođenjem dodatnih taložnih reagensa dolazi do narušavanja homogenosti sustava. Kao rezultat, određene su  $pK_a$  vrijednosti poli(akrilne kiseline) i poli(metakrilne kiseline) prije i nakon taloženja dobivenih nanočestica, kako bi dobili što detaljniji uvid u sam postupak sinteze i pripreve stabilne vodljive tinte.

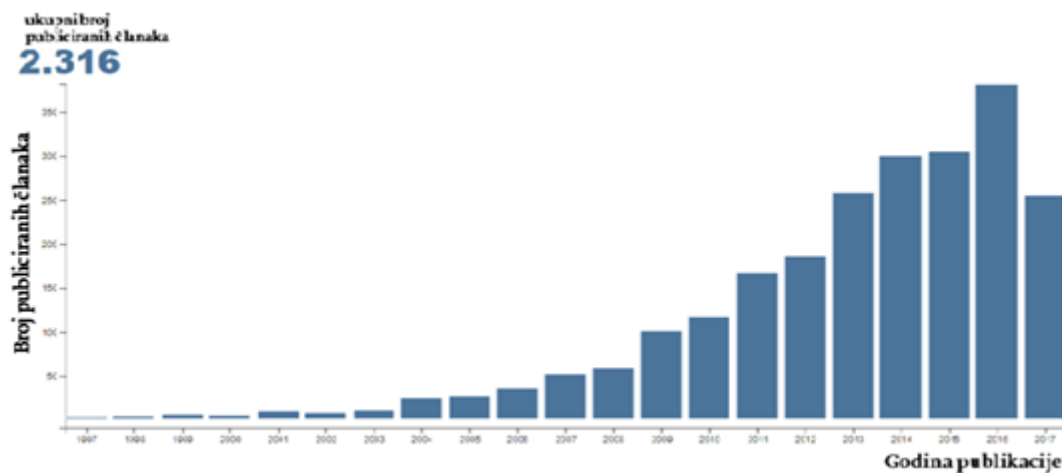


## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Nanotehnologija i nanočestice

Nanotehnologija se kao znanstvena disciplina razvila u posljednjem stoljeću. Bavi se proučavanjem i razvojem čvrstih čestica koje imaju barem jednu dimenziju u području od 1-100 nm te se nazivaju nanočesticama. Ovisno o veličini i obliku, mogu se podijeliti na nuldimenzijske, jednodimenzijske, dvodimenzijske i trodimenzijske. Struktura nanočestica može se opisati postojanjem tri sloja: osnovnim koji čini jezgra, ljuskom koja je okružuje, te graničnim vanjskim, podložnim modifikacijama drugim molekulama, ionima ili polimerima [1]. Ovisno o morfologiji, veličini i kemijskim svojstvima, nanočestice se mogu podijeliti na monokristalinične ili polikristalinične, metalne, ugljične, keramičke, polimerne te prema obliku na sferične, nanoštapiće, nanožice, i tako dalje [2].

Postoji nekoliko razloga koji su doveli do razvoja nanotehnologije, ali najvažniji leži u činjenici da se promjenom veličine čestica mijenjaju fizikalna i kemijska svojstva materijala. Osim toga, smanjenjem dimenzija čestica dolazi do povećanja funkcionalnosti naprava, kao i velike uštede na materijalu [2]. Mijenjanjem veličine čestica s makroskale do nano-dimenzija drastično se mijenja omjer površine prema volumenu nanočestica, što rezultira posebnim optičkim, električnim, mehaničkim, kemijskim i magnetskim svojstvima. Upravo zbog tih svojstava, nanočestice su pogodne za široku primjenu u područjima kemijske kinetike, fotonike i elektronike [3]. Posebna pozornost je usmjerena na pripravu nanočestica srebra koje se u posljednjih 20 godina sve više istražuje kao što je prikazano i na Slici 1 [4].



**Slika 1.** Broj objavljenih znanstvenih članaka vezanih za sintezu nanosrebra. Pretraženo ključnom riječi „sinteza srebrnih nanočestica“ [4].

## 2.2. Srebro i nanočestice srebra

Srebro (Ag) je plemeniti metal poznat još iz antičkog vremena, a ime je dobilo po latinskoj riječi *argentum* što znači bijel, sjajan. Mekan je, kovak i lako se obrađuje, ima najveću toplinsku i električnu vodljivost od svih metala, dobra refleksijska svojstva te odličnu biološku i katalitičku aktivnost. Zbog toga ima široku primjenu u mnogim područjima poput proizvodnje električnih kontakata i vodiča u elektroničkoj industriji, kao katalizator kemijskih reakcija te u dezinfekciji medicinskih uređaja [6,7].

Nanočestice srebra ističu se iznad nanočestica drugih metala zbog svojih jedinstvenih optoelektroničkih, ali i bioloških svojstava. Promjena tih svojstava je povezana s veličinom i oblikom nanočestica, raspodjelom veličine čestica i fizikalno-kemijskim okruženjem čestica. Zbog elektrokemijskih svojstava, srebrne nanočestice se mogu ukomponirati u senzore čime se postiže brži odziv i niže granice detekcije. Nanočestice srebra izuzetno dobro adsorbiraju i raspršuju svjetlost, a boja im ovisi o veličini i obliku čestica. To je povezano sa rezonancijom površinskih plazmona, odnosno oscilacijom slobodnih elektrona na površini nanočestice [8]. Površina metala je kao plazma i ima slobodne elektrone u vodljivoj vrpici oko pozitivno nabijene jezgre. Ti elektroni su ograničeni određenim načinom vibracije ovisno o veličini i obliku čestice. Stoga metalne nanočestice imaju karakteristične apsorpcijske spektre u UV-vidljivom području [3]. Manje nanočestice imaju apsorpcijski maksimum pri 420 nm, dok kod većih čestica dolazi do pomaka vala prema većim valnim duljinama [9].

## 2.3. Sinteza nanočestica srebra

### 2.3.1. Metode sinteze nanočestica

Metode koje se koriste za dobivanje nanočestica mogu se podijeliti u dvije grupe:

- Metode odozgo prema dolje (engl. *Bottom-up*)
- Metode odozdo prema gore (engl. *Top-down*)

*Top-down* metodama materijal se fizikalnim, kemijskim ili mehaničkim procesima usitnjava do veličine nanočestica te se stabilizira pomoću koloidnih stabilizatora. Tu spadaju različite litografske metode (fotolitografija, UV litografija), visokoenergetsko mljevenje, metode fizikalnog taloženja iz plinovite faze te metode elektrodepozicije i ionske implantacije. Suprotan pristup imaju *Bottom-up* metode koje se temelje na okupiranju i

raspoređivanju individualnih molekula i atoma u nanostrukture, poput kristalizacije i precipitacije, kemijskog taloženja iz plinovite faze, sol-gel procesa te samoformiranja (engl. *Self-assembly*) [2,5].



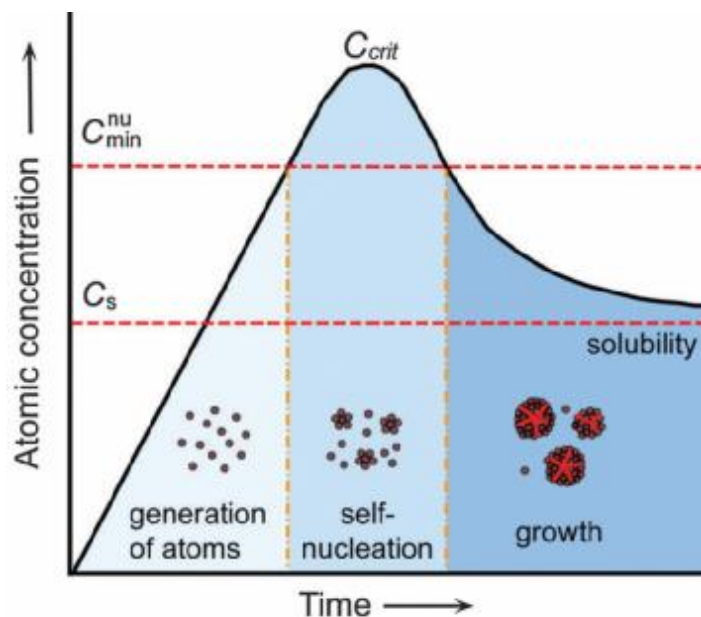
**Slika 2.** Grafički predočene metode odozgo prema dolje i odozdo prema gore [2].

Osim navedene podjele, postoje i tri pristupa sintezi nanočestica: fizikalni, kemijski i biološki. Fizikalni pristup se temelji na isparavanju i kondenzaciji pri atmosferskom tlaku i tu spadaju metode poput izbijanja u električnom luku i piroliza. Prednosti ovog pristupa su brzina postupka prilikom kojeg ne dolazi do nastajanja opasnih nusprodukata te korištenje radijacije kao redukcijskog sredstva. Međutim, nedostaci su mu niska iskoristivost, onečišćenje otapala te visoka energetska potrošnja.

Metode kemijskog pristupa su laserska ablacija, litografija, elektrokemijska i kemijska redukcija te toplinska dekompozicija. Kemijski pristup koristi vodeno ili organsko otapalo i tri glavne komponente: metalni prekursor, reducens i stabilizator. Prednosti ovog pristupa su visoka iskoristivost i jednostavnost procesa sinteze te niski troškovi, međutim korišteni reducensi mogu biti štetni za žive organizme. Kao odgovor na nedostatke kemijskog pristupa razvijaju se biološke metode sinteze nanočestica. Te metode su jednostavne, pouzdane, jeftine i omogućuju visoku iskoristivost sinteze pomoću bakterija, gljiva, ekstrakata biljaka i malih biomolekula poput vitamina ili aminokiselina [10].

### 2.3.2. Nukleacija i rast nanočestica

Redukcijom srebrnih iona ( $\text{Ag}^+$ ) u vodenom mediju nastaje otopina koloidnog srebra s česticama veličine od nekoliko nanometara [10]. Osnovni model koji opisuje rast koloidnih nanokristala predložili su LaMer i Dinegar 1950. godine (Slika 3.) [11].



**Slika 3.** LaMerov model nukleacije i rasta nanokristala u ovisnosti o vremenu i koncentraciji metalnih atoma [7].

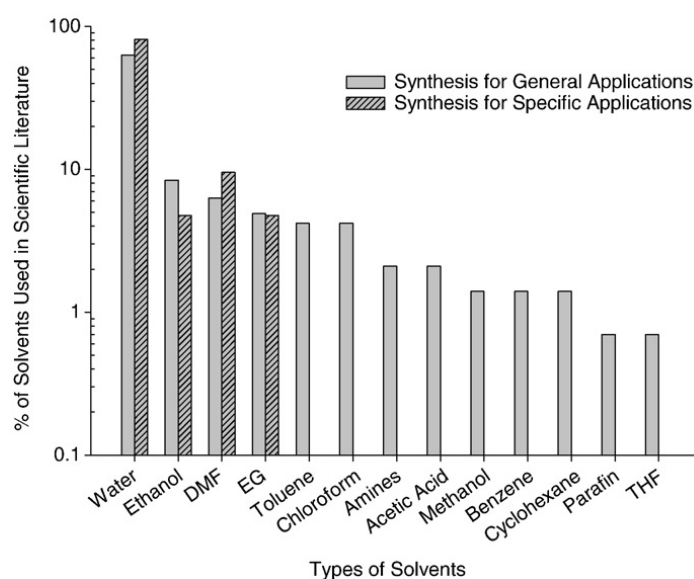
Prema ovom modelu, za rast nanočestica potrebno je odabrati kemijsku reakciju kojom se u otopini osigurava konstanta količina atoma srebra. Nova faza ne nastaje kada se dođe do koncentracije zasićenja,  $c_s$ , jer je za nastanak nove faze potrebno utrošiti energiju. Tek kada se postigne kritična koncentracija,  $c_{crit}$ , dolazi do formiranja nukleusa. Nakon toga, proces rasta čestica postaje spontan i moguć je pri koncentracijama malo većim od koncentracije zasićenja. Prema tome, nukleacija i rast čestica su dva odvojena procesa [7].

### 2.3.3. Kemijska redukcija

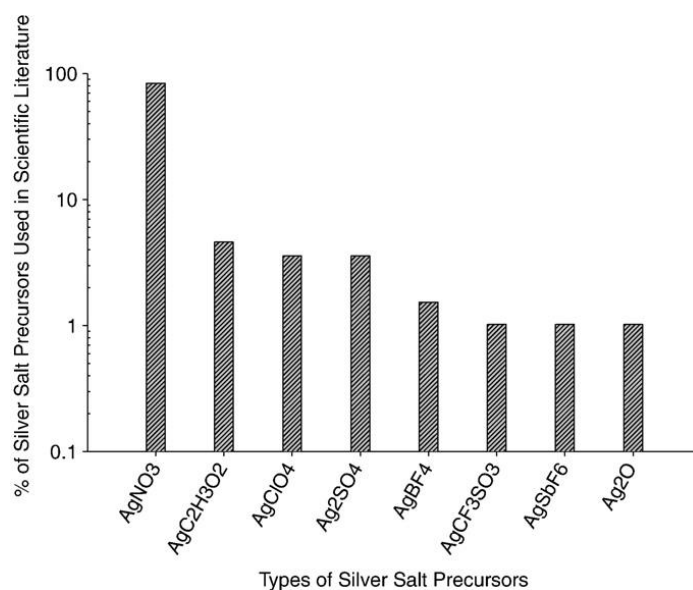
Dobivanje čestica određene veličine započinje planiranjem sinteze na temelju stečenih znanja. Prvi korak je razumijevanje mehanizma rasta čestica, zatim se istražuju utjecaji raznih parametara na mehanizam rasta i na kraju se odabiru parametri pomoću kojih se dobiju nanočestice željene veličine [13].

Najjednostavnija i najčešće korištena metoda sinteze metalnih nanočestica je kemijska redukcija metalnih soli u vodenom ili organskom otapalu [12]. Prvi zapis dostupan u literaturi datira iz 1951. godine, te opisuje sintezu nanočestica zlata redukcijom vodene otopine Au(III) soli citratom. Ova je metoda poznata pod nazivom *Turkevich*-eva metoda, a danas se uspješno koristi i kod pripreme nanočestica srebra [14]. Kod ove vrste redoks-sinteza, potrebno je poznavati standardne redukcijske potencijale ( $E^\circ$ ) reaktanata kako bi reakcija bila moguća. Slobodna Gibbsova energija,  $\Delta G$ , mora biti negativna, što znači da je  $\Delta E^\circ > 0$ . Srebro ima relativno veliki standardni redukcijski potencijal za reakciju  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  ( $E^\circ = +0,779 \text{ V}$ ) te ga je moguće reducirati nizom redukcijskih sredstava poput natrijevog citrata ( $E^\circ = -0,180 \text{ V}$ ) [14], natrijevog borhidrida ( $E^\circ = -0,481 \text{ V}$ ) [15] ili hidrazina ( $E^\circ = -1,15 \text{ V}$ ) [16].

Najzastupljenija sintetska metoda za pripremu nanočestica srebra temelji se na redukciji srebrova nitrata u vodenoj otopini, uz dodatak molekule stabilizatora nastale koloidne suspenzije [17].



**Slika 4.** Prikaz otapala navedenih u istraživanjima sinteze nanočestica srebra [17].



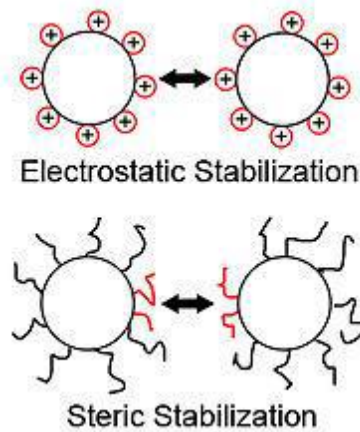
**Slika 5.** Prikaz prekursora navedenih u istraživanjima sinteze nanočestica srebra [17].

Uz metalni prekursor, važnu ulogu u sintezi nanočestica srebra imaju i reducens i stabilizator. Ukoliko se koriste jaka redukcijska sredstva poput natrijeva borhidrida (NaBH<sub>4</sub>) ili hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) dolazi do brze reakcije redukcije i nastaju male primarne čestice. Ukoliko je koncentracija metalnog prekursora prevelika, čestice stabilizatora ne mogu dovoljno brzo stabilizirati nastale nanočestice te može doći do aglomeracije. Konverzija takvog procesa je velika i dolazi do velikog raspona veličina dobivenih nanočestica. Kako bi se izbjegla aglomeracija i ostvario zadani raspon veličina čestica, potrebno je kontrolirati koncentraciju srebra u otopini [18].

#### 2.3.4. Stabilizacija nanočestica srebra

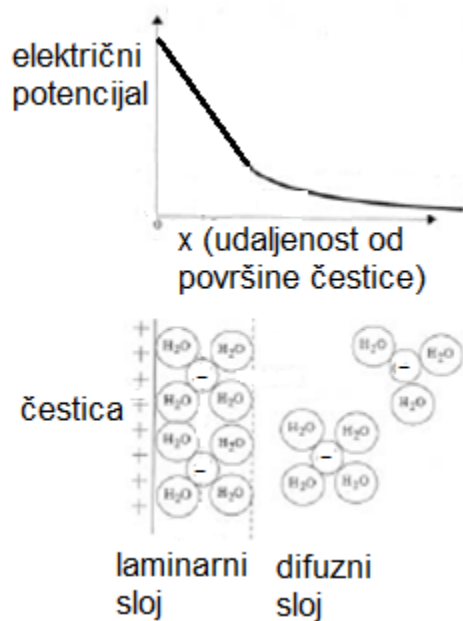
Tijekom sinteze, redukcijom srebrovih iona nastaju male, termodinamički nestabilne čestice srebra velike površinske energije te dolazi do rasta čestica, aglomeracije i sedimentacije. Kako bi se to spriječilo, koriste se stabilizatori pomoću kojih je moguće kontrolirati konačnu veličinu dobivenih nanočestica [17].

Nanočestice je moguće stabilizirati na dva načina: elektrostatski i prostorno (sterički). I jednim i drugim načinom onemogućeno je međusobno približavanje čestica i njihova aglomeracija, kako je prikazano na Slici 6.



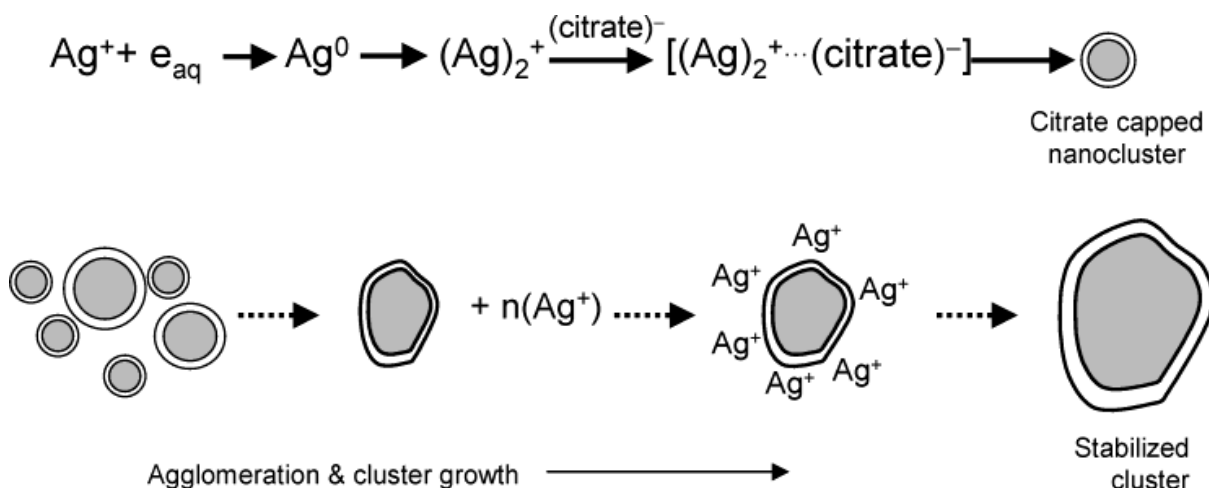
**Slika 6.** Grafički prikaz elektrostatske i prostorne stabilizacije [2].

Elektrostatska stabilizacija temelji se na formiranju električnog dvosloja oko nanočestica (Slika 7). Dvosloj se formira adsorpcijom negativnih ionskih vrsta, najčešće anorganskih iona kao što su  $\text{Cl}^-$ , citrati, na površinu nanočestice. Ovako adsorbirani ioni na površini čine nepomičan, laminarni sloj (Sternov sloj), kojeg okružuje difuzni ili Gouyev sloj. Približavanjem dviju stabiliziranih nanočestica, uslijed djelovanja Coulumbovih odbojnih sila dolazi do njihovog odbijanja.



**Slika 7.** Grafički prikaz električnog dvosloja [2].

Prostorna ili *sterička* stabilizacija postiže se adsorpcijom polimera, liganada ili površinski aktivnih tvari na površinu nanočestica. Kod ove metode važan je afinitet stabilizatora prema površini nanočestica te njegova topljivost u otapalu.



**Slika 8.** Prikaz mehanizma nastanka i rasta srebrnih nanočestica stabiliziranih citratnim anionom [5].

Z. S. Pillai i suradnici [20] dali su svoje objašnjenje mehanizma sinteze nanočestica srebra *Turkevich*-evom metodom. U prvom koraku dolazi do redukcije iona srebra. Nastale nanočestice srebra, stabilizirane citratnim anionom, udružuju se u nakupine, koje rastu dok ne postignu optimalnu veličinu. U drugom koraku dolazi do daljnjeg rasta čestica Ostwaldovim zrenjem pri kojem veće čestice rastu, a manje se otapaju. Manje čestice se oksidiraju te se ioni srebra readsorbiraju na površinu većih čestica gdje dolazi do redukcije na površini metala. Redukcija  $\text{Ag}^+$  iona je olakšana jer dolazi do smanjenja redukcijskih potencijala na površini metala u odnosu na otopinu.

## 2.4. Polielektroliti

Polielektroliti su polimeri koji se sastoje od jedne ili više ponavljajućih monomernih jedinica. Disociraju u vodi ili organskom otapalu, pri čemu polimerni lanac postaje pozitivno, odnosno negativno nabijen. Kako postoji velik broj monomera, tako je i broj polielektrolita raznolik, a njihova svojstva su slična svojstvima i elektrolita i polimera.

Polielektroliti se mogu podijeliti u nekoliko kategorija:

- Ovisno o porijeklu: prirodni, polusintetički i sintetički;



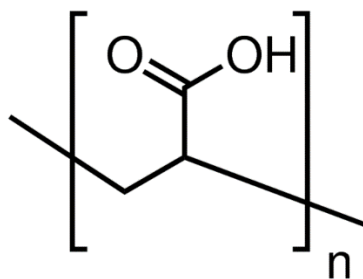
- Ovisno o naboju: polikationski, polianionski i poliamfoliti;
- Ovisno o gustoći naboja: jaki i slabi;
- Ovisno o obliku: lančani i sferni;
- Ovisno o položaju iona: linerarni i razgranati;
- Ovisno o sastavu: homopolimeri i kopolimeri.

Polielektroliti su najčešće okarakterizirani strukturom osnovnog lanca i postojećim funkcionalnim grupama. Obzirom na građu i mogućnost disocijacije mogu se podijeliti na polianione, polikatione i polisoli. Najčešće monomerne jedinice u građi polimera su stiren i vinilna skupina, dok su od funkcionalnih grupa prisutne: sulfonska, akrilna, karboksilna i fosfonska. Polimeri s ovim skupinama disocijacijom postanu negativno nabijeni te se nazivaju anionskim polielektrolitima. Kationski polielektroliti na sebi imaju vezane proton-akceptorske skupine kao što su  $\text{NR}_3^+$  i  $\text{NH}_2^+$ .

Elektrostatsko polje koje nastaje zbog naboja na polielektrolitu ima značajan utjecaj na strukturu molekule te može utjecati na konformaciju molekule. Na taj način se mijenja efektivna duljina lanca koji može postati linearan i imati najveći stupanj disocijacije. Promjenom stupnja disocijacije može doći do promjena u fizikalno kemijskim svojstvima. Na primjer, viskoznost otopine se značajno mijenja ovisno o koncentraciji, stupnju disocijacije i koncentraciji slobodnih iona male molekulske mase u otopini.

#### 2.4.1. Poli(akrilna kiselina)

Poli(akrilna kiselina), PAA, je polielektrolit nastao polimerizacijom akrilne kiseline mehanizmom slobodnih radikala u vodenoj otopini, suspenziji ili masi.



**Slika 9.** Struktura poli(akrilne kiseline) [21].

Karboksilna skupina, kao funkcionalna skupina akrilne kiseline, podložna je disocijaciji u vodenoj otopini u ovisnosti o pH medija, što je prikazano reakcijom:

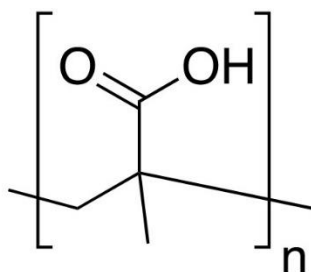


Povećanjem pH vrijednosti medija povećava se i broj negativnih naboja u polimernom lancu, pa je PAA anionski polielektrolit. Lanac sastavljen od 1800 podjedinica, adsorbiran na površinu nanozrna ima  $pK_a$  vrijednost=6.40 [22], dok  $pK_a$  vrijednost monomerne jedinice u vodenoj otopini iznosi 4.50 [23]. Viskoznost ionizirajuće kiseline je veća nego viskoznost osnovne kiseline zbog elektrostatskih odbijanja ioniziranih skupina i produljenja polimernog lanca, što upućuje na štapičastu formu kratkih polimernih lanaca ionizirane PAA u vodi.

PAA ima najširu primjenu u industriji od svih elektrolita i najčešće se primjenjuje kao flokulant i emulgator. Koristi se kao regulator viskoznosti u industriji papira, tekstilnoj industriji, pri dobivanju nafte i plina te kao sredstvo za dispergiranje pigmenta i pomoćno sredstvo za obradu površina vlakana i papira [24-26].

#### 2.4.2. Poli(metilakrilna kiselina)

Poli(metilakrilna kiselina), PMA, je slaba polikiselina i najbliži kemijski analog poli(akrilnoj kiselini).  $pK_a$  vrijednost monomera u vodenoj otopini iznosi 4.66 [26]. Struktura polimera prikazana je na Slici 10.

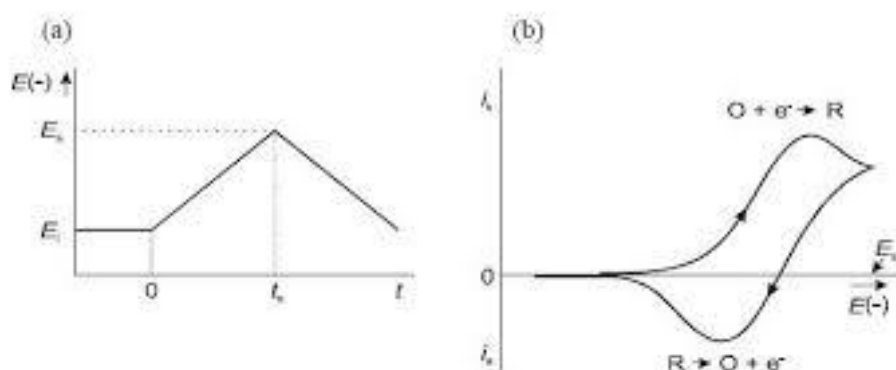


**Slika 10.** Struktura poli(metilakrilne kiseline) [27].

Dobiva se radikalskom polimerizacijom metakrilne kiseline. U odnosu na PAA, PMA ima zbijeniju i kompaktniju strukturu stabiliziranu vodikovim vezama. Promjenom pH dolazi do promjene njene konfiguracije. Pri pH=4.00 većina metilnih grupa je, zbog hidrofobne prirode usmjerena prema centru uzvojnice, dok se pri pH=6.00 pojavom Coulombovih odbojnih sila između deprotoniranih karboksilnih skupina polimerni lanac širi [26,28].

## 2.5. Ciklička voltametrija (CV)

Ciklička voltametrija je često korištena tehnika za proučavanje elektrokemijskih procesa. Koristi se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzoraka te za istraživanje mehanizma elektrokemijskih reakcija [29]. Otkrili su je Matheson i Nichols 1938. godine, a teorijski opisali Randles i Ševčik. Signal pobude je napon koji se mijenja linearno kao funkcija vremena, a signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog napona (Slika 11).



**Slika 11.** Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji [30].

U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer. Eksperiment obično počinje na potencijalu gdje nema elektrodne reakcije ( $j = 0$ ). Nakon toga, napon se prvo negativira, a zatim se kod određenog potencijala ( $E_s$ ) počinje pozitivirati. Promjene potencijala su u oba smjera linearne. Negativiziranjem napona signala pobude raste elektrodna reakcija redukcije, ćelijom teče katodna struja te nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Promjenom smjera signala pobude i njegovim pozitiviranjem počinje elektrodni proces oksidacije reduciranog oblika (R) stvorenog procesom redukcije. Pojavljuje se anodna struja, odnosno struja oksidacije koja pri određenom potencijalu postiže maksimalnu vrijednost. Daljnjim pozitiviranjem anodna struja opada na vrijednost osnovne struje. Grafički prikaz odziva naziva se ciklički voltamogram i ima karakterističan oblik s katodnim i anodnom vrhom [30].

S obzirom na brzinu izmjene naboja i difuzije, procese na elektrodi možemo podijeliti na reverzibilne, ireverzibilne i kvazireverzibilne.

### 2.5.1. Reverzibilni proces

O reverzibilnom procesu govorimo kada je brzina prijenosa naboja velika, a proces je kontroliran difuzijom. To znači da struja ovisi o brzini difuzije reaktanata prema površini elektrode i o brzini difuzije produkata s površine elektrode u otopinu.

Najjednostavniji slučaj je predložen reakcijom s jednom redoks parom:



Ako u otopini postoji samo oksidirani oblik (O), onda pri početnom potencijalu kroz ćeliju teče samo osnovna struja. Promjenom potencijala brzinom  $v$  ( $\text{Vs}^{-1}$ ), potencijal dostigne amplitudu prema relaciji:

$$E(t) = E_i + vt \quad (3)$$

Pri čemu je

$E(t)$  – elektrodni potencijal u nekom vremenu, V

$E_i$  - početni potencijal, V

$v$  – brzina promjene potencijala,  $\text{Vs}^{-1}$

$t$  – vrijeme, s

Negativiranjem radne elektrode uslijed procesa redukcije, na površini elektrode se uspostavlja određeni omjer koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika prema potencijalu elektrode prema eksplicitno iskazanoj Nernstovoj jednadžbi:

$$\frac{c_e(O)}{c_e(R)} = \exp \left[ \frac{zF}{RT} (E - vt - E^{0'}) \right] \quad (4)$$

Gdje je

$c_e(O)$ ,  $c_e(R)$  – koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava,  $\text{mol dm}^{-3}$

$E$  – potencijal radne elektrode u trenutku mjerenja, V

$E^{0'}$  - formalni elektrodni potencijal redoks-sustava elektroaktivne vrste, V

$v$  – brzina promjene potencijala,  $\text{Vs}^{-1}$

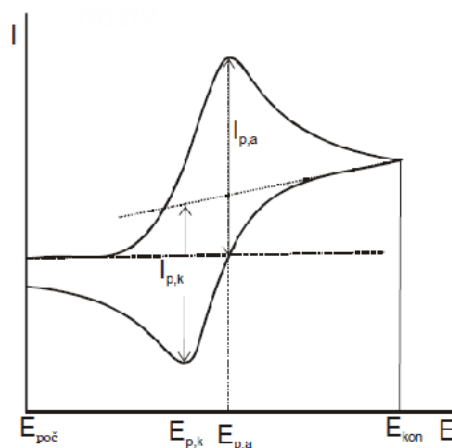
$t$  – vrijeme, s

$z$  – broj elektrona izmijenjenih u redoks reakciji

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 96\,485\text{ C mol}^{-1}$

$R$  - opća plinska konstanta,  $R = 8,3145\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

$T$  - apsolutna temperatura, K



**Slika 12.** Grafički prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni elektrodni proces [31].

Na Slici 12 dan je grafički prikaz cikličkog voltamograma koji prikazuje kako na početku u otopini postoji samo oksidirani oblik (O) i ćelijom teče samo osnovna struja. Povećanjem potencijala elektrode dolazi do porasta brzine reakcije oksidacije te se na voltamogramu pojavljuje uzlazni dio anodne krivulje. Pri određenom potencijalu dolazi do trenutne oksidacije čestica na elektrodi, struja postiže maksimalnu vrijednost te nastaje anodni vrh. Kako se smanjuje koncentracija reaktanta u blizini elektrode, tako i struja postepeno opada. Promjenom smjera potencijal se prvo približava vrijednosti standardnog elektrodnog potencijala te tada dolazi do redukcije produkta koji je nastao na elektrodi oksidacijom te se formira katodni strujni vrh.

Maksimalna vrijednost struje je dana Randles-Ševčikovom jednadžbom:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 z^{3/2} A c_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (5)$$

pri čemu je

$i_p$  – struja vrha vala, A

$z$  - broj elektrona

$A$  - površina radne elektrode,  $\text{cm}^2$

$c_0$  - koncentracija elektroaktivne vrste,  $\text{mol dm}^{-3}$

$D_0$  - difuzijski koeficijent oksidirane vrste redoks sustava,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$v$  - brzina promjene potencijala,  $\text{Vs}^{-1}$

Iz navedene jednadžbe (5) može se zaključiti da je vršna struja, ali i struja u bilo kojoj točki voltamograma, izravno proporcionalna s koncentracijom elektroaktivne tvari u otopini.

Ciklički voltamogram za svaki reverzibilni proces je karakteriziran sljedećim parametrima:

$E_{p,k}$  i  $E_{p,a}$  – ne ovise o brzini promjene potencijala ( $v$ );

$E_{p,k} - E_{p,a}$  – je  $57/z$  mV pri  $25^\circ\text{C}$ , ne ovisi o  $v$ ;

$i_{p,k}/i_{p,a}$  – je 1, ne ovisi o  $v$ ;

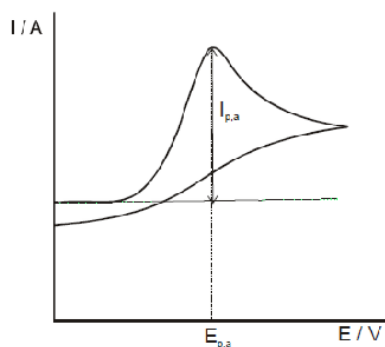
$i_p/v^{1/2}$  – konstantan, ne ovisi o  $v$ . Navedeni parametri su prosudbeni kriteriji reverzibilnosti i vrijede za elektrodni proces redukcije i oksidacije [30, 32].

### 2.5.2. Ireverzibilni proces

Kod ireverzibilnog elektrodnog procesa redukcije, koji ide po jednadžbi:



standardna konstanta brzine elektrodne reakcije je vrlo malena. Kod potencijala pri kojem započinje proces redukcije nema povratne reakcije oksidacije nastalog produkta, te se može reći da u elektrodnoj reakciji sudjeluje samo oksidirani oblik redoks sustava.



**Slika 13.** Grafički prikaz cikličkog voltamograma za ireverzibilni elektrodni proces [31].

Pri promjeni potencijala elektrode ne dolazi do promjene omjera koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika jer je elektrodna reakcija spora. Struja odziva je u bilo kojoj točki vala proporcionalna koncentraciji elektroaktivne vrste i drugom korijenu brzine promjene potencijala pobude, međutim, ona ovisi i o kinetičkim parametrima elektrodne reakcije – standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije ( $k_0$ ) i koeficijentu prijelaza ( $\alpha$ ) [30].

### 2.5.3. Kvazireverzibilni proces

U kvazireverzibilnim procesima bitnu ulogu igraju i brzina izmjene naboja i brzina difuzije. Ponašanje ovih procesa je povezano s brzinom promjene potencijala. Oni se kod malih brzina promjene potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine promjene odstupaju od reverzibilnog ponašanja. Voltametrijski odziv ima oblik vala, a struja odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa. Oblik i visina odzivnog vala ovisi o koeficijentu prijelaza ( $\alpha$ ), standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije ( $k_0$ ), brzini promjene potencijala ( $v$ ) i difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane tvari ( $D_O$ ,  $D_R$ ).

## 2.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je pouzdana i nedestruktivna metoda koja se koristi za kinetičko i mehanističko opisivanje elektrokemijskih reakcija i pojava. Temelji se na odzivu elektrode na izmjeničnu promjenu potencijala male amplitude (5-10 mV) i širokog opsega frekvencija (1mHz – 1MHz).

Prolaskom istosmjerne električne struje kroz strujni krug javlja se električni otpor koji je definiran Ohmovim zakonom prema jednadžbi:

$$R = \frac{U}{I} \quad (7)$$

Gdje je  $R$  – električni otpor,  $U$  – električni napon,  $I$  – električna struja.

Analogno tome, kada strujnim krugom prolazi izmjenična struja, javlja se impedancija,  $Z$ , koja je ekvivalentna otporu,  $R$ .

$$Z = \frac{U}{I} \quad (8)$$

Gdje je  $Z$  – impedancija,  $U$  – električni napon,  $I$  – električna struja.

U strujnom krugu kroz koji protječe istosmjerna struja jedini element koji sprječava protjecanje elektrona je otpornik. U elektrokemijskom strujnom krugu kroz koji protječe izmjenična struja na tok elektrona utječu kinetika i brzina kemijske reakcije te difuzija. Ti faktori se zatim razmatraju kao otpornici i kondenzatori kojima se uobičajeno opisuju zbivanja u konvencionalnom električnom krugu.

EIS se temelji na omjeru vremenske funkcije odziva i vremenske funkcije pobude. Signal pobude je izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude i širokog opsega frekvencija:

$$E(t) = E_m \sin(\omega t) \quad (9)$$

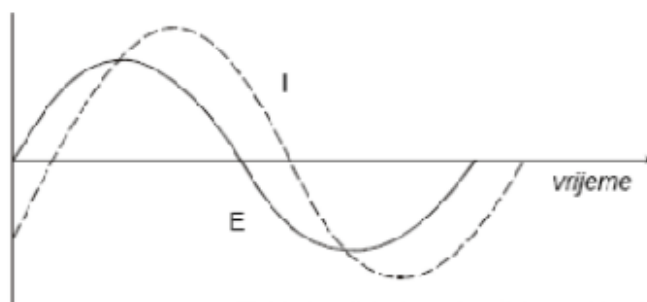
Gdje je  $E_m$  amplituda napona (V), a  $\omega$  je kutna frekvencija u rad/s ( $\omega = 2\pi f$ , gdje je  $f$  frekvencija izmjeničnog napona u Hz).

Kao odziv se prati amplituda i fazni pomak izmjenične struje iste frekvencije:

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \phi) \quad (10)$$

Gdje je  $I_m$  amplituda struje (A),  $\omega$  je kutna frekvencija u rad/s i  $\phi$  fazni pomak u radijanima.

I signal pobude i signal odziva su sinusoidne funkcije kako je i prikazano na Slici 14.

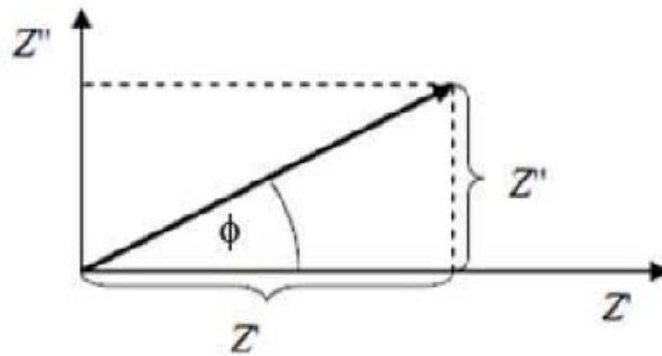


**Slika 14.** Prikaz sinusoidnog vala potencijala ( $E$ ) i odgovarajuće izmjenične struje ( $I$ ) [34].



Krivulju signala odziva je moguće analizirati vektorskom analizom i tako ju opisati u smislu amplitude i faznih karakteristika. Impedancija je vektorska veličina i moguće ju je zapisati pomoću kompleksnih brojeva. Uobičajeno je da se strujna komponenta vektora nanosi na x-os i predstavlja se realnim brojem, dok se naponska komponenta nalazi na y-osi i množi se sa imaginarnom jedinicom,  $j$ . Realna i imaginarna komponenta se mogu predstaviti kao jedan broj. Na taj način, ukupna impedancija se izražava kao zbroj realne ( $Z'$ ) i imaginarne komponente ( $Z''$ ) prema izrazu:

$$Z_{uk} = Z' + Z'' j \quad (11)$$



**Slika 15.** Prikaz impedancijskog vektora opisanog realnom ( $Z'$ ) i imaginarnom komponentom ( $Z''$ ) [33].

Iz prikaza impedancijskog vektora (Slika 15), primjenom Pitagorinog poučka moguće je odrediti apsolutnu vrijednost impedancije prema izrazu:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (12)$$

Fazni kut je definiran izrazom:

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (13)$$

### 2.6.1. Mjerenje impedancije

Kao što je već rečeno, EIS je metoda kod koje se na elektrodu narine sinusni signal male amplitude i mjeri se potencijalni ili strujni odziv. Postoje dvije tehnike mjerenja:

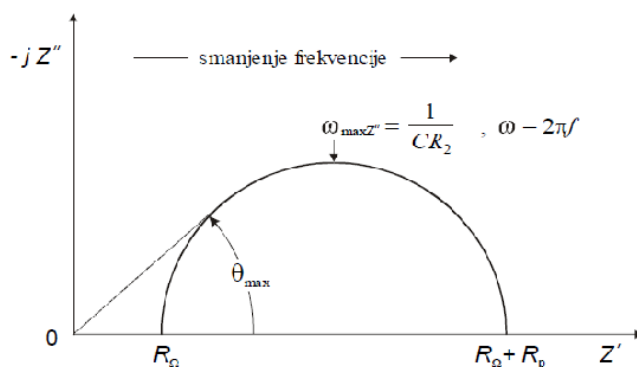
- *Single-sine* tehnika
- *Multi-sine* tehnika

*Single-sine* tehnika se temelji na mjerenju odzivnog signala kada se na elektrodu narine sinusni signal male amplitude i stalne frekvencije. Nakon toga se mijenja frekvencija i ponovno se provodi mjerenje odzivnog signala, s tim da se mjerenja najčešće provode od viših frekvencija prema nižim. Podaci dobiveni ovom tehnikom su vrlo kvalitetni jer je signal dobiven na jednoj frekvenciji. Prednost tehnike je brzina mjerenja pri visokim frekvencijama, međutim, mjerenja pri malim frekvencijama su spora i moguće su promjene eksperimentalnih uvjeta kod mjerenja nestabilnih sustava.

*Multi-sine* tehnika se koristi za brza mjerenja nestabilnih sustava. Tehnika se koristi algoritmom Fourierove transformacije za digitalno stvaranje vala koji je kombinacija 20 pobudnih sinusnih signala s različitim frekvencijama i faznim karakteristikama. Odzivni signal je složeni val kojeg je potrebno dekodirati kako bi se mogle odrediti impedancije na svakoj frekvenciji [33].

### 2.6.2. Impedancijski spektri

Postoje dva načina prikazivanja impedancijskih spektara, a to su Nyquistov prikaz i Bodeov prikaz. Nyquistov prikaz opisuje ovisnost imaginarne komponente impedancije ( $Z''$ ) o realnoj komponenti ( $Z'$ ) za svaku izmjerenu frekvenciju (Slika 16).

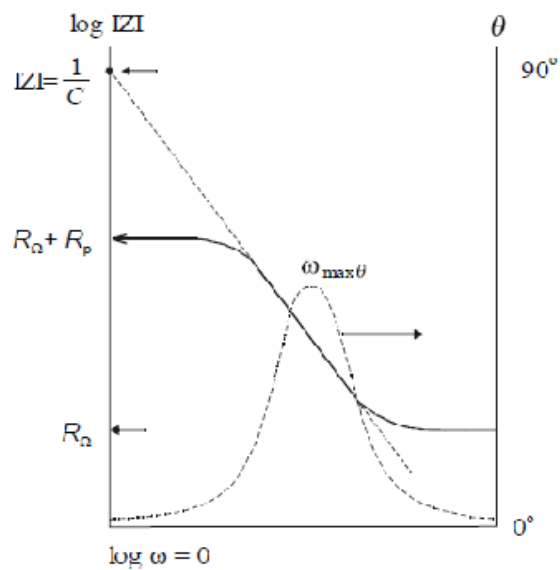


**Slika 16.** Nyquistov prikaz jednostavnog elektrokemijskog sustava [34].

Pri visokim frekvencijama imaginarna komponenta teži nuli i realna komponenta poprima vrijednost omskog otpora ( $R_{\Omega}$ ). Pri niskim frekvencijama, imaginarna komponenta teži beskonačnom, a realna komponenta poprima vrijednost zbroja omskog otpora ( $R_{\Omega}$ ) i polarizacijskog otpora ( $R_p$ ).

Prednosti ovog prikaza su jednostavnost u određivanju vrijednosti otpora elektrolita i otpora prijenosu naboja. Zbog oblika prikaza jednostavno se vidi efekt omskog otpora te su naglašene komponente spojene u seriju. Nedostatak mu je što se vrijednosti frekvencije ne vide iz prikaza i što se kapacitivne vrijednosti mogu izračunati samo ako su poznati podaci o frekvenciji.

Bodeov dijagram prikazuje odnos apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka kao funkciju frekvencije (Slika 17).



**Slika 17.** Bodeov prikaz jednostavnog elektrokemijskog sustava [34].

Pri visokim frekvencijama, dominantna komponenta u sustavu je otpor elektrolita ( $R_{\Omega}$ ) koji se može lako iščitati iz dijagrama. Pri najnižim frekvencijama je dominantan polarizacijski otpor ( $R_{\Omega} + R_p$ ) kojeg je također moguće iščitati s dijagrama. Ekstrapolacijom pravca kojeg čini

krivulja pri srednjim vrijednostima frekvencije na os  $\log|Z|$ , dobije se vrijednost za kapacitet dvosloja prema izrazu:

$$\log|Z| = \log \frac{1}{C_{dl}} \quad (14)$$

Prednost Bodeovog prikaza je jednostavnost očitavanja navedenih vrijednosti ( $R_\Omega$ ,  $R_p$  i  $C_{dl}$ ) iz dijagrama i vidljiva ovisnost impedancije o frekvenciji. Međutim, veličina krivulje ovisi o vrijednostima ekvivalentnog kruga.

Za točnu analizu eksperimentalno dobivenih podataka je, uz dobivene spektre, potrebno matematički obraditi dobivene podatke i koristiti odgovarajući model. Model mora biti što jednostavniji, trebao bi opisati što više spektara dobivenih pri različitim eksperimentalnim uvjetima te rezultati dobiveni njegovom primjenom trebaju biti smisleni. Koriste se dva načina modeliranja: procesno modeliranje i modeliranje putem električnih ekvivalentnih strujnih krugova (EEC). EEC je jednostavniji postupak s češćom primjenom, a temelji se na slaganju različitih elemenata strujnog kruga kako bi se što bolje opisala svojstva ispitanog sustava [33].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije

Kemikalije korištene tijekom izrade ovog rada navedene su u Tablici 1, i sve su analitičkog stupnja čistoće.

**Tablica 1.** Popis korištenih kemikalija, proizvođača i država proizvodnje

<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>	<b>Država proizvodnje</b>
Natrijev hidroksid	GRAM-MOL d.o.o.	Hrvatska
Fosforna kiselina	T.T.T. d.o.o.	Hrvatska
Octena kiselina (ledena)	BDH PROLABC	Ujedinjeno Kraljevstvo
Borna kiselina	ACROS ORGANICS	Češka Republika
Limunska kiselina-1-hidrat	GRAM-MOL d.o.o.	Hrvatska
Poli(akrilna kiselina)	SIGMA ALDRICH	SAD
Poli(metilakrilna kiselina), natrijeva sol	SIGMA ALDRICH	SAD
Hidrazin-1-hidrat	SIGMA ALDRICH	SAD
Srebrov nitrat	BDH PROLABO	Ujedinjeno Kraljevstvo
2-Amino-2-metil-1-propanol	SIGMA ALDRICH	SAD
Jantarna kiselina	Kemika	Hrvatska
L-(+)-askorbinska kiselina	Kemika	Hrvatska
Oksalna kiselina	Kemika	Hrvatska
Etilen glikol	SIGMA ALDRICH	SAD

#### 3.2. Aparatura

Korištena aparatura:

- Potenciostat/Galvanostat model 263A (EG&G *Princeton Applied Research*) povezan s osobnim računalom te detektorom frekvencije (Frequency Response Detector, EG&G *Princeton Applied Research* )
- Polarograf/Stripping Voltametar model 264A (EG&G *Princeton Applied Research*, USA) povezan s osobnim računalom pomoću e-codera (EDAQ, Australija)
- Analitička vaga (Kern, Njemačka)
- Ultrazvučna kupelj (Bandelin Sonorex)
- Magnetska miješalica (ZOAK FKIT, Hrvatska)
- Neprotočna elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom:

- Radna elektroda: disk elektroda od staklastog ugljika (ZOAK FKIT, Hrvatska)
- Referentna elektroda: Ag|AgCl||3M KCl (ZOAK FKIT, Hrvatska)
- Pomoćna elektroda: štapičasta platinska elektroda (ZOAK FKIT, Hrvatska)



**Slika 18.** Instrumenti korišteni za snimanje cikličke voltetrije (gore) i impedancije (dolje).

### 3.3. Priprema otopina

Sve otopine pripremljene su otapanjem navedenih kemikalija u demineraliziranoj vodi dobivenoj iz Millipore – MilliQ uređaja (TKA, Njemačka).

- 1,15 M NaOH – pripravljena je otapanjem 4,6 g čvrstog NaOH u odmjernoj tikvici volumena 100 mL.

- 0,383 M otopina hidrazina – pripravljena je svježa prije svake sinteze razrjeđenjem 950  $\mu\text{L}$  ishodne otopine u odmjernoj tikvici od 50 mL.
- 0,1 M limunska kiselina pripravljena je otapanjem 2,1062 g u odmjernoj tikvici od 100 mL.
- 3 M octena kiselina dobivena je razrjeđenjem 17,16 mL ledene octene kiseline u odmjernoj tikvici od 100 mL.
- 1 M jantarna kiselina pripravljena je otapanjem odvage od 11,8059 g u odmjernoj tikvici volumena 100 mL.
- 1 M askorbinska kiselina dobivena je otapanjem 17,6159 g u odmjernoj tikvici volumena 100 mL.
- 0,01 M oksalna kiselina i pripravljena je otapanjem 0,1278 g u odmjernoj tikvici od 100 mL.
- 5 M NaOH – korištena za pripremu niza BR pufera, dobivena je otapanjem 20 g čvrstog NaOH u odmjernoj tikvici od 100 mL.
- Britton – Robinsonov pufer (BR pufer) pripremljen je otapanjem 10 g borne kiseline, 11,5 mL ledene octene kiseline te 14 mL koncentrirane fosforne kiseline u odmjernoj tikvici volumena 250 mL Ova ishodna otopina ima pH vrijednost 1, te je korištena za pripremu ostalih pufera do konačnog pH=10.50
- Otopina etilen glikola (EG) masenog udjela  $w=20\%$  pripravljena je razrjeđenjem 5,01 mL čistog EG u odmjernoj tikvici volumena 25 mL.

### 3.4. Sinteza nanočestica srebra

Sinteza nanočestica srebra prikazana je jednadžbom:



Kao metalni prekursor korišten je srebrov nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ), a kao reducens rabljena je 0,383 M otopina hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ). Pripremljene su 3 sinteze:

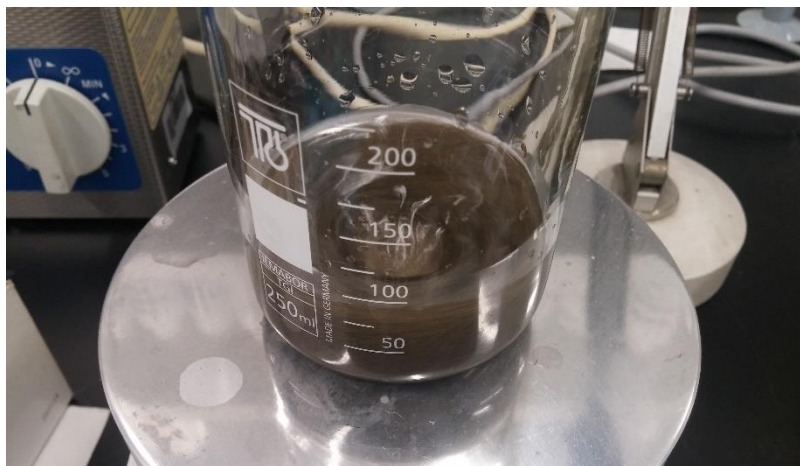
- 1. Sinteza: stabilizator – PAA, kiselina za taloženje – 0,1 M limunska kiselina
- 2. Sinteza: stabilizator – PMA, kiselina za taloženje – 0,1 M limunska kiselina

- 3. Sinteza: stabilizator – PAA, kiseline za taloženje – 0,1 M limunska kiselina, 3 M octena kiselina, 1 M jantarna kiselina, 1 M askorbinska kiselina i 0,01 M oksalna kiselina.

U sljedećim će poglavljima svaka sinteza biti detaljnije opisana.

### 3.4.1. 1. sinteza

Sinteza je provedena na sobnoj temperaturi miješanjem vodenih otopina reaktanata. Srebrov nitrat (3,9 g) otopljen je u vodi miješanjem na magnetskoj miješalici, te je otopina zaljučena dodatkom 1,15 M lužine. Nastali smeđi talog zatim je višekratno ispiran vodom (5 puta), pa je smjesi dodana otopina stabilizatora. Svježe pripremljene otopine hidrazina, s dodatkom PAA, peristaltičkom pumpom dodavana je u otopinu srebrova oksida prema unaprijed određenim vremenskim intervalima. Ukupno vrijeme provođenja sinteze nanočestica srebra trajalo je približno 22 minute. Reakcijska smjesa poprimila je tamnosmeđu boju s karakterističnim metalnim odsjajem nastalih nanočestica.

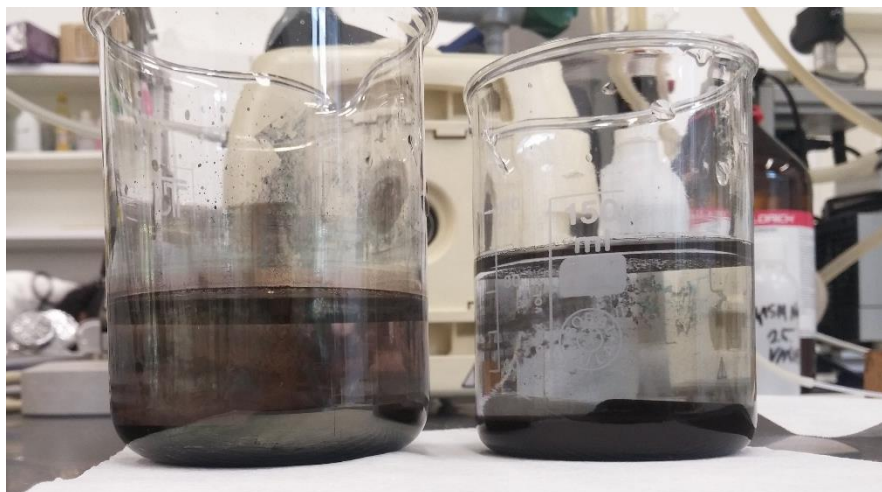


**Slika 19.** Reakcijska smjesa tijekom sinteze nanočestica srebra.

Pri kraju sinteze, metoda cikličke voltametrije primjenjuje se za kontrolu doseg kemijske reakcije. Pojava anodnog oksidacijskog vala karakterističnog za srebrove ione u cikličkom voltamogramu ukazuje na postojanje suviška iona srebra. Dodatkom reducensa u reakcijskoj otopini smanjuje se količina neizreagiranih srebrovih iona. Svaki dodatak reducensa provjerava se snimanjem novog cikličkog voltamograma. Postupak se ponavlja tako dugo dok se na grafičkom prikazu ne primijeti nepostojanje anodnog vala. U slučaju provedene sinteze naknadno je dodano još 1,7 mL otopine hidrazina. Nakon što je ustanovljen stehiometrijski omjer reaktanata, mali dio reakcijske smjese, označen kao nulti uzorak, uzima se za daljnja mjerenja.



Otopina na kraju sinteze zatim je podijeljena u dvije staklene čaše u koje je dodana 0,1 M limunska kiselina kao taložno sredstvo. Dodatak kiseline pospješuje deprotoniranje funkcionalne skupine stabilizatora adsorbiranog na površinu nanozrna, što za posljedicu ima taloženje čestica (Slika 20a).



**Slika 20.** a) Istaložene nanočestice srebra (gore); b) uzorak dobiven nakon sušenja (dolje).

Precipitacijom pripremljenih nanočestica dobiva se tamni, muljeviti talog koji se ispiru s dva obroka demineralizirane vode. Nakon toga slijedi sušenje u sušioniku pri 60 °C. Dobiveni praškasti uzorak (Slika 20b) mehanički se usitnjavanja u tarioniku, te je kao takav spreman za pripravu vodljive nano-tinte.

### 3.4.2. 2. sinteza

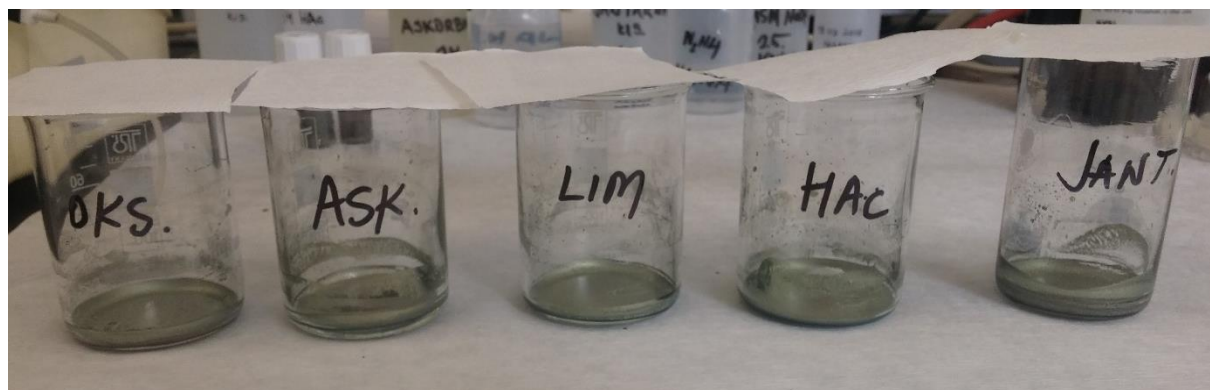
Ovaj je sintetski proces proveden identično kao u prethodno opisanoj sintezi. Jedina je razlika u primjeni poli(metilakrilne kiseline) kao stabilizirajućeg polimera. Dobiveni praškasti produkt bio je bakrene boje (Slika 21).



**Slika 21.** Istaložen i osušen uzorak iz sinteze.

### 3.4.3. 3. sinteza

Treća sinteza je provedena pri sobnoj temperaturi s navedenim kemikalijama i otopinama. Sintetski postupak je identično proveden kao u prethodno opisanim sintezama. Nakon završetka sinteze otopina je podijeljena u 5 čaša i u svaku čašu je dodana različita kiselina kao taložno sredstvo (0,1 M limunska kiselina, 3 M octena kiselina, 1 M jantarna kiselina, 1 M askorbinska kiselina i 0,01 M oksalna kiselina). Slijedi pranje, sušenje i usitnjavanje taloga (Slika 22).



**Slika 22.** Istaloženi i osušeni uzorci nanosrebra.

### 3.5. Priprema formulacija vodljive tinte na bazi nanočestica srebra

Kako bi nanotinta imala zadovoljavajuće karakteristike, maseni udio ( $w$ ) srebrnih nanočestica mora biti između 20% i 30 % [35]. Kao otapalo za tintu korištena je 20%-tna otopina etilen glikola. Njegova primjena je nužna radi postizanja zadovoljavajućih reoloških svojstava tinte (viskoznost i napetost površine).

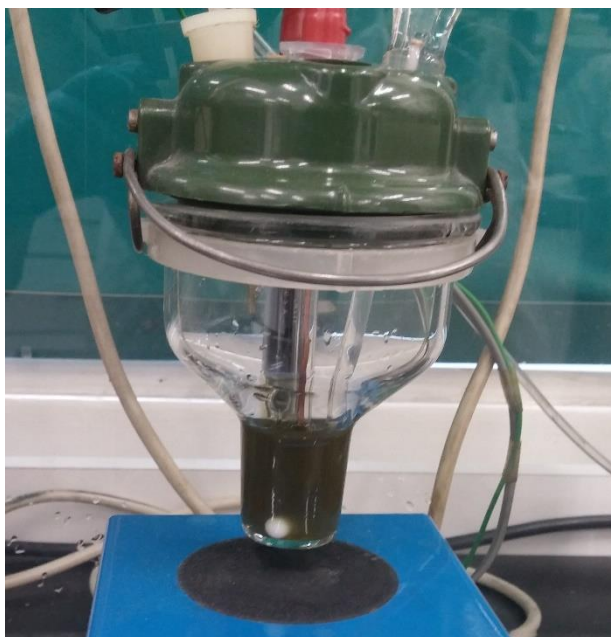
Nanotinta je pripremljena otapanjem 1,5 g praškastog uzorka u 5,5 mL otapala, te dodatkom alkohola za podešavanje pH vrijednosti medija. Da bi se postigla homogenost tinte, smjesa je bila podvrgnuta ultrazvučnoj kupelji. Snimanjem UV-VIS spektara potvrđena je homogena disperzija nanočestica u uzorku. Formulacija tinte na bazi nanosrebrnih čestica stabiliziranih poli(metilakrilnom kiselinom) i poli(akrilnom kiselinom) pripravljena je na identičan način.

Nanosrebrom pripremljenim u trećoj sintezi pripremljeno je pet formulacija vodljive tinte zbog uporabe pet različitih organskih kiselina kao taložnih sredstava. U ovim formulacijama maseni udio srebra bio je isti kao i u nultom uzorku uzetom na kraju sinteze, te je iznosio je 3,46%. Ovaj je maseni udio određen odvagom 100  $\mu$ L otopine na kraju sinteze, te je izračunat prema izrazu:

$$w(\text{AgNP}) = \frac{m(\text{AgNP})}{m(\text{otopine})} = \frac{3,5 \times 10^{-3} \text{ g}}{0,1011 \text{ g}} = 0,0346 = 3,46\% \quad (17)$$

### 3.6. Opis mjerenja

Metoda cikličke voltametrije (engl. *Cyclic Voltammetry*, CV) provedena je u neprotočnoj elektrokemijskoj ćeliji volumena 10 mL. Ćelija se sastoji od troelektrodnog sustava koji čine radna, referentna i pomoćna elektroda. Radna elektroda je disk elektroda od staklastog ugljika (engl. *Glassy Carbon*, GC), referentna elektroda je Ag|AgCl||3M KCl, a pomoćna elektroda je štapičasta platinska elektroda (Slika 23). Ovo mjerenje provodilo se u rasponu potencijala od -0,3 V do 0,8 V, s brzinom promjene potencijala od 50 mV/s. Prvo se mjeri odziv radne elektrode u 10 mL BR pufera određenog pH radi provjere čistoće površine same elektrode. Nakon toga se u pufer dodaje 50  $\mu$ L uzorka nanosrebra da bi se snimio hidrodinamički voltamogram.



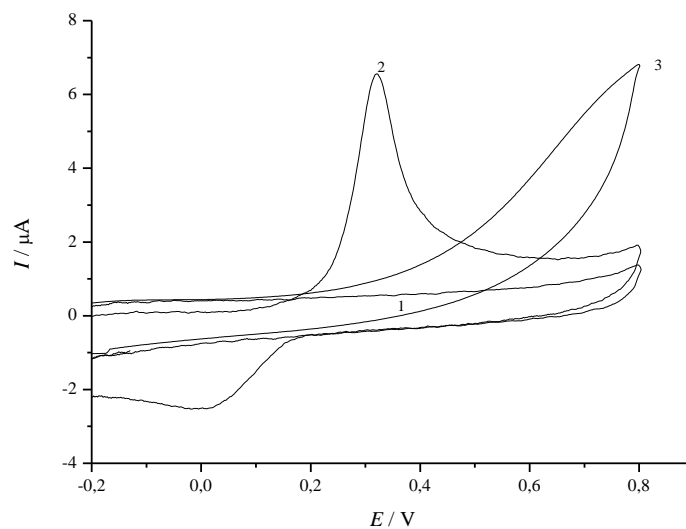
**Slika 23.** Elektrokemijska ćelija s uzorkom.

Mjerenje impedancije provedeno je tehnikom *single-sine* u istoj elektrokemijskoj ćeliji korištenoj za mjerenje cikličkih voltamograma. Impedancijski spektri snimani su pri potencijalu  $E=310$  mV i izmjeničnom naponu od 10 mV u frekvencijskom rasponu 1 MHz – 1 mHz.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Optimiranje reakcijskih uvjeta i sinteza nanočestica

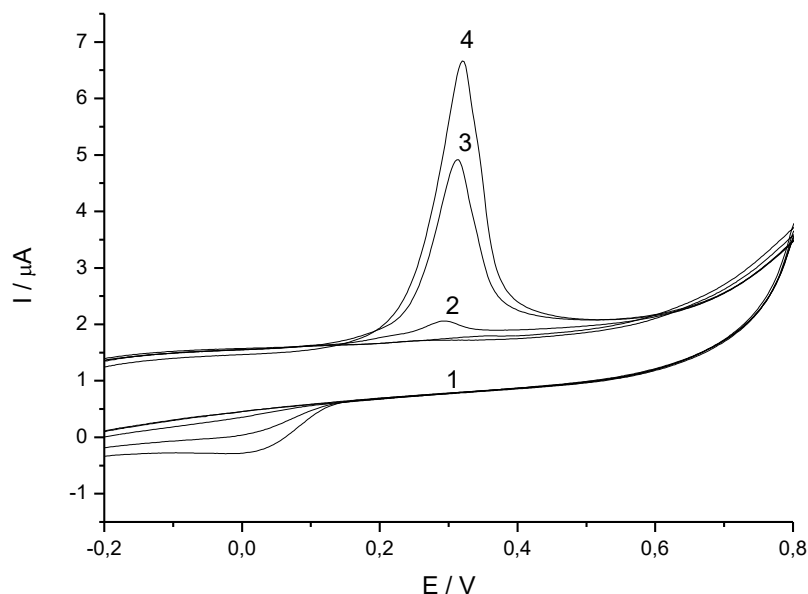
Neposredno prije pripreve nanočestica srebra redukcijom iz vodene otopine, bilo je potrebno optimirati reakcijske parametre radi što boljeg praćenja samog sintetskog procesa. Odziv elektrode od staklastog ugljika u otopinama reaktanata opisan je uporabom cikličke voltametrije kao mjerne tehnike.



**Slika 24.** Ciklički voltamogrami dobiveni u otopini osnovnog elektrolita (BR pufer pH=10.0 **1**) dodatkom: 200  $\mu\text{M}$  otopine  $\text{AgNO}_3$  (**2**); 77  $\mu\text{M}$  otopine hidrazina (**3**). Snimano u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji s promjenom potencijala od 50 mV/s.

Na ovom grafičkom prikazu vidljivo je da do oksidacije srebra (krivulja **2**) dolazi pri nižim potencijalima nego što je to potrebno za oksidaciju molekule hidrazina (**3**). Shodno tome, možemo zaključiti da se GC disk elektroda može koristiti kao senzor za praćenje koncentracije neizreagiranih reaktanata u reakcijskoj smjesi.

Na kraju sintetskog postupka cikličkom se voltametrijom provjerava doseg kemijske reakcije.



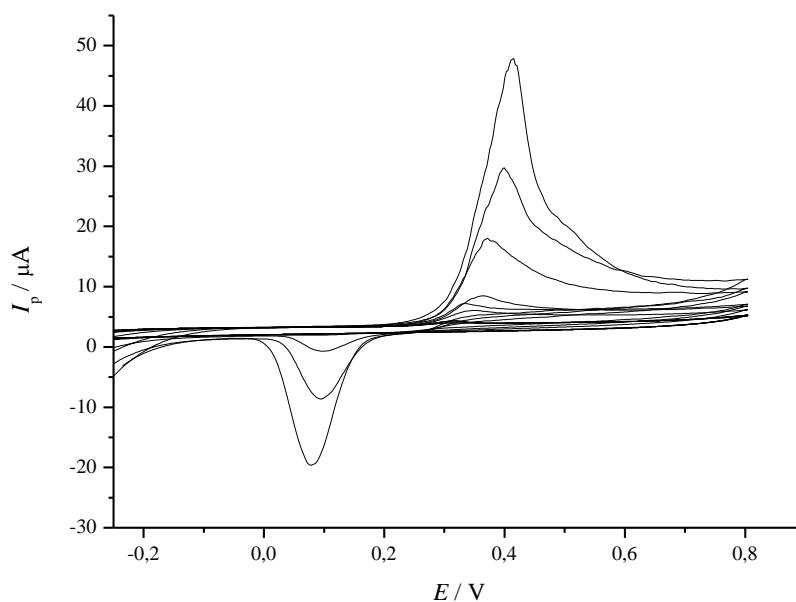
**Slika 25.** Prikaz cikličkih voltamograma izmjerenih na kraju 1. sinteze u BR puferu pH=10.0; (1) odziv GC elektrode u otopini pufera; smanjenje strujnih odziva u reakcijskoj smjesi dodatkom reducensa (4),(3),(2).

Na Slici 25. prikazan je ciklički voltamogram izmjeren u otopini osnovnog elektrolita neposredno pri kraju sinteze. Voltamogram označen brojem 1 prikazuje odziv disk elektrode u otopini čistog pufera. U alkalnom mediju, uslijed deprotonirane funkcionalne skupine polimernog stabilizatora, površina srebrnih nanozrna je negativno nabijena. Među nanočesticama, ali i između njih te negativno nabijene elektrode, javljaju se odbojne Coulombove sile, što pridonosi stabilizaciji same suspenzije. Međutim, u reakcijskoj smjesi prisutni neizreagirani ioni srebra ( $\text{Ag}^+$ ) dolaze do površine elektrode, što se na cikličkom voltamogramu očituje kao val. Dodatkom hidrazina dolazi do redukcije suviška  $\text{Ag}^+$  kationa, smanjuje se njihova koncentracija, a s time i visina vrha vala (krivulje označene brojevima 2-4). Ovim smo potvrdili da se ciklička voltometrija može koristiti kao brza i efikasna metoda za potvrdu dodatka reaktanata u njihovom stehiometrijskom omjeru.

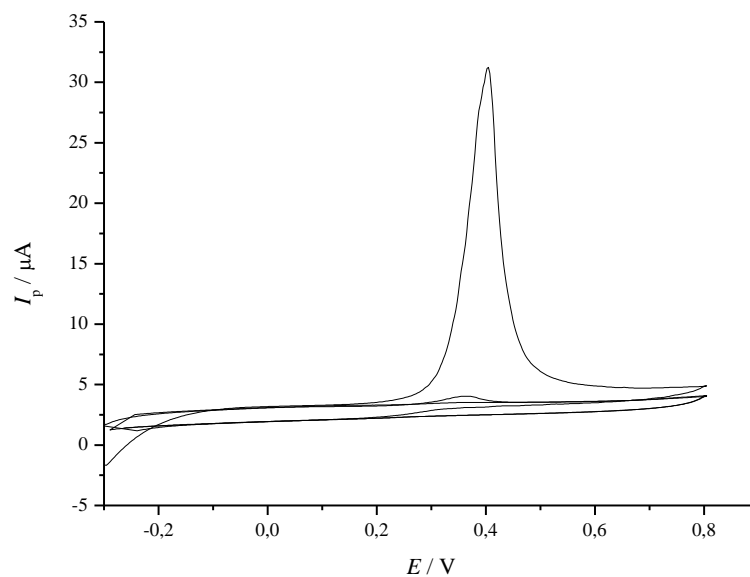
## 4.2. Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom)

### 4.2.1. Ciklički voltamogrami formulacije

Kako bi se odredila stabilnost formulacije vodljive tinte, snimljeni su ciklički voltamogrami u BR puferima pH vrijednosti od 10.5 do 4.5. Voltamogrami su dobiveni dodatkom 150  $\mu\text{L}$  uzorka formulacije nanotinte ( $w(\text{PAA-AgNP})=20\%$ ) u 10 mL pufera određenog pH. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 26 i 27.



**Slika 26.** Ciklički voltamogrami snimljeni dodatkom 150  $\mu\text{L}$  formulacije PAA-AgNP u 10 mL BR pufera pH vrijednosti 10.0–6.0.



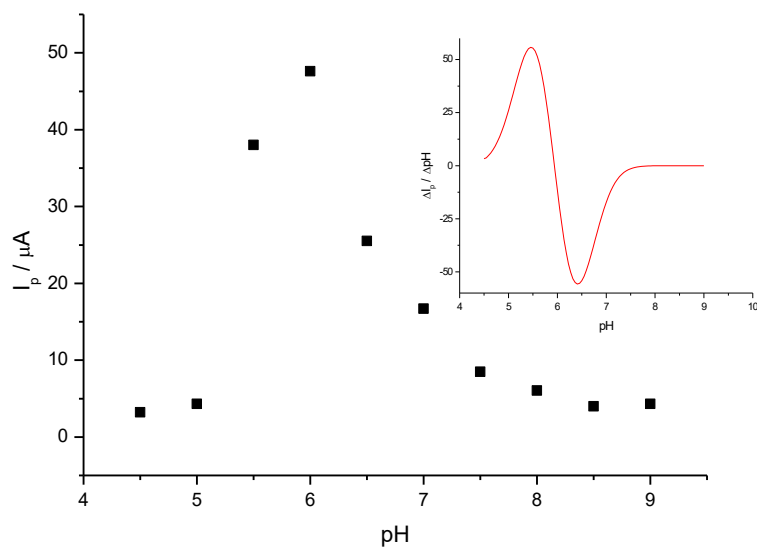
**Slika 27.** Ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferima pH vrijednosti od 5.5–4.5 uz dodatak formulacije nanosrebra stabiliziranog poli(akrilnom kiselinom).

Iz cikličkih voltamograma prikazanih na Slici 26 vidljivo je da promjenom pH vrijednosti pufera iz lužnatog prema kiselom mediju, dolazi do povećanja strujnog maksimuma. Nadalje, ako se pH pufera mijenja u području od pH 5.5 do 4.5, vrh odzivne krivulje se smanjuje, dok ne dostigne vrijednost osnovnog elektrolita (Slika 27).

Na temelju vrijednosti strujnih odziva prikazanih na Slici 28 može se zaključiti kako je formulacija nanotinte stabilna u jako lužnatom mediju. Zbog deprotonirane karboksilne skupine polimernog stabilizatora, na površini nanočestica generira se negativan naboj. Pojava odbojnih Coulombovih sila među česticama, kako i između samih nanozrna i površine elektrode, doprinosi steričkoj stabilizaciji homogene suspenzije. Kako se pH vrijednost medija mijenja iz lužnatog prema kiselom, dolazi do protonacije funkcionalne skupine PAA, te vrijednosti odzivnih struja rastu i dosežu svoj maksimum. Smanjenjem pH vrijednosti pufera ispod  $\text{pH} = 6.0$ , sve karboksilne skupine poli(akrilne kiseline) postaje protonirane. Budući da nema više elektrostatskog odbijanja između nanočestica, dolazi do njihovog rasta i taloženja. Ovo se na cikličkom voltamogramu očituje u izraženom padu vrijednosti strujnih maksimuma. Na dnu elektrokemijske ćelije javlja se vidljivi talog (Slika 29).



Da bismo mogli odrediti  $pK_a$  vrijednost stabilizatora potrebno je derivirati krivulju prikazanu Slikom 28. Obzirom na manji broj mjernih točaka prije derivacije potrebno je interpolirati krivulju kroz dobivene točke. Interpolacija je provedena krivuljom po *Gauss-u*, a zatim je određena prva derivacija primjenom programa *ORIGIN*. pH vrijednost koja je određena u točki minimuma na krivulji dobivenoj derivacijom izmjenjenih podataka odgovara  $pK_a$  vrijednosti adsorbirane PAA, koja u ovom slučaju iznosi 6.45. Identičan je postupak obrade rezultata ponovljen za sve obavljene eksperimente.



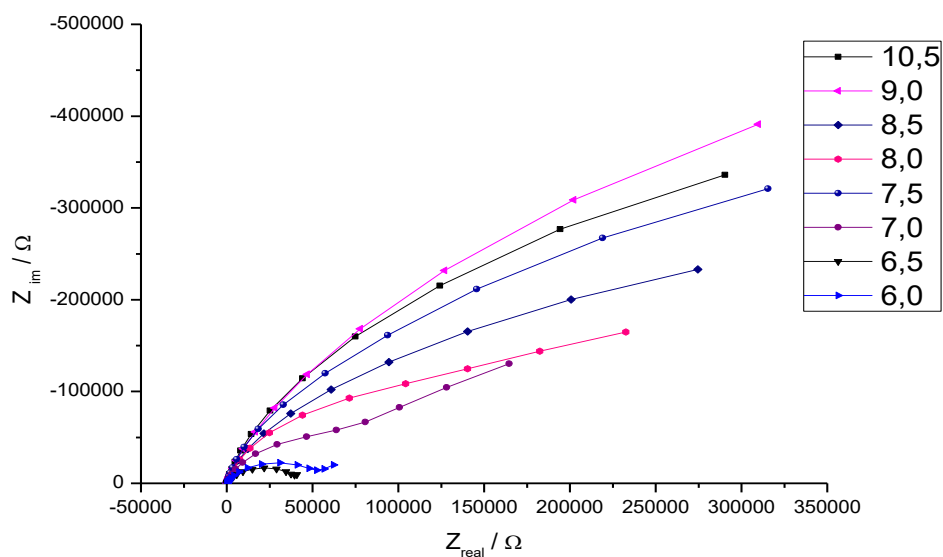
**Slika 28.** Prikaz maksimalnih strujnih odziva o pH vrijednosti pufera; očitano s voltamograma prikazanih slikama 26 i 27. Umetak u desnom kutu daje prvu derivaciju prikazane krivulje.



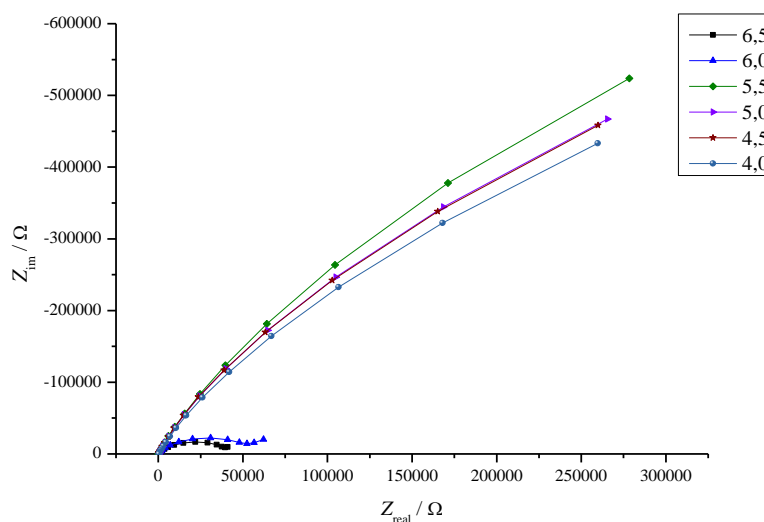
**Slika 29.** Istaložene nanočestice srebra u BR puferu pH=4.5.

#### 4.2.2. Impedancijski spektri formulacije

Impedancijski spektri snimljeni su u puferkim otopinama pH vrijednosti 10.5–4.0. U elektrokemijsku ćeliju dodano je 10 mL pufera poznate pH vrijednosti i 150  $\mu\text{L}$  uzorka formulacije nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom).

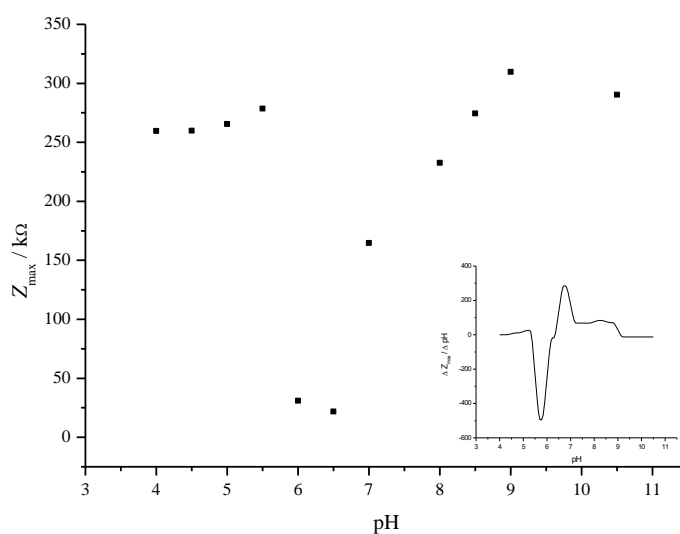


**Slika 30.** Impedancijski spektri snimljeni u puferkim otopinama različitih pH vrijednosti uz dodatak nanočestica srebra.



**Slika 31.** Impedancijski spektar snimljen u BR puferima raspona pH vrijednosti 6.5 – 4.0, uz dodatak nanosrebra.

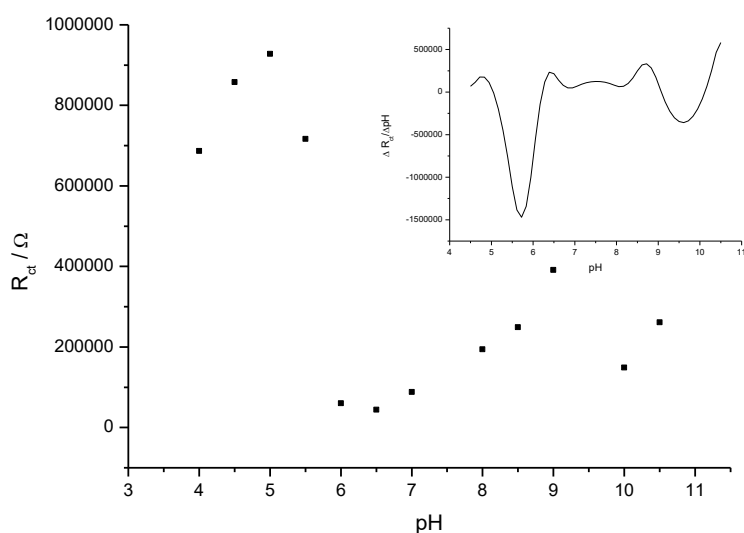
Impedancijski spektri prikazani na Slikama 30. i 31. podudaraju se s rezultatima dobivenim cikličkom voltametrijom. Pri visokim pH vrijednostima, tj. u lužnatom mediju, impedancijski otpori su vrlo visoki, što odgovara malim vrijednostima odzivne struje u cikličkim voltamogramima. Daleko najmanji impedancijski otpori su kod pH vrijednosti BR pufera 6.5 i 6.0, što odgovara najvišim strujnim odzivima u cikličkim voltamogramima. Vrijednosti maksimalnih impedancija u ovisnosti o pH medija prikazani su na Slici 32.



**Slika 32.** Prikaz maksimalne vrijednosti impedancija u ovisnosti o pH; umetak prikazuje prvu derivaciju eksperimentalnih podataka.

Mjerene vrijednosti impedancije poprimaju najveće vrijednosti u visoko alkalnom i kiselom mediju, dok se najmanje mogu očitati u blago kiselim uvjetima. Prva derivacija eksperimentalno dobivenih podataka daje krivulju čiji minimum ukazuje na  $pK_a$  vrijednost PAA adsorbirane na površini nanočestica srebra (umetak na Slici 32.). Vrijednost  $pK_a$  određena iz impedancijskih parametara u korelaciji je s vrijednosti dobivenom primjenom cikličke voltametrije.

Drugi način obrade impedancijskih podataka temeljio se na određivanju vrijednosti otpora prijenosa naboja primjenom Randlesovog ekvivalentnog kruga,  $R(Q(RW))$ . Dobivene vrijednosti  $R_{ct}$  kao funkcije pH medija prikazane su na Slici 33. s dodanim grafičkim prikazom derivacije krivulje. Maksimumom derivacijske krivulje određena je  $pK_a$  vrijednost adsorbirane PAA i ona iznosi 6.4, što se poklapa s rezultatom cikličke voltametrije.

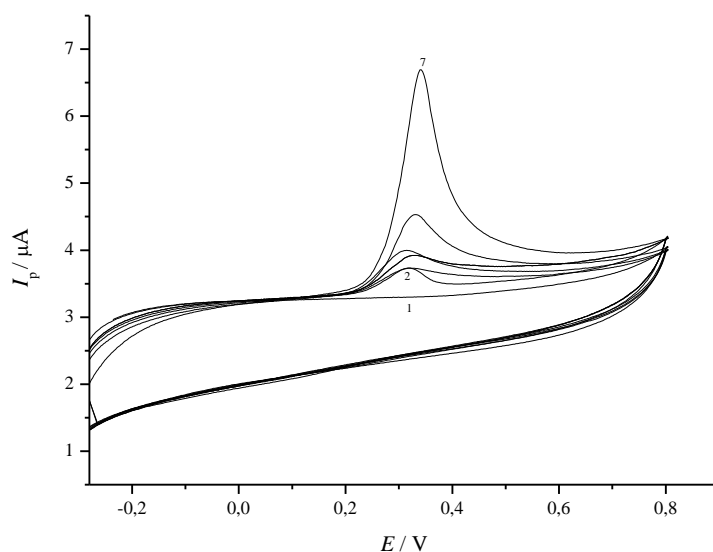


**Slika 33.** Prikaz otpora prijenosu naboja,  $R_{ct}$ , kao funkcija pH vrijednost medija. Umetak prikazuje prvu derivaciju dobivenih podataka.

### 4.3. Elektrokemijska karakterizacija formulacije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(metilakrilnom kiselinom)

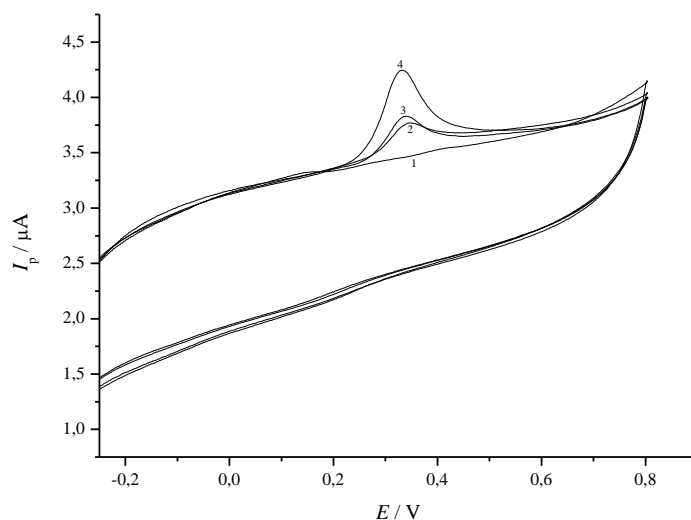
#### 4.3.1. Ciklički voltagrami formulacije

Za detaljniju karakterizaciju pripravljene vodljive tinte snimljen je niz cikličkih voltamograma u BR puferkim otopinama raspona pH vrijednosti od 10.0 do 4.5, prikazanih na slikama 34 i 35. Tinta je napravljena na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(metakrilnom kiselinom), gdje je  $w(\text{PMA-AgNP})=20\%$ , a voltamogrami su dobiveni dodatkom 50  $\mu\text{L}$  tinte u 10 mL odabranog pufera.



**Slika 34.** Ciklički voltamogrami snimljeni u nizu BR pufera pH vrijednosti 10.0–6.0 uz dodatak formulacije nanosrebra stabiliziranog poli(metilakrilnom kiselinom) (krivulje 2-7).

Voltamogram označen brojkom 1 predstavlja osnovni elektrolit.



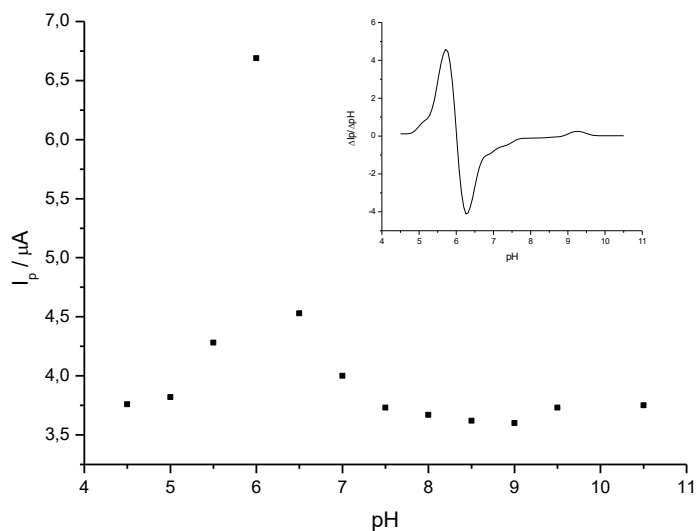
**Slika 35.** Ciklički voltamogram snimljen u puferским otopinama pH vrijednosti od 5.5–4.5 (krivulje 2-4) uz dodatak formulacije nanosrebra stabiliziranog poli(metakrilnom kiselinom); krivulja 1 označava osnovni elektrolit.

Na nizu cikličkih voltamograma, prikazanih slikama 34 i 35, može se vidjeti različita visina strujnog maksimuma s promjenom pH vrijednosti BR pufera. Najveći strujni maksimum detektiran je krivuljom označenom brojkom 7 (Slika 34.), što odgovara pH vrijednosti 6.0. Na Slici 35, maksimalna vršna struja opisana je voltamogramom 4, što predstavlja pufer pH = 5.5.

Molekula metakrilne kiseline, isto kao i sama akrilna kiselina, sadržava karboksilnu grupu kao funkcionalnu skupinu. Shodno tome, površinski adsorbirana poli(metakrilna kiselina) posjeduje slobodne karboksilne skupine podložne disocijaciji u ovisnosti o pH medija u kojem se nalaze. Kod objašnjavanja dobivenih voltamograma, kao i kod grafičkog prikaza vršnih struja vs pH medija (Slika 36), može se primijeniti isto tumačenje kao i kod srebrnih nanočestica stabiliziranih s PAA. Niski strujni odzivi dobiveni u lužnatom mediju upućuju na stabilnu suspenziju nanosrebra. Dakle, karboksilne skupine adsorbiranog polimera su u potpunosti deprotonirane, dajući tako nanočestice negativnog površinskog naboja, što doprinosi elektrostatskoj stabilizaciji same tinte. Pri pH=6.0 dolazi do interakcije sada većinom protoniranih nanočestica s elektrodom, što rezultira detekcijom maksimalnog strujnog odziva. Izrazito niske vrijednosti vršnih struja, dobivene u kiselom području, upućuju na maksimalno protonirane nanočestice. Budući da je u samoj ćeliji tijekom eksperimenta

primijećen nastanak taloga, ovakve vrijednosti vršnih struja upućuju na potpunu destabilizaciju pripravljene tinte .

Deriviranjem eksperimentalnih podataka primjenom *Gauss*-ove funkcije po pH-jedinicama (umetak Slike 36), dobiva se krivulja čiji minimum upućuje na  $pK_a$  vrijednost adsorbirane poli(metakrilne kiseline) koja iznosi 6.3.



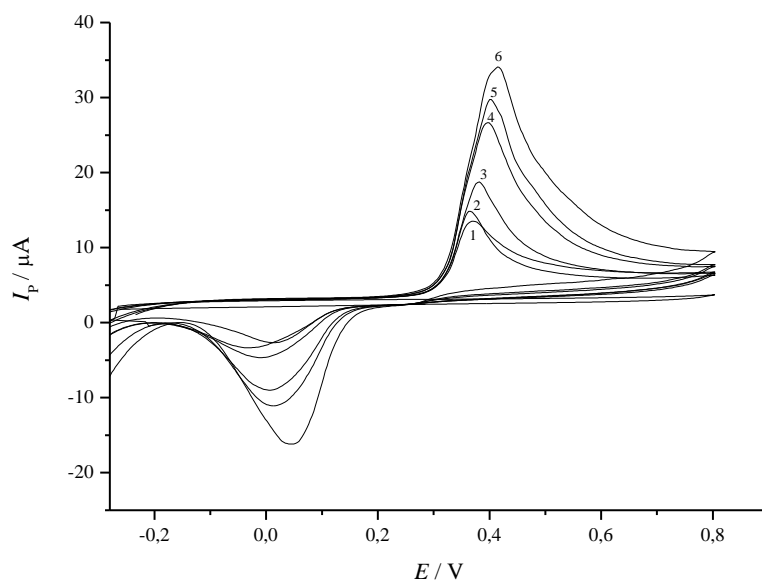
**Slika 36.** Prikaz ovisnosti maksimalnih strujnih odziva o pH vrijednosti medija; umetak prikazuje prvu derivaciju dobivenih podataka.

#### 4.4. Nanočestice srebra stabilizirane s PAA dobivene taloženjem slabim organskim kiselinama

##### 4.4.1. Formulacije nanočestica taloženih slabim organskim kiselinama

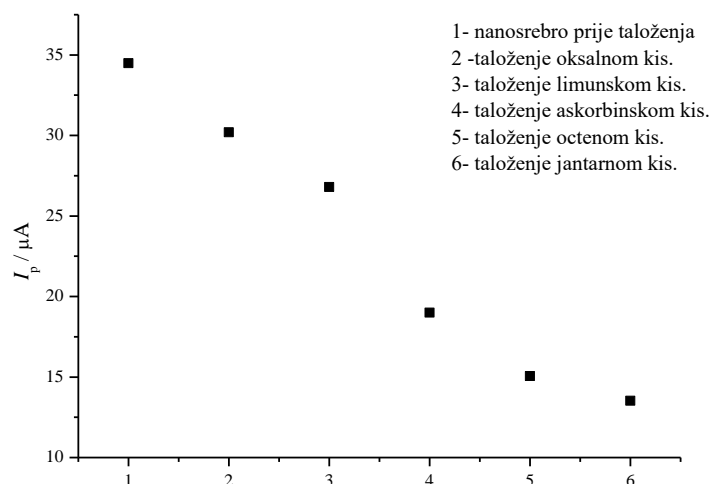
Kod ove sinteze, kao taložno sredstvo korištene su slabe organske kiseline, i to redom: oksalna, limunska, askorbinska, jantarna i octena. Budući da je kod prethodnih sinteza najveći strujni odziv vodljive tinte zamijećen pri pH vrijednosti 6.0, ovaj je pufer odabran kao osnovni elektrolit za provjeru utjecaja kiselina na taloženje stabiliziranih nanočestica srebra. Maseni udio nanosrebra je u svim uzorcima isti i iznosi 3,4%.

Ciklička voltametrijia provedena je dodatkom 150  $\mu\text{L}$  formulacije u 10 mL odabranog BR pufera. Dobiveni voltamogrami prikazani su na Slici 37. Odgovarajući maksimumi strujnih odziva su prikazani na Slici 38.



**Slika 37.** Ciklički voltamogrami snimljeni dodatkom 150  $\mu\text{L}$  nanosrebra u 10 mL pufera pH=6.0. Nanočestice su taložene dodatkom slabih organskih kiselina, i to redom: jantarne (1), octene (2), askorbinske (3), limunske (4) i oksalne (5). Voltamogram označen brojkom 6 predstavlja čisti pufer.

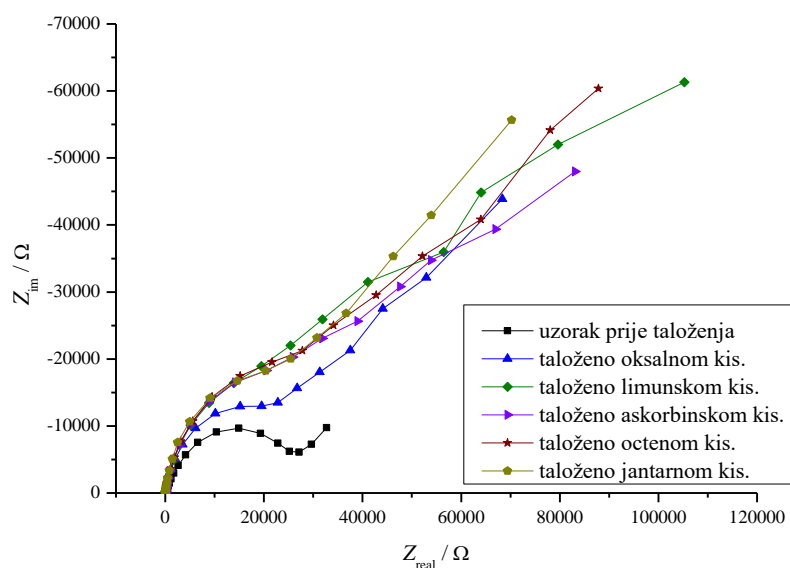




**Slika 38.** Prikaz maksimalnih strujnih odziva za uzorke nanosrebra prije taloženja i nakon taloženja sa slabim organskim kiselinama.

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da najveću vrijednosti strujnog odziva ima uzorak nanočestica srebra uzet na kraju sinteze. Od uzoraka precipitiranih različitim organskim kiselinama, najviši strujni odziv primjećen je kod uporabe oksalne kiseline kao taložnog sredstva. Zatim slijede redom nanočestice taložene limunskom, askorbinskom, octenom i jantarnom kiselinom.

S ovim rezultatima se podudaraju i rezultati dobiveni impedancijskim mjerenjem prikazani na Slici 39 te maksimalne vrijednosti impedancija prikazanih Slikom 40. Naime, što je veća vrijednost struje odziva u cikličkom voltamogramu, to je manja vrijednost impedancijskog otpora. Prema tome, najmanji impedancijski otpor ima uzorak nanočestica srebra uzet prije taloženja, a najveću vrijednost ima uzorak taložen jantarnom kiselinom.



**Slika 39.** Impedancijski spektri snimljeni u puferskoj otopini pH=6.0 za uzorak nanosrebra prije taloženja i uzorke nanosrebra taložene slabim organskim kiselinama.

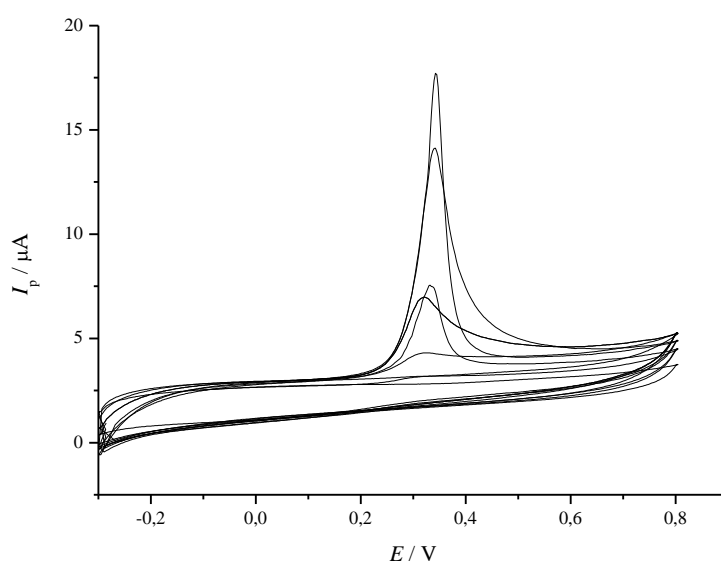


**Slika 40.** Prikaz maksimuma impedancije na difuzijskom krugu za uzorak nanosrebra prije taloženja i uzorke nanosrebra taložene slabim organskim kiselinama.

#### 4.4.2. Nanočestice srebra prije taloženja

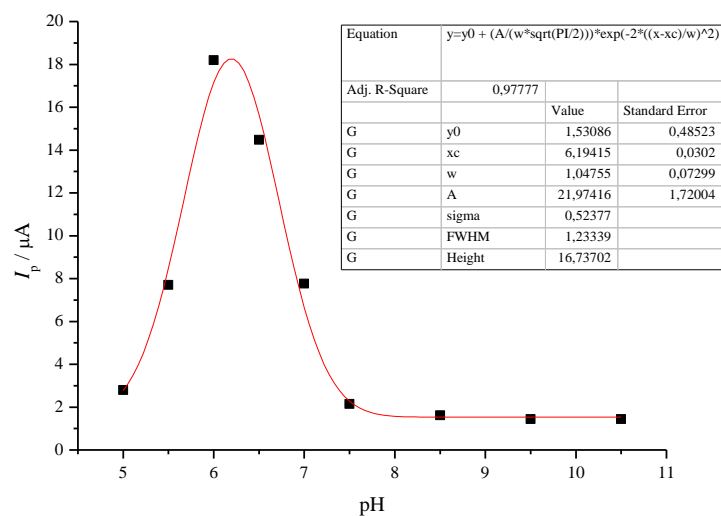
Kako bi se mogao odrediti utjecaj kiselina za taloženje na stabilizirane nanočestice srebra, uzet je uzorak nanočestica prije samog taloženja (nulti uzorak). U ovoj sintezi su nanočestice stabilizirane poli(akrilnom kiselinom).

Snimljen je niz cikličkih voltamograma u BR puferima u intervalu pH vrijednosti od 10.5–5.0, koji su prikazani na Slici 41. Uzorci su snimljeni dodatkom 75  $\mu\text{L}$  nultog uzorka u 10 mL pufera određenog pH. Maseni udio nanosrebra u ovom uzorku je 3,4 %.

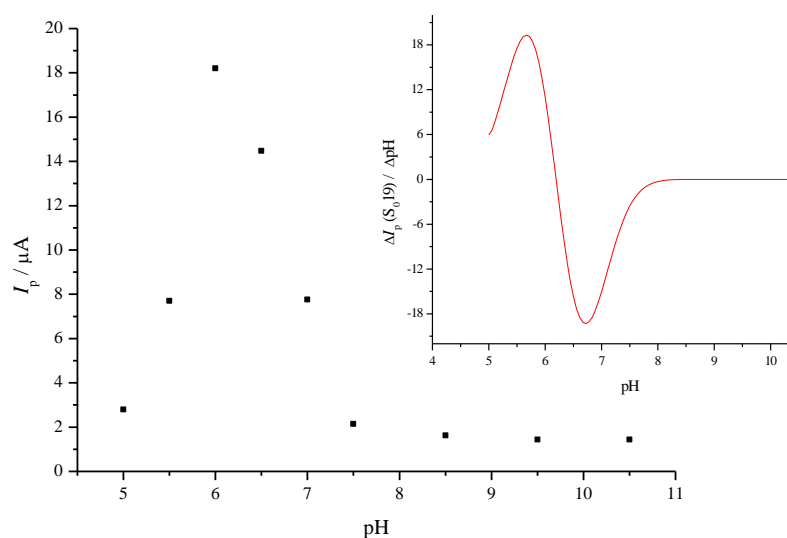


**Slika 41.** Voltamogrami snimljeni za nulti uzorak u otopinama BR pufera pH vrijednosti od 10.5 do 5.0.

Ovisnost maksimuma strujnih odziva o pH vrijednosti pufera prikazana je na Slici 42. Iz prikazanih podataka se vidi da je otopina vrlo stabilna u području pH od 10.5 do 7.5. Prijelazom u blago kiselo područje, vrijednosti struja vrha vala postupno rastu i postižu maksimum pri  $\text{pH}=6.0$ . Nakon toga, vrijednosti vršnih strujnih odziva ponovno padaju, odnosno dolazi do taloženja nanočestica.



**Slika 42.** Prikaz struje vrha vala kao funkcije pH. Linija prikazuje interpolacijsku *Gauss*-ovu krivulju.

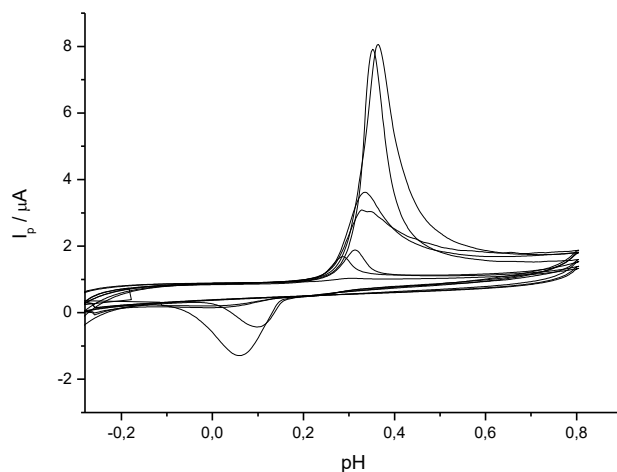


**Slika 43.** Ovisnost strujnih odziva o pH vrijednosti BR pufera. Dodani grafički prikaz pokazuje prvu derivaciju interpolirane krivulje.

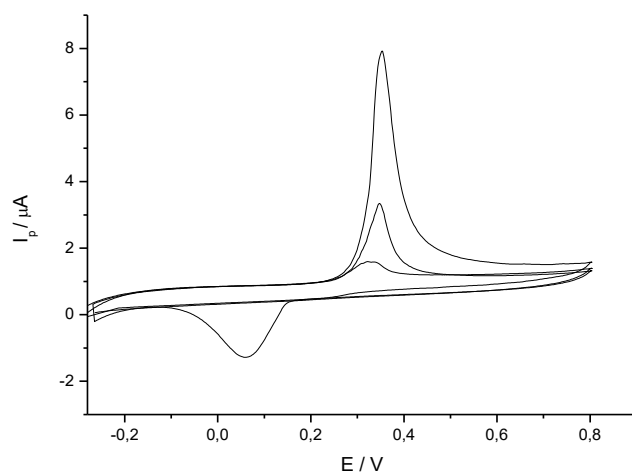
Na Slici 42. prikazane su maksimalne vrijednosti strujnih odziva u ovisnosti o pH vrijednosti medija. Minimum na grafičkom prikazu derivirane krivulje ukazuje na  $pK_a$  vrijednost poli(akrilne kiseline) koja iznosi 6.7.

#### 4.4.3. Formulacija nanočestica taloženih octenom kiselinom

Ciklička voltametrijja formulacije nanočestica taloženih octenom kiselinom dobivena je pomoću 75  $\mu\text{L}$  uzorka u 10 mL pufera određene pH vrijednosti. Dobiveni voltamogrami su prikazani na Slikama 44 i 45.

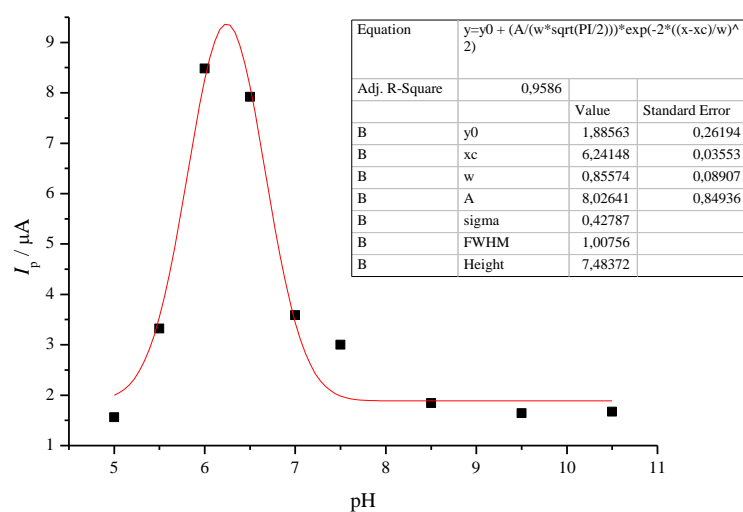


**Slika 44.** Ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferima pH vrijednosti od 10.5 do 6.0 sa uzorkom nanočestica srebra taloženih octenom kiselinom.

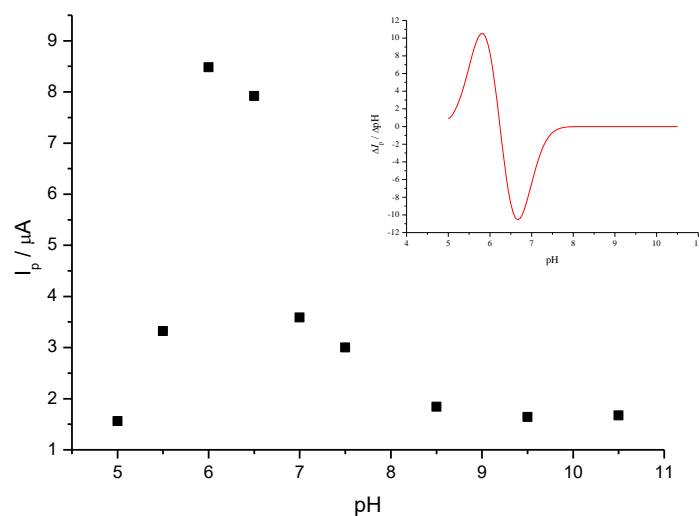


**Slika 45.** Ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferima pH vrijednosti od 6.0 do 5.0 sa uzorkom nanočestica srebra taloženih octenom kiselinom.

Odzivne krivulje cikličkog voltamograma pokazuju rast vrha vala promjenom pH vrijednosti medija iz jako lužnatog prema blago kiselom. Strujni odziv postiže maksimalnu vrijednost pri pH=6.0. Daljnjom promjenom pH prema kiselom dolazi do pada vrijednosti vršne struje te destabilizacije i taloženja nanočestica. Slika 46. prikazuje ovisnost maksimalne vrijednosti strujnih odziva o pH vrijednosti BR pufera. Interpolacijom je dobivena *Gauss*-ova krivulja koja se zatim derivira. Minimum prve derivacije (umetak na Slici 47.) ukazuje na  $pK_a$  vrijednosti PAA koja iznosi 6.65.



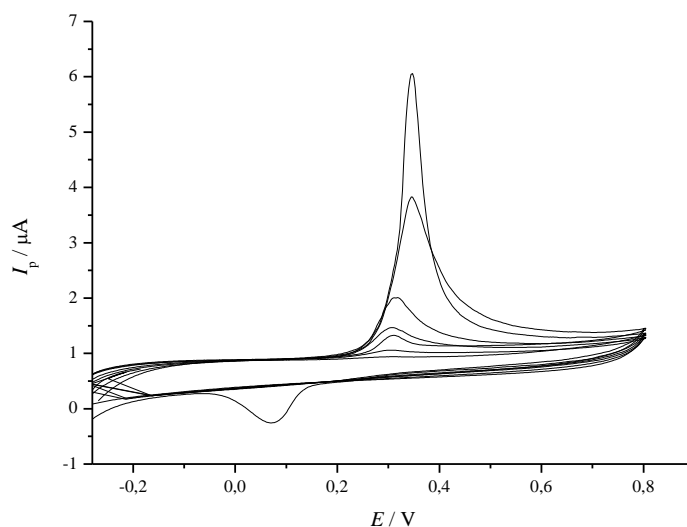
**Slika 46.** Prikaz ovisnosti maksimalnih vrijednosti strujnih odziva o pH vrijednosti medija. Linija prikazuje interpoliranu *Gauss*-ovu krivulju.



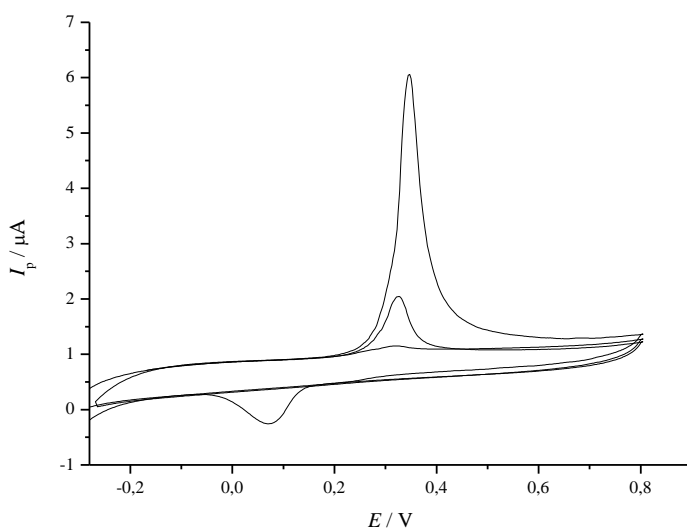
**Slika 47.** Ovisnost maksimalnih strujnih odziva o pH vrijednosti medija za uzorak PAA-AgNP taložene octenom kiselinom. Eksperimentalni podaci očitani su sa prethodnih slika. Umetak prikazuje prvu derivaciju interpolirane *Gauss*-ove krivulje.

#### 4.4.4. Formulacija nanočestica taloženih jantarnom kiselinom

Ciklička voltimetrija je provedena i za formulaciju nanočestica srebra taloženih jantarnom kiselinom. Korišteno je po 10 mL BR pufera vrijednosti pH od 10.5 do 5.0 i 75  $\mu\text{L}$  uzorka. Dobiveni rezultati su prikazani na Slikama 48 i 49. te je na njima vidljiv trend rasta maksimalne vrijednosti strujnog odziva promjenom pH vrijednosti medija iz jako lužnatog prema neutralnom. Nakon što je maksimalna vrijednost strujnog odziva postignuta pri pH=6.0, vrijednosti vrha vala padaju.



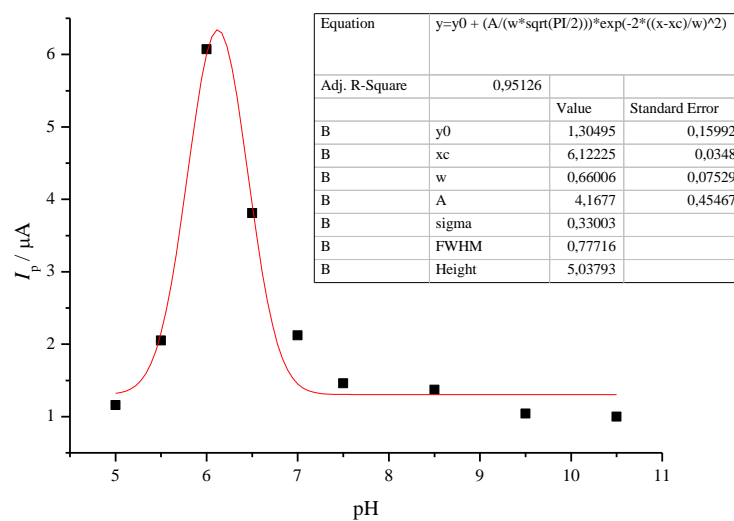
**Slika 48.** Ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferima pH vrijednosti od 10.5 do 6.0 uz dodatak formulacije nanosrebra stabiliziranog poli(akrilnom kiselinom) i taloženog jantarnom kiselinom



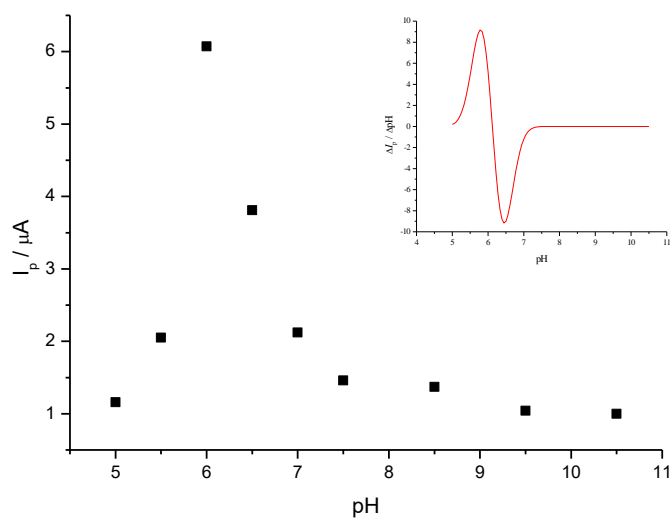
**Slika 49.** Ciklički voltamogrami snimljeni u nizu BR pufera pH vrijednosti od 6.0 do 5.0 sa uzorkom nanočestica srebra taloženih jantarnom kiselinom.

Maksimalne vrijednosti strujnih odziva, očitane s cikličkih voltamograma, prikazane su na Slici 50. Prva derivacija interpolirane krivulje po *Gauss*-u prikazana je kao umetak na Slici 51. Minimum krivulje ukazuje na  $pK_a$  vrijednost adsorbirane poli(akrilne kiseline), koja za ovaj slučaj iznosi 6.45.





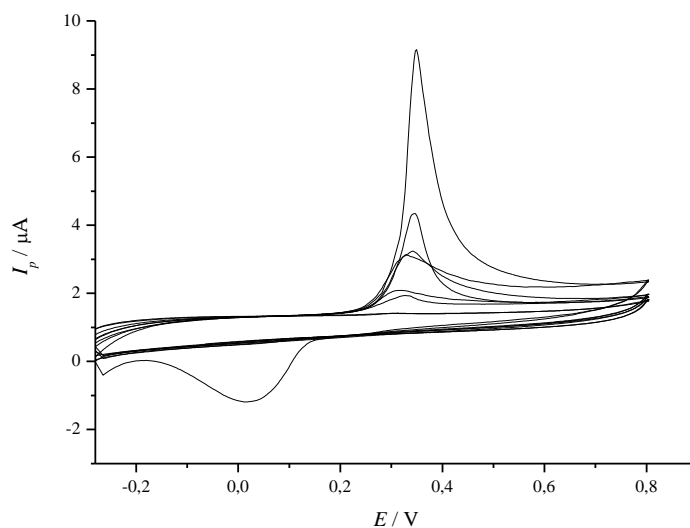
**Slika 50.** Prikaz maksimalnih strujnih odziva o pH vrijednosti pufera. Linija prikazuje interpoliranu *Gauss*-ovu krivulju.



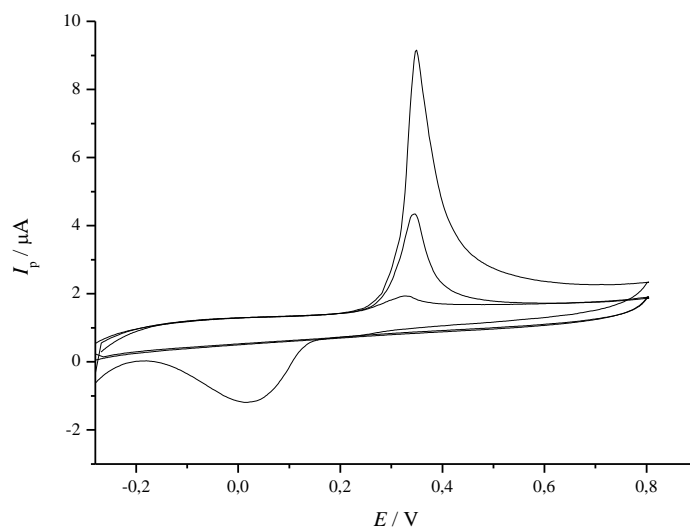
**Slika 51.** Prikaz ovisnosti maksimalnih vrijednosti vršnih struja o pH za uzorak nanosrebra taložen jantarnom kiselinom; umetak prikazuje prvu derivaciju interpolirane *Gauss*-ove krivulje.

#### 4.4.5. Formulacija nanočestica srebra taloženih askorbinskom kiselinom

Ciklički voltamogrami formulacije nanočestica srebra taloženih askorbinskom kiselinom dobiveni su mjerenjem u 10 mL otopine pufera vrijednosti pH od 10.5–5.0 i 75  $\mu\text{L}$  uzorka.

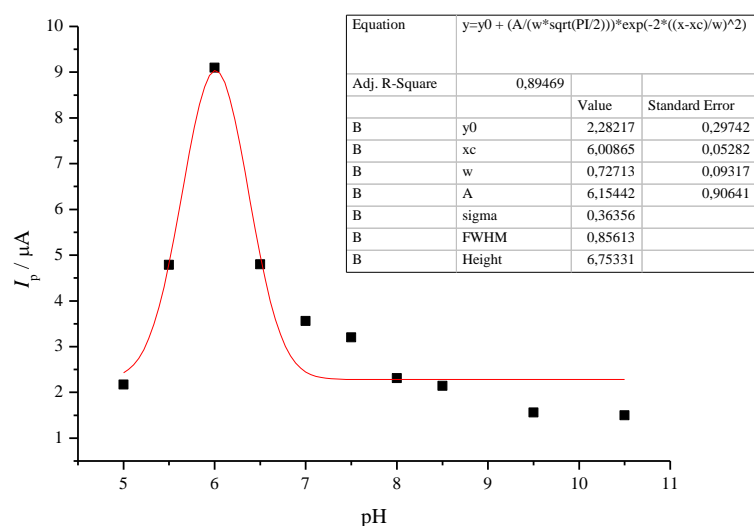


**Slika 52.** Ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferima pH vrijednosti od 10.5 do 6.0 uz dodatak formulacije nanosrebra taloženog askorbinskom kiselinom.

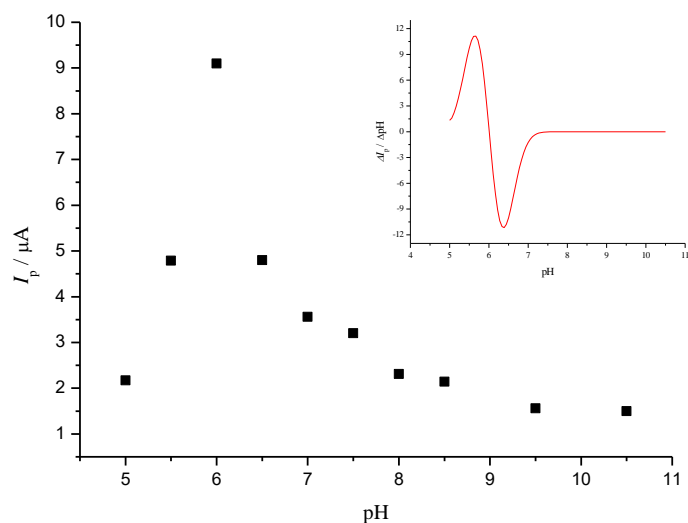


**Slika 53.** Ciklički voltamogrami snimljeni u puferским otopinama pH vrijednosti od 5.0-6.0 sa uzorkom formulacije nanočestica srebra taloženih askorbinskom kiselinom.

Rezultati dobiveni mjerenjem prikazani su na Slikama 52 i 53., dok su maksimalne vrijednosti strujnih odziva u ovisnosti o pH medija prikazani na Slici 54. Formulacija nanočestica srebra taloženih askorbinskom kiselinom je stabilna u lužnatim i neutralnim puferima. U blago kiselom mediju dolazi do protoniranja karboksilne skupine PAA, što se očituje u povećanju vrijednosti strujnog odziva. Maksimalna vrijednost vršne struje zabilježena je pri pH=6. U jako kiselom mediju dolazi do taloženja nanočestica i strujni odzivi postaju sve manji. Destabilizirane nanočestice talože na dnu elektrokemijske ćelije. Prva derivacija strujnih maksimuma po pH jedinicama prikazana je u umetku Slike 55 i ukazuje na  $pK_a$  vrijednost PAA od 6.4.



**Slika 54.** Prikaz maksimalnih strujnih odziva o pH vrijednosti BR pufera. Linija prikazuje interpoliranu *Gauss*-ovu krivulju.



**Slika 55.** Prikaz ovisnosti maksimalnih vrijednosti struja odziva o pH vrijednosti medija za uzorak nanočestica srebra taloženih askorbinskom kiselinom; umetak prikazuje prvu derivaciju interpoliranih podataka.

#### 4.4.6. Usporedba eksperimentalno određenih $pK_a$ vrijednosti

U trećoj sintezi nanočestice su stabilizirane poli(akrilnom kiselinom),  $M_w=1800$ , čija je  $pK_a$  vrijednosti poznata i iznosi 6.4. Stabilizirane nanočestice su zatim taložene pomoću 3 slabe organske kiseline. Tablici 2. prikazuje maksimalne strujne odzive i pripadajuće  $pK_a$  vrijednosti uzoraka prije i nakon taloženja.

**Tablica 2.** Prikaz vršnih struja i eksperimentalno određenih  $pK_a$  vrijednosti adsorbirane poli(akrilne kiseline) na površini nanočestica srebra

Uzorak	$I_{max} / \mu A$	$pK_a$
PAA-Ag prije taloženja	17.0	6.70
PAA-Ag taloženo octenom kiselinom	7.8	6.65
PAA-Ag taloženo jantarnom kiselinom	6.0	6.45
PAA-Ag taloženo askorbinskom kiselinom	9.0	6.40

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da najveći strujni odziv ima uzorak nanočestica srebra prije taloženja, dok je kod ostalih uzoraka primijećeno osjetno smanjenje. U uzorku

nanočestica srebra prije taloženja molekula stabilizatora adsorbirana je na površinu nanozrna u optimalnoj količini. Dodatkom slabih organskih kiselina u reakcijsku smjesu možemo, na temelju vrijednosti strujnih odziva, zaključiti da je dio poli(akrilne kiseline) deadsorbiran. Također je eksperimentalno određena  $pK_a$  vrijednost manja. Pretpostavlja se da taloženjem i ponovnom redispersijom nanočestica u otapalu dolazi do blage aglomeracije. Smanjenjem brojne koncentracije čestica u uzorku smanjuje se i vrijednost strujnih odziva.

Prije taloženja nanosrebra,  $pK_a$  vrijednost adsorbirane PAA iznosi 6.70, dok nakon taloženja iznosi  $6.5 \pm 0.15$ . I jedna i druga eksperimentalno dobivena vrijednost malo se razlikuje od teorijske  $pK_a$  vrijednosti za navedeni polimer koja iznosi 6.40.

## 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada pripremljene su tri sinteze nanočestica srebra, redukcijom vodene otopine srebrova nitrata hidrazinom. U prvoj sintezi kao stabilizator koristila se poli(akrilna kiselina), dok se u drugoj sintezi koristila poli(metilakrilna kiselina). Dobivene nanočestice taložene su limunskom kiselinom. U trećoj sintezi nanočestice srebra stabilizirane su s PAA, a taložene su sa slabim organskim kiselinama (oksalnom, limunskom, octenom, jantarnom i askorbinskom).  $pK_a$  vrijednost adsorbiranih polikiselina, koja ukazuje na stabilnost formulacije nanotinte, određena je metodom cikličke voltometrije i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Na temelju dobivenih rezultata moguće je zaključiti:

- $pK_a$  vrijednost poli(akrilne kiseline) korištene kao stabilizatora u prvoj sintezi iznosi 6.40 (određeno pomoću CV), odnosno 6.35 (određeno pomoću EIS) te se poklapa s teorijskom  $pK_a$  vrijednosti polimera koja iznosi 6.40.
- $pK_a$  vrijednost poli(metakrilne kiseline) adsorbirane na površinu nanočestica srebra određena je cikličkom voltametrijom i iznosi 6.30.
- Impedancijski spektri nisu se pokazali kao zadovoljavajuća metoda u određivanju  $pK_a$  vrijednosti za PMA. Mogući razlog je nastanak većih nanozrna, odnosno manja brojevnja koncentracija nanočestica srebra u uzorku, što otežava provođenje samog mjerenja.
- Iz navedenih razloga, utjecaj slabih organskih kiselina na taloženje studiran je u sustavu nanočestica srebra stabiliziranih s PAA.
- Prilikom taloženja nanočestica slabim organskim kiselinama ne dolazi do značajnije promjene  $pK_a$  vrijednosti adsorbirane PAA, u odnosu na uzorak prije precipitacije.
- Slabe organske kiseline se ne adsorbiraju na površinu nanočestica.
- Njihov utjecaj je vidljiv na blagom smanjenju maksimalnih vrijednosti strujnih odziva u cikličkim voltamogramima.
- Pretpostavlja se da prilikom taloženja nanočestica dolazi do blage deadsorpcije vezanog polimera, što uzrokuje rast čestica i smanjenje njihove brojevnje koncentracije, rezultirajući manjim strujnim odzivima.

## 6. LITERATURA

- [1] I. Khan, et al., *Arab. J. Chem.*, članak u postupku objavljivanja.
- [2] S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, HDKI, Zagreb, 2017.
- [3] M. G. Guzmán, J. Dille, S. Godet, *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* **2:3** (2009) 104-111.
- [4] <https://apps.webofknowledge.com> (preuzeto 3.9.2018.).
- [5] E. I. Alcaron, M. Griffith, K. I. Udekwu (ur.), *Engineering Materials*, Springer International Publ., Switzerland, 2015, str. 13-45.
- [6] Chia-Chen Li, Shinn-Jen Chang, Fan-Jun Su, Shu-Wei Lin, Yi-Chun Chou, *Colloids Surf. A* **419** (2013) 209-215.
- [7] Y. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) p. 2497.
- [8] Kholoud M. M. Abou El-Nour, Ala'a Eftaiha, Abdulrhman Al-Warthan, *Arab. J. Chem.* **3** (2010) 135-140.
- [9] [https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Silver Nanoparticles\\_60.html](https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Silver_Nanoparticles_60.html) (preuzeto 3.7.2018.).
- [10] X. F. Zhang, Z. G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan, *Int. J. Mol. Sci* **17** (2016) p. 1534.
- [11] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4847-4854.
- [12] V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin, *Adv. Colloid. Interface Sci.* **145** (2009) 83-96.
- [13] M. Wuithschick, B. Paul, R. Bienert, A. Sarfraz, U. Vainio, M. Sztucki, R. Kraehnert, P. Strasser, K. Rademann, F. Emmerling, J. Polte, *Chem. Mater.* **25** (2013) 4679-4689.
- [14] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hiller, *Discuss. Faraday Soc.* **11** (1951) 55-75.
- [15] S. Murthy, T. P. Bigioni, Z. L. Wang, J. T. Khoury, R. L. Whetten, *Mater. Lett.* **30** (1997) 321-325.
- [16] A. Kosmala, R. Wright, Q. Zhang, P. Kirby, *Mater. Chem. Phys.* **129** (2011) 1075-1080.
- [17] T. M. Tolaymat, A. M. El Badawy, A. Genaidy, K. G. Schenckel, T. P. Luxton, M. Suidan, *Sci. Total Environ.* **408** (2010) 999-1006.
- [18] Y.-C. Lu, K.-S. Chou, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **39** (2008) 673-678.

- [19] T. Hasell, J. Yang, W. Wang, P. D. Brown, S. M. Howdle, *Mater. Lett.* **61** (2007) 4906-4910.
- [20] Z. S. Pillai, P. V. Kamat, , *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 945-951.
- [21] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/323667?lang=en&region=HR>  
(preuzeto 3.7.2018.).
- [22] S. W. Cranford, C. Ortiz and M. J. Buehler, *Soft Matter* **6** (2010) p. 4175.
- [23] M. Wiśniewska, T. Urban. E. Grządka, V. I. Zarko and V. M. Gun'ko, *Colloid Polym. Sci.*, **292** (2014) p.699.
- [24] M. Mitić, V. Milojević, Lj. Nikolić, V. Nikolić, Sinteza i karakterizacija poli(akrilne kiseline), Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu **20** (2011) 175-183.
- [25] A. Sadeghpour, A. Vaccaro, S. Rentsch, M. Borkovec, *Polymer* **50** (2009) 3950-3954.
- [26] A. D. Pomogailo, Monomeric and Polymeric Carboxylic Acids, u: A. D. Pomogailo, V. N. Kastelman, G. I. Dzhardimalieva: Macromolecular Metal Carboxylates and Their Nanocomposites, 2010, Springer series in material science, str. 7-25.
- [27] <http://www.polysciences.com/default/catalog-products/polymethacrylic-acid-36786/>  
(preuzeto 3.7.2018.).
- [28] L. Ruiz-Perez, A. Pryke, M. Sommer, G. Battaglia, I. Soutar, L. Swanson, M. Geoghegan, *Macromolecules* **41** (2008) 2203-2211.
- [29] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=65300> (preuzeto 3.9.2018.).
- [30] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010, str. 80-99.
- [31] M. Kraljić Roković, Voltometrijske i potenciometrijske tehnike, Predavanje iz kolegija Elektrokemijsko inženjerstvo i proizvodi, FKIT, Zagreb.
- [32] M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2000, str. 315-321.
- [33] A. Matošević, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2015.
- [34] A. Jukić, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Predavanje iz kolegija Gorivi članci, FKIT, Zagreb.



[35] M. C. Dang et al, *Adv. Nat. Sci; Nanosci. Nanotechnol.* **6** (2015) p. 015003.

## 7. ŽIVOTOPIS

Vanja Rukavina [REDACTED] Pohađala je osnovnu školu Vjenceslava Novaka u Svetom Jurju, a 2009. godine upisala je VII. Gimnaziju u Zagrebu.

Nakon položene državne mature, upisala je preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odrađuje 2015. godine u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“. Preddiplomski studij završava 2016. godine obranom završnog rada na temu „Drvena vlakna u cementnom kompozitu“, izrađenog pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nevenke Vrbos.

U rujnu iste godine upisuje diplomski studij Kemijskog inženjerstva na matičnom fakultetu, te odabire modul Kemijske tehnologije i proizvodi.