

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Rafaela Matanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Rafaela Matanović

Izvedba pH senzora ink-jet printanjem

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

Dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, srpanj 2017.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je dizajnirati pH senzor na vodljivom supstratu. Elektroda na vodljivom supstratu izvedena je srebrnim nanočesticama tehnologijom ink-jet printanja. Tako pripravljena elektroda modificirana je vodljivim polimerom na bazi polianilina (PANI), kako bi se ostvario pH osjetljiv sloj. Provedeno je i mjerenje pH osjetljivosti klasičnih disk elektroda, zlatne elektrode (Au) i elektrode od staklastog ugljika (GC). Elektrode su oslojene vodljivim polimerom (PANI) te je testirana njihova pH osjetljivost primjenom Britton-Robinsonovih pufera. Testiran je i odziv komercijalne staklene elektrode za mjerenje pH kako bi dobivene rezultate mogli usporediti s modificiranim disk elektrodama. Modifikacija elektroda dobivenih ink-jet printanjem prije elektrokemijskog oslojavanja polianilinom izvedena je komercijalnom tintom na bazi ugljika ili slojem epoksi-grafita. Elektrokemijsko formiranje polianilina ostvareno je iz otopine anilina pripravljene u klorovodičnoj kiselini, primjenom cikličke voltametrije. Tako su dobivene dvije modifikacije koje su podvrgnute potenciometrijskom mjerenju. Testiranje pripremljenih pH senzora provedeno je u neprotočnoj i protočnoj mjernoj ćeliji. Protočna mjerenja izvedena su metodom injektiranja u protok te metodom kontinuiranog protoka.

SUMMARY

The aim of this work was to design a pH sensor on the plastic flexible substrate. Silver nanoparticles based ink was used for made conductive electrode by ink-jet printing technology. The prepared electrode was modified by a conductive polymer based on polyaniline (PANI), to achieve a pH sensitive layer. Measurement of pH sensitivity was also performed for classical disc electrodes, gold electrodes (Au) and glassy carbon (GC) electrodes. The electrodes are coated by a conductive polymer (PANI) and their pH sensitivity was tested using Britton-Robinson's buffers. Response of commercial glass electrode for measuring pH was also tested in order to compare the results with the modified disk electrodes. Modification of electrodes obtained by ink-jet printing prior to electrochemical coating by polyaniline was performed by commercial carbon-based ink or epoxy-graphite layer. Electrochemical formation of polyaniline was made from aniline solution prepared in hydrochloric acid using cyclic voltammetry. Such two modifications were subjected to potentiometric measurement. Testing of the prepared pH sensors was performed in a standard no flow and flow measuring cell. Flow measurements were performed by the flow injection method and the continuous flow method.

ZAHVALA

Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću, na trudu, stručnom vodstvu kao i nesebičnoj količini vremena koje mi je posvetio tijekom izrade ovoga rada.

Zahvaljujem se asistentici Ireni Ivanišević, dipl. ing., na susretljivosti prilikom izrade pismenog dijela diplomskog rada.

Najveće hvala mami, baki i sestri koje su uvijek bile uz mene i pružale mi najveću podršku.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Kiseline i baze	2
2.1.1. Arrhenius-ova teorija elektrolitičke disocijacije (1887.)	2
2.1.2. Brønsted-Lowry-jeva teorija (teorija protona, 1923.).....	2
2.1.3. Lewis-ova teorija (teorija elektrona, 1923.).....	3
2.2. Definicija pH	4
2.3. Potencimetrija.....	5
2.3.1. Potencimetrijski senzori.....	6
2.4. Ciklička voltometrija	8
2.5. Vodljivi polimeri	13
2.5.1. Sinteza vodljivih polimera	14
2.5.2. Dopiranje.....	14
2.6. Polianilin.....	15
2.6.1. Elektrokemijska polimerizacija anilina.....	18
2.6.2. Kemijska polimerizacija anilina.....	19
2.7. Ink-jet printanje	19
2.7.1. Razvoj tehnologije	19
2.7.2. Princip rada ink-jet printanja.....	21
2.7.3. Prednosti i nedostaci ink-jet printanja.....	22
2.7.4. Tinta za ink-jet printanje	23
2.8. Protočna injekcijska analiza	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. Materijali	26

3.2. Instrumenti	26
3.3. Printanje Ag elektroda	27
3.4. Priprema otopine 0,1 M anilina	27
3.5. Polimerizacija anilina na površini disk elektroda od staklastog ugljika i zlata	27
3.6. Priprema Britton-Robinsonovih pufera	29
3.7. Ispitivanje pH osjetljivosti polianilinom modificirane GC i zlatne disk elektrode	30
3.8. Modificiranje printane Ag elektrode grafitnom tintom i polianilinom.....	31
3.8.1. Ispitivanje pH osjetljivosti modificirane printane srebrne elektrode	32
3.9. Modificiranje printane Ag elektrode epoksid-grafitom i polianilinom	34
3.9.1. Kalibracija modificiranih elektroda	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. Elektrokemijska sinteza polianilina na klasičnoj zlatnoj disk elektrodi.....	36
4.2. Elektrokemijska sinteza polianilina na klasičnoj GC disk elektrodi	37
4.3. Baždarenje Au/PANI elektrode	38
4.4. Baždarenje GC/PANI elektrode	40
4.5. Baždarenje klasične staklene elektrode	43
4.6. Elektrokemijsko sintetiziranje polianilina na površini printane Ag elektrode	45
4.6.1. Elektrokemijska sinteza polianilina na površini Ag/vodljiva tinta elektrode, 20 slojeva	45
4.6.2. Elektrokemijska sinteza polianilina na površini Ag/vodljiva tinta elektrode, 30 slojeva	52
4.7. Elektrokemijska sinteza polianilina na Ag/epoksid-grafit elektrodi	54
4.7.1. Baždarenje Ag/epoksid-grafit/PANI elektrode u neprotočnoj ćeliji.....	54
5. ZAKLJUČAK	57
6. LITERATURA	58
7. ŽIVOTOPIS	61

1. UVOD

Tijekom posljednja dva desetljeća, razvoj i primjena kemijskih senzora i biosenzora je značajno porasla. Od svih senzora, pH senzori su dobili najviše pažnje zbog važnosti mjerenja pH za potrebe znanstvenih istraživanja te zbog praktične industrijske primjene. Mjerenja pH su neophodna u kontroli industrijskih procesa u kliničkom, ekološkom i prehrambenom području. Postoje različite metode za određivanje pH, od kojih većina koristi potenciometrijske elektrode. Staklena elektroda je dokazano najpopularnija elektroda zbog njezine dobre osjetljivosti, selektivnosti, stabilnosti i dugog vijeka trajanja. Međutim, pH staklene elektrode također iskazuju greške prilikom mjerenja u jako kiselim i jako alkalnim otopinama, pri čemu dolazi do odstupanja od Nernstovog ponašanja. Posjeduju visoki ohmski otpor, pokazuju poteškoće pri minijaturizaciji, te su mehanički krhke i kemijski nestabilne u korozivnim sustavima. Kao posljedica toga pojavila se potreba za dizajniranjem nestaklenih pH senzora kako bi se otklonile neke od gore navedenih ograničenja staklene elektrode [1,2].

Jedan od načina je izrada tiskanih senzora na savitljivim i nesavitljivim podlogama. Takva tehnologija omogućila je razvoj širokog raspona novih elektrodnih sustava. Tehnologija ink-jet tiska je pogodna za izradu ekonomičnih, prijenosnih i jednokratnih elektrodnih sustava. Načelo rada ink-jet printera bazira se na preciznom izljevanju kapljice tinte na čvrsti ili savitljivi supstrat. Uspješnost izljevanja iz mlaznica od kojih se sastoji printerska glava ostvaruje se podešavanjem površinske napetosti pripravljene vodljive tinte. Kapljice iz mlaznice mogu izlaziti kontinuirano ili povremeno. U ovom radu korištena je tehnika kapljica na zahtjev (engl. *Drop on Demand*, DoD), koja može sadržavati toplinsku ili piezoelektričnu ispisnu glavu za odvajanje kapljice na podlogu [3,4,5].

Bolja selektivnost i brza mjerenja postignuta su zamjenom klasičnih senzorskih materijala polimerima. Elektrokemijska polimerizacija predstavlja pogodnu metodu za proizvodnju vrlo stabilnih polimera. Prednost elektrokemijskog taloženja polimernih filmova je u tome što se mogu formirati filmovi precizno kontrolirane debljine i različite morfologije ovisno o primijenjenom potencijalu i broju voltometrijskih ciklusa. Ovako polimerom modificirane elektrode pokazuju posebna svojstva koja se mogu primijeniti za razne elektrokatalitičke i elektroanalitičke primjene. Cilj ovog rada je dizajnirati elektrodu na vodljivom supstratu tehnologijom ink-jet printanja koja će se dalje modificirati vodljivim polimerom kako bi se ostvarila pH osjetljiva elektroda [6].

2. OPĆI DIO

2.1. Kiseline i baze

U području kemije, jedna od važnijih klasifikacija spojeva je ona na kiseline i baze. Nije pretjerano reći da se većina procesa unutar ljudskog tijela može obrazložiti reakcijama kiselina i baza. Ponašanje kiselina i baza u vodenim otopinama dovelo je do Arrheniusove definicije kiselina i baza. Međutim, kemičari su kasnije otkrili da se slične reakcije odvijaju i u nevodnim otopinama, pa čak i u odsutnosti otapala. Tako je došlo do toga da se izvorne definicije nadopunjavaju nekim drugim teorijama [7].

2.1.1. Arrhenius-ova teorija elektrolitičke disocijacije (1887.)

Prema ovoj definiciji kiseline su tvari koje disocijacijom u vodenoj otopini daju hidronijev ion. Zbog povećanja koncentracije navedenih iona dolazi do smanjenja pH vrijednosti otopine, što se može pokazati jednadžbom (1) [7,8].



Sukladno tome baze su tvari čijom disocijacijom u vodenoj otopini nastaje hidroksidni anion, prilikom čega dolazi do povećanja pH vrijednosti (2) [7,8].



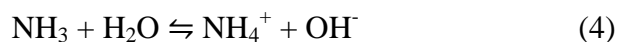
2.1.2. Brønsted-Lowry-jeva teorija (teorija protona, 1923.)

1923. godine Brønsted (Danska) i Lowry (Engleska), neovisno jedan o drugome, predložili su teoriju ponašanja kiselina i baza, prema kojoj se kiseline definiraju kao proton donori. Da bi se tvar ponašala kao kiselina, mora biti prisutan proton akceptor (baza), i obrnuto. Svaka kiselina ima svoju konjugiranu bazu, a to je ionska vrsta preostala nakon što se kiselini oduzme proton (3) [7,8].



kiselina + baza \rightleftharpoons konjugirana kiselina + konjugirana baza

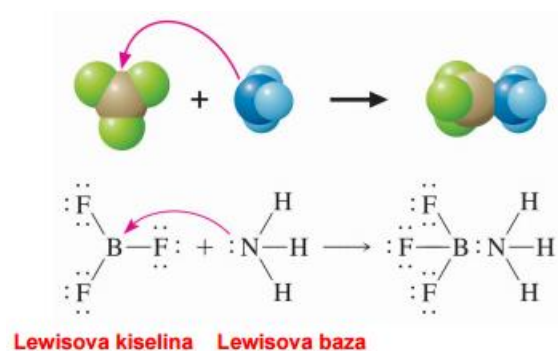
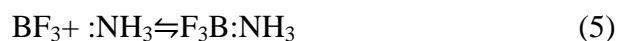
Svaka baza ima svoju konjugiranu kiselinu – ionsku ili molekulsku vrstu koja nastane kada se bazi doda proton (4) [7,8].



baza + kiselina \rightleftharpoons konjugirana kiselina + konjugirana baza

2.1.3. Lewis-ova teorija (teorija elektrona, 1923.)

Gilbert Newton Lewis kiseline opisuje kao tvari koje mogu primiti elektronske parove, dok su baze molekulske ili ionske vrste koje služe kao donor slobodnih elektronskih parova (5) [7].



Slika 1. Prikaz Lewisove kiseline i baze [8].

Kiseline prema jačini možemo podijeliti na : jake ($\text{pK}_k < 0$), umjereno jake ($\text{pK}_k = 0-2$), slabe ($\text{pK}_k = 2-7$) i vrlo slabe ($\text{pK}_k > 7$). U razrijeđenim vodenim otopinama dolazi do potpune disocijacije jakih kiselina i baza, a koncentracija H_3O^+ ili OH^- odgovara pripremljenoj koncentraciji kiseline ili baze. Iz toga proizlazi da se pH vrijednost može

izračunati iz koncentracije kiseline odnosno baze. Kod slabih kiselina i baza potrebno je uzeti u obzir njihov stupanj disocijacije [9].

Vrijednost konstante disocijacije ovisi o ravnotežnim koncentracijama komponenata i govori o jakostima kiselina i baza. Za reakciju prikazanu jednačbom (6):



Konstanta disocijacije dana je izrazom (7):

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (7)$$

U praksi se koristi logaritamska mjera konstante disocijacije:

$$\text{p}K_a = -\log_{10}K_a \quad (8)$$

Što se ravnoteža reakcije pomakne više u desno tj. u smjeru disocijacije, kiselina će biti jača.

Što je konstanta disocijacije kiseline K_a veća, pripadajuća $\text{p}K_a$ vrijednost je manja. Anologno vrijedi i za bazu. Henderson i Hasselbalch (1916. godine) daju jednačbu koja povezuje ravnotežne koncentracije disociranog i nedisociranog oblika kiseline sa pH i $\text{p}K$ (9) [8,9].

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log ([\text{A}^-] / [\text{HA}]) \quad (9)$$

2.2. Definicija pH

pH je bezdimenzijska fizička veličina koja se koristi kako bi se pojednostavilo izražavanje koncentracije vodikovih iona tj. kiselosti i lužnatosti otopina. Ako je otopina neutralna tada je koncentracija H^+ iona jednaka koncentraciji OH^- iona. Kada je koncentracija H^+ iona veća od koncentracije OH^- iona otopina je kisela, a lužnata je kada je koncentracija OH^- iona veća od koncentracije H^+ iona. P. L. Sørensen predložio je 1909. godine da se koncentracija vodikovih iona izražava vodikovim eksponentom (pH) definiranim izrazima (10) i (11) [10].

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}^+] / \text{mol dm}^{-3} \quad (10)$$

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}^+] / \text{mol dm}^{-3}) \quad (11)$$

Formalna definicija dana izrazom (12) gdje $a(\text{H}^+)$ predstavlja aktivitet, $c(\text{H}^+)$ koncentraciju, a $\gamma(\text{H}^+)$ koeficijent aktiviteta vodikovih iona, nije prikladna za praktično mjerenje zbog toga što se potencijali pojedinačnih elektroda i aktiviteti pojedinih ionskih vrsta ne mogu izravno mjeriti.

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) = -\log (c(\text{H}^+) * \gamma(\text{H}^+)) / \text{mol dm}^{-3} \quad (12)$$

Zbog toga se danas, prema dogovoru u sklopu IUPAC, pH otopine definira prema načinu mjerenja, i to u odnosu na standardne pH otopine, izrazom (13) [11].

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{(E_X - E_S)F}{RT \ln 10} \quad (13)$$

pH(X) predstavlja pH ispitivane otopine, pH(S) je pH standardne otopine, F je Faraday-eva konstanta, R je opća plinska konstanta, T temperatura, E_X potencijal indikatorske elektrode izmjeren u ispitivanoj otopini, E_S potencijal iste elektrode u standardnoj pH otopini, u ćeliji s istom referentnom elektrodom i istim difuzijskim potencijalom kao u ispitivane otopine [11].

2.3. Potencijometrija

Potencijometrijska određivanja temelje se na mjerenju razlike potencijala u elektrokemijskoj ćeliji između mjerne i referentne elektrode pri ravnotežnim uvjetima. Mjerenje napona kroz ćeliju provodi se pri uvjetima kada kroz članak ne teče struja ili je struja tako mala da je zanemariva te ne utječe na ravnotežu ionskih vrsta u otopini. Kod takvih metoda signal pobude može biti kemijska reakcija ili promjena aktiviteta, a signal odziva je razlika potencijala. Potencijometrijske metode možemo podijeliti na izravne i neizravne. U direktnoj potencijometriji prati se odnos između koncentracije određivane vrste i mjenog potencijala, dok potencijometrijska titracija podrazumijeva detekciju promjene potencijala što nastaje kao posljedica spontane kemijske reakcije. Referentna elektroda ostvaruje konstantan potencijal bez obzira na sastav otopine u koju je uronjena, dok se potencijal mjerne elektrode mijenja kao rezultat promjene aktiviteta određivane vrste u otopini. Mjerne elektrode dijelimo na metalne i selektivne (membranske). Selektivne (membranske) elektrode dalje se dijele na: ionsko-selektivne staklene elektrode, elektrode s čvrstom membranom, elektrode s heterogenom čvrstom membranom te elektrode s tekućom membranom. Potencijal metalne mjerne elektrode opisuje se promjenom odnosa oksidiranog i reduciranog oblika određivane vrste, te je dan Nernstovim izrazom (14) [12,13].

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(oks)}{a(red)} = E^0 + \frac{2,303 RT}{zF} \log \frac{a(oks)}{a(red)} \quad (14)$$

gdje je E potencijal radne elektrode, E^0 je standardni redukcijski potencijal, $a(oks)$ i $a(red)$ su aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika odredivanog iona, z je broj elektrona koji se izmjene u redoks reakciji, T je apsolutna temperatura, a R i F su konstante [12].

Kod selektivnih (membranskih) elektroda potencijal ovisi o aktivitetu odredivane vrste, mjeri se u sklopu s pogodnom referentnom elektrodom te je opisan izrazom (15):

$$E = konst \pm \frac{2,303 RT}{zF} \log a_A \quad (15)$$

u kojem a_A predstavlja aktivitet iona koji sudjeluje u uspostavljanju termodinamičke ravnoteže u reakciji ionske izmjene na površini membrane [12,13].

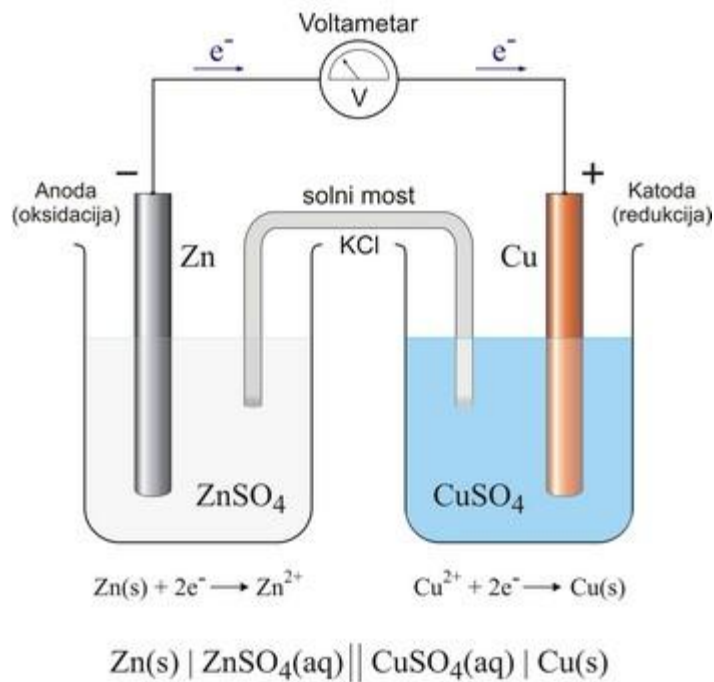
2.3.1. Potenciometrijski senzori

Takvi senzori rade na principu mjerenja napona elektrokemijske ćelije. Tipična galvanska ćelija, prikazana na Slici 2, sastoji se od dva polučlanka u kojima su metalne elektrode uronjene u otopinu svojih soli. Na granici faza elektroda-elektrolit, u obje polućelije, dolazi do spontane kemijske reakcije. Svaka redoks reakcija podrazumijeva proces oksidacije (otpuštanje elektrona) i proces redukcije (primitak elektrona). Uranjanjem elektrode u otopinu elektrolita dolazi do pojave oksidacije metalne elektrode, prilikom čega se metalni kation otpušta u otopinu. Tvar koja gubi elektron naziva se *oksidans*, a *reducens* je tvar koja prima otpušteni elektron. Oksidans (Ox) i reducens (Re) zajedno čine redoks par, čija se veza može zapisati kao (16) [13,14].



gdje je $n\text{e}^-$ ukupno otpušten/primljen naboj. Sklonost prema gubljenju elektrona i otpuštanju iona u otopinu vrijedi za oba polučlanka, odnosno metalne elektrode uronjene u otopinu. Metalne elektrode zajedno sa svojim otopinama (polučlanci) su tako odabrane da je uvijek sklonost prema gubljenju elektrona i otpuštanju iona u otopinu u jednom polučlanku jača od one u drugom. Elektroda sa jačom tendencijom otpuštanja elektrona naziva se anodom, dok se druga elektroda naziva katodom. Elektroni otpušteni sa anode dolaze na katodu i tamo

ponovno reduciraju ione u otopini oko katode. Smanjenje koncentracije iona u polučlanku katode nastoji se neutralizirati ionima suprotnog predznaka iz solnog mosta. Također u polučlanku katode ioni metalne elektrode koji su otpušteni u otopinu predstavljaju višak koji se neutralizira ionima iz solnog mosta. Na taj se način zatvara strujni krug. Redoks reakcije događaju se na pojedinim elektrodama samo kad je strujni krug zatvoren. Međutim već samo uranjanje pojedine elektrode u otopinu vlastite soli rezultira pojavom elektrodnog potencijala između elektrode i otopine koji se kvantitativno izražava Nernstovom (14) jednadžbom [13].

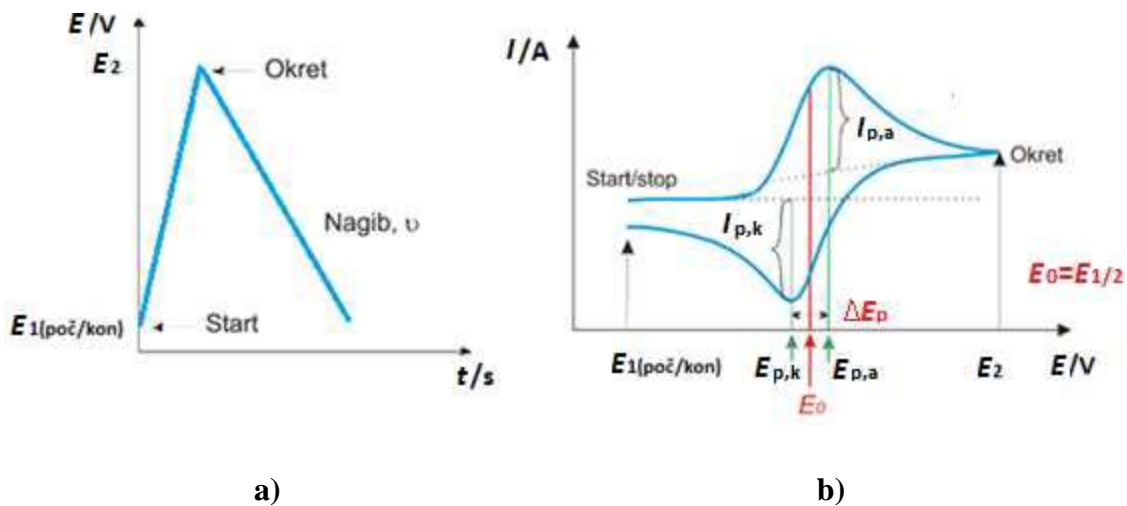


Slika 2. Prikaz galvanskog članka i pripadajućih reakcija na elektrodama [14].

Kod mjerenja pH vrijednosti otopina, najviše korištena mjerna elektroda je *staklena elektroda* s membranom propusnom samo za vodikove ione. Ova je elektroda punjena otopinom elektrolita (najčešće otopina klorovodične kiseline), u koju je uronjena unutarnja referentna elektroda. Koncentracija kloridnih aniona u unutarnjoj otopini određuje potencijal referentne elektrode. Tako se postiže da potencijal mjerne elektrode ovisi samo o naponu na polupropusnoj membrani koji je odgovor na pH vrijednosti otopine tj. razliku koncentracije vodikovih iona unutar mjerne elektrode od onih u ispitivanoj otopini. Referentna elektroda mora imati konstantan potencijal na dodirnom mjestu s otopinom čiji pH mjerimo. Mogu se koristiti druge mjerne elektrode sa različitim membranama no princip i krajnji cilj su isti, a to je da napon ionsko-selektivne mjerne elektrode bude ovisan samo o koncentraciji mjerenih iona u otopini [14].

2.4. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektroanalitička tehnika temeljena na mjerenju potencijala koji se mijenja linearno i dvosmjerno s vremenom od početne do odabrane konačne vrijednosti. To rezultira trokutastim oblikom krivulje potencijal-vrijeme (Slika 3a). Signal pobude je potencijal, a signal odziva je struja ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Zbog promjene napona na elektrodi dolazi do elektrokemijske reakcije i do promjene jakosti struje koja protječe kroz elektrodu. Cikličkim voltagramom se prikazuje ovisnost struje o potencijalu, sastoji se od dvije grane: početne - anodne i povratne – katodne (Slika 3b) [13].



Slika 3. Signal: a) pobude; b) odziva u cikličkoj voltametriji [15].

Karakteristične veličine za svaki voltamogram su:

$E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ – potencijali katodnog i anodnog strujnog vrha,

$I_{p,k}$ i $I_{p,a}$ – visine katodnog i anodnog strujnog vrha,

ΔE_p – razlika potencijala strujnih vrhova.

Standardni elektrodni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost jedne polovine razlike potencijala anodnog i katodnog vrha vala te je dan izrazom (17).

$$E^0 = \frac{E_{p,a} - E_{p,k}}{2} \quad (17)$$

Obzirom na međusobni odnos brzina izmjene naboja i difuzije, procese na elektrodi možemo podijeliti u tri skupine: reverzibilni, ireverzibilni i kvazireverzibilni.

a) Reverzibilan proces

Kada je prijenos naboja puno brži od difuzije govorimo o reverzibilnom procesu. Takav proces je difuzijski kontroliran, što znači da struja ovisi o brzini difuzije reaktanta prema površini elektrode i o brzini difuzije produkta sa elektrode prema otopini. Na površini radne elektrode dolazi do uspostavljanja ravnotežnog omjera koncentracija oksidiranog, $c(O)$, i reduciranog, $c(R)$, oblika redoks sustava. Taj se omjer može opisati jednadžbom (18) [13,15].

$$\frac{c(O)}{c(R)} = \exp\left[\frac{zF}{RT} (E - v * t - E^0)\right] \quad (18)$$

gdje je:

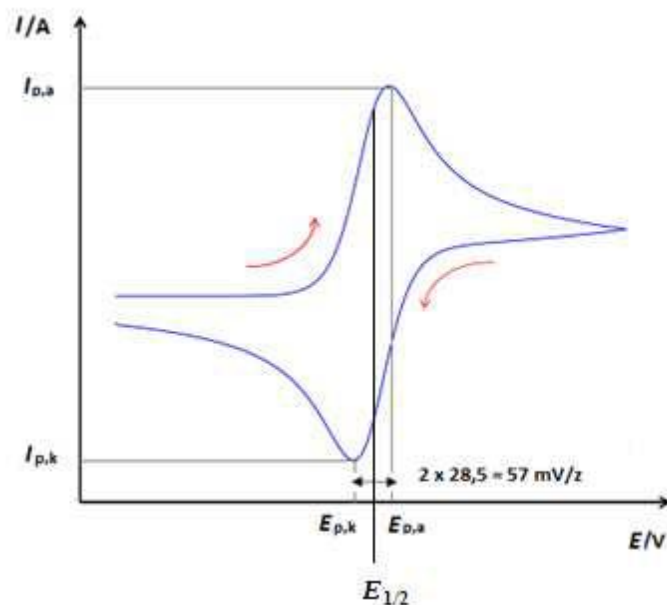
E^0 – standardni elektrodni potencijal redoks sustava,

E – ravnotežni elektrodni potencijal,

v – brzina promjene potencijala,

R – opća plinska konstanta, koja iznosi $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Na početku kroz ćeliju protječe samo osnovna struja, ne dolazi do elektrodne reakcije sve dok potencijal radne elektrode ne dostigne standardni elektrodni potencijal, što na cikličkom voltamogramu vidimo kao ravan tok krivulje (Slika 4). Sa porastom potencijala elektrode dolazi do porasta brzine elektrodne reakcije oksidacije što na voltamogramu predstavlja uzlazni dio anodne krivulje. Pri određenoj vrijednosti potencijala dolazi do trenutačne oksidacije čestica na elektrodi koje su na nju dospjele difuzijom. Radi toga struja dostiže maksimalnu vrijednost što se može vidjeti kao anodni strujni vrh. S vremenom se iscrpljuje reaktant neposredno uz površinu elektrode te se zbog toga struja postupno smanjuje. Promjenom smjera potencijala ne započinje odmah proces redukcije, prvo je potrebno približiti se vrijednosti standardnog elektrodnog potencijala jer je potencijal puno negativniji od standardne vrijednosti prilikom promjene smjera. Nakon što se potencijal približi standardnoj vrijednosti elektrodnog potencijala dolazi do redukcije produkta koji je nastao na elektrodi oksidacijom, usljed toga dolazi do formiranja katodnog strujnog vrha. Visina katodnog strujnog vrha ovisi o koncentraciji tvari, izmjenjenim elektronima, površini elektrode i promjeni potencijala u jedinici vremena, što su oni veći to je i katodni strujni vrh veći. Sa povećanjem negativnog potencijala dolazi do smanjenja koncentracije oksidiranog oblika redoks sustava i struja ćelije postupno pada na vrijednost osnovne struje [13,15].



Slika 4. Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces [15].

Sve navedeno matematički se može opisati Randles-Ševčik-ovom jednačbom (19):

$$I_p = 0,4463 * z * F * c * A * \left(\frac{zFDv}{RT} \right)^{1/2} \quad (19)$$

gdje je:

z – broj izmijenjenih elektrona,

F – Faraday-eva konstanta, $C \text{ mol}^{-1}$,

c – koncentracija elektroaktivne vrste, mol cm^{-3} ,

A – površina elektrode, cm^2 ,

D – difuzijski koeficijent, $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$,

v – brzina promjene potencijala, V s^{-1} ,

R – opća plinska konstanta, $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

T – temperatura, K,

I_p – struja vrha vala, A.

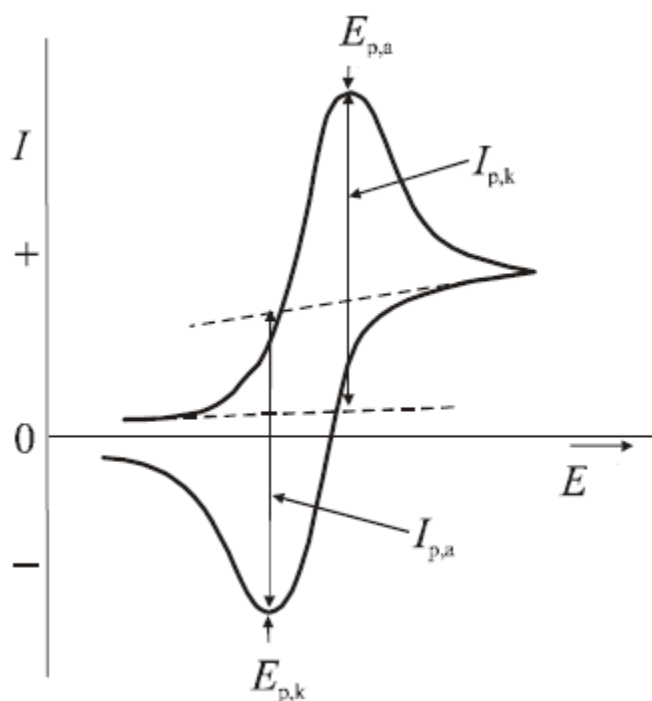
Potencijal vrha katodnog vala je negativniji od poluvalnog potencijala elektroaktivne vrste, što je pokazano jednačbom (20) i (21):

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{zF} \quad (20)$$

Pri 25°C vrijedi:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{28,5}{z} mV \quad (21)$$

Potencijal vrha anodnog vala je pozitivniji od poluvalnog potencijala za $28,5 \text{ mV } z^{-1}$, iz čega slijedi da razlika potencijala vrha katodnog i anodnog vala kod reverzibilnih procesa iznosi $57 \text{ mV } z^{-1}$, pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i neovisi o brzini promjene potencijala (Slika 4). Omjer struja tj. odnos visine katodnog i anodnog vala cikličkog voltamograma, za reverzibilni elektroodni proces je $I_{p,k}/I_{p,a} = 1$ uz uvjet da su obje vrste redoks sustava stabilne i taj odnos ne ovisi o brzini promjene potencijala. Omjer struje odziva u bilo kojoj točki vala i drugog korijena brzine promjene potencijala je konstantan i također ne ovisi o brzini promjene potencijala. Način obrade cikličkog voltamograma i mjerenje visine katodnog i anodnog vala pokazan je na (Slici 5) [13,15].

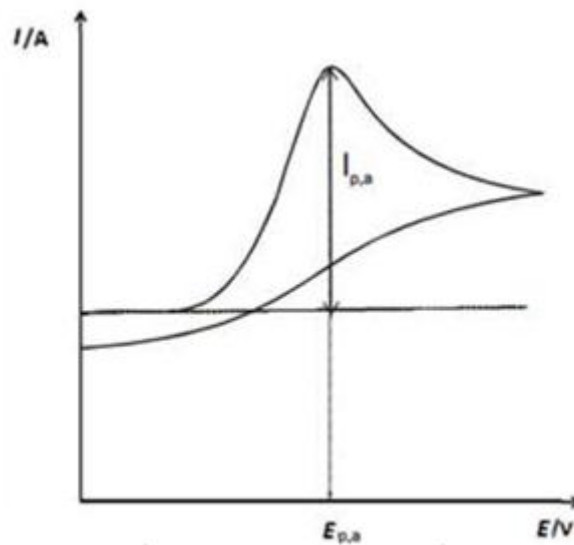


Slika 5. Način grafičke obrade i mjerenja visine katodnog i anodnog vala na cikličkom voltamogramu [15].

b) Ireverzibilan proces

Kod ireverzibilnih procesa ciklički voltamogram pokazuje samo polazni val (Slika 6) jer ne dolazi do povratnog procesa redukcije. Reakcija je kontrolirana izmjenom naboja jer je difuzija brža kod ovakvih procesa. Pri promjeni potencijala elektrode ne dolazi do promjene omjera koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika zbog toga što je elektrodna reakcija vrlo spora. Omjer struje odziva u bilo kojoj točki vala i drugog korijena iz brzine promjene

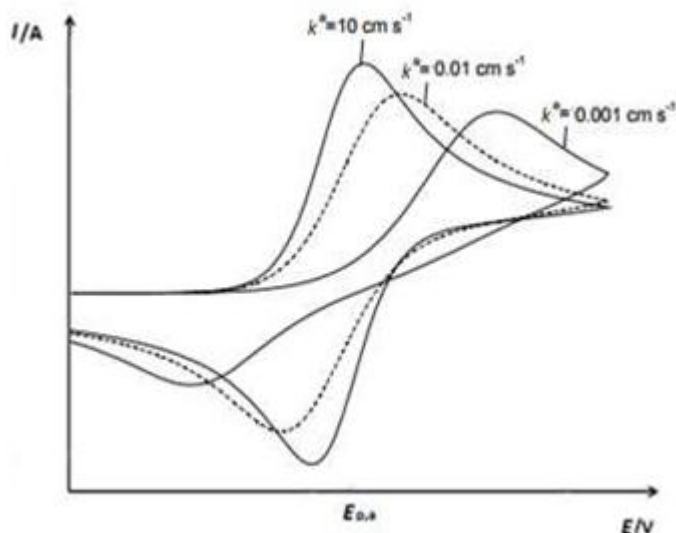
potencijala je konstantan i ne ovisi o brzini promjene potencijala. Ovisi o koncentraciji tvari, standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije (k^0) i koeficijentu prijelaza elektrona (α) tj. o kinetičkim parametrima elektrodne reakcije [13,15].



Slika 6. Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa [15].

c) *Kvazireverzibilan proces*

Procesi u kojima su brzina izmjene naboja i brzina difuzije usporedive mogu se nazvati kvazireverzibilnim procesima. Oni se kod malih brzina promjene potencijala ponašaju reverzibilno, dok porastom brzine odstupaju od reverzibilnog ponašanja. Kod takvih reakcija struja odziva ovisi o kinetici redoks procesa. Oblik i visina strujnih vrhova ovise o brzini promjene potencijala (v), difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste (DO , DR), koeficijentu prijelaza elektrona (α) i standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije (k^0) (Slika 7) [13,15].



Slika 7. Ciklički voltamogram kvazireverzibilnog procesa za različite vrijednosti standardnih konstanti izmjene naboja (k^0) ($E^0 = 0$ V, $c_O = 5$ mM, $v = 1$ V s⁻¹, $DO = DR = 10^{-5}$ cm²s⁻¹) [15].

2.5. Vodljivi polimeri

Električna vodljivost organskih polimera kreće se u rasponu od 10^{-12} do 10^{-22} Scm⁻¹, što znači da čisti organski polimeri spadaju u vrlo dobre izolatore. Usprkos ovoj spoznaji s godinama je rastao interes za razvoj vodljivih polimera jer se očekivalo da bi električna vodljivost u kombinaciji sa poznatim svojstvima polimera kao što su mala gustoća, dobra korozijska otpornost i mogućnost lakog modeliranja u složene predmete dovela do toga da takvi materijali vrlo brzo stvore svoje mjesto na tržištu. Za razvoj vodljivih polimera veliku ulogu imalo je otkriće do kojeg su došli Shirakawe, MacDiarmida i Heegera [16] koji su poliacetilen (PAC) izložili parama joda i na taj način proizveli PAC visoke vodljivosti. Tim otkrićem otvara se put za sintezu vodljivih organskih polimera. Daljnjem razvoju pomogao je Diaz koji je detaljnije objasnio elektrokemijsku polimerizaciju pirola, prethodno opisanu od strane dall'Ollio i suradnika [16], te karakterizirao nastali polimer. Došlo se do spoznaje da je poliacetilen kemijski nestabilan na zraku, radi čega je proučavanje njegove vodljivosti bilo ograničeno samo na znanstvene aspekte istraživanja. Najviše proučavani vodljivi polimeri sa znanstvenog i praktičnog aspekta su polianilin (PANI), polipirol (PP) i politiofen (PT). Nobelovu nagradu iz područja kemije za otkriće i razvoj vodljivih polimera dobili su 2000.

godine profesor Hideki Shirakawa, profesor Alan G. MacDiarmid i profesor Alan J. Heeger [16-18].

2.5.1. Sinteza vodljivih polimera

Dvije glavne metode sinteze vodljivih polimera su kemijska i elektrokemijska sinteza. Elektrokemijska sinteza je više korištena tehnika zbog svoje ponovljivosti i jednostavnosti. Provođi se pri sobnoj temperaturi, a željena se debljina polimernog filma postiže jednostavno mijenjanjem potencijala ili struje s vremenom [19].

Prilikom kemijske ili elektrokemijske sinteze vodljivih polimera, nastajanje naboja na vodljivom polimeru rezultat je uklanjanja elektrona iz valentne vrpce procesom oksidacije. Naboj je delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinica u polimeru i tako nastaje geometrijski oblik polimera koji je najstabilniji. Procesom oksidacije dolazi do stvaranja pozitivnog naboja na polimeru koji se neutralizira pripadajućim anionom, a kod procesa redukcije dolazi do stvaranja negativnog naboja na polimeru koji se neutralizira pripadajućim kationom. Oba procesa pridonose vodljivosti polimera [16-17, 20].

2.5.2. Dopiranje

Poznato je da se kod anorganskih poluvodiča vodljivost povećava s prisustvom nečistoća kao što je u slučaju silicija i germanija. Analogno tome kod oksidacije vodljivih organskih polimera uz prisustvo aniona ili redukcijom vodljivih polimera uz prisustvo kationa, vodljivost se povećava. Takav proces naziva se dopiranje, a anioni i kationi nazivaju se dopandi. Svi vodljivi polimeri mogu se dopirati putem kemijskih redoks reakcija i to kemijskim ili elektrokemijskim putem. Polianilin se može dopirati i neredoks kemijskom reakcijom, što ga čini jedinstvenim među vodljivim polimerima. Omjer protuiona i monomera u polimeru predstavlja stupanj dopiranja. Vodljivi polimer može biti dopiran prilikom sinteze ili se dopiranje može naknadno provesti kemijski, izlaganjem otopini dopanda ili elektrokemijski, izlaganjem vodljivog polimera u otopini na određenom potencijalu. Dopiranje dijelimo na *anionsko* (p-tip dopiranja) i *kationsko* (n-tip dopiranja). Anionsko dopiranje se provodi kada je primijenjen pozitivan potencijal na vodljivi polimer koji je nanesen na elektrodu. Tada iz otopine difundira protuion-anion da bi se neutralizirao naboj na polimeru. Kod kationskog dopiranja princip je isti samo što se radi o negativnom potencijalu

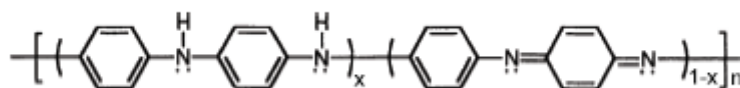
na polimeru koji je nanesen na elektrodu i neutralizira se protuionom-kationom iz otopine [16, 20-22].

2.5.3. Primjena vodljivih polimera

Vodljivi polimeri su zbog mehaničkih i kemijskih svojstava zasićenih polimera, u kombinaciji sa vodljivim karakteristikama metala i poluvodiča, zanimljivi za tehnološku primjenu. Prednost im je kemijska stabilnost, mehanička fleksibilnost te niska cijena proizvodnje. Zbog mogućnosti otapanja vodljivih polimera u organskim otapalima, mogu se izraditi tanki filmovi, a mogu biti i u nanostrukturnom obliku (nanocjevčice i nanovlakna) [23-25]. Vodljivi polimeri se mogu primjeniti u izradi superkondenzatora, raznih vrsta kemijskih senzora, antistatičke zaštite, umjetnih mišića, za zamjenu ionskih vodiča u baterijama i u litografskoj industriji [23,26,27]. Najatraktivnija primjena vodljivih polimera je u izradi organskih solarnih ćelija, memorijskih elemenata [23], organskih svjetlećih dioda (engl. *organic light-emitting dioda*, OLED) [28] i tranzistora s efektom polja (engl. *field emission transistor*, FET) [27]. Mogu se koristiti kao nanocjevčice i nanovlakna koji se mogu upotrijebiti kao elementi za izradu mikroelektroničkih elementa [30,31].

2.6. Polianilin

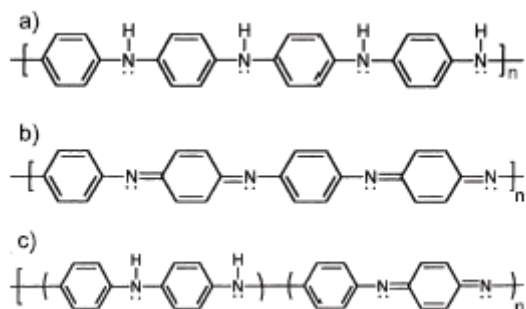
Polianilin je prvi put sintetiziran 1862. godine [32]. Tek su 1986. godine MacDiarmida i suradnici otkrili da se polianilin jednostavnim kemijskim postupkom može prevesti u vodljivi polimer [33].



Slika 8. Strukturni prikaz kemijske formule polianilina.

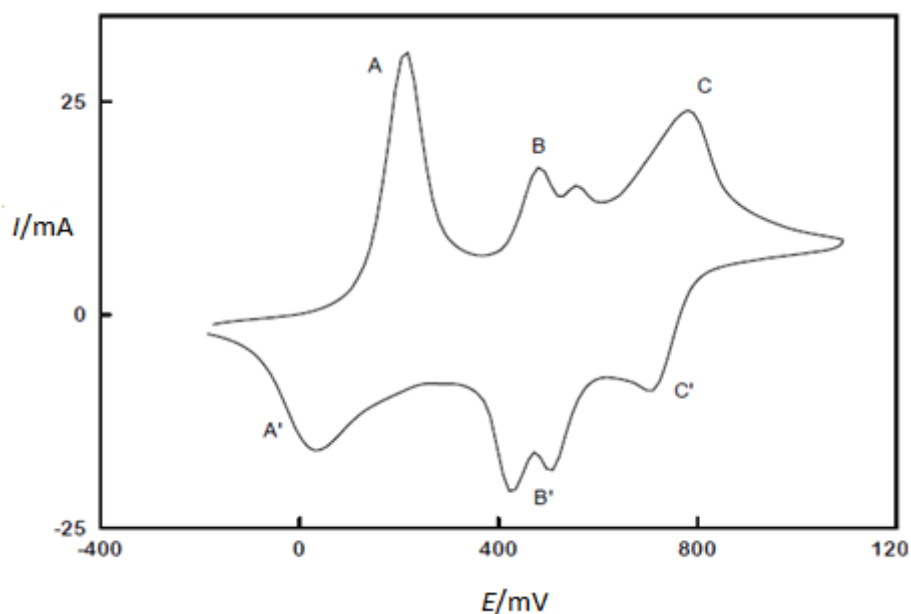
Opća strukturna formula polianilina prikazana je na Slici 8. Parametar X predstavlja prosječno oksidacijsko stanje, koje se mijenja u rasponu od 1-0. Istraživanja su pokazala da polianilin u nedopiranom stanju može biti prisutan u tri oksidacijska stanja, a to su: *leukoemeraldinska baza*, *pernigranilinska baza* i *emeraldinska baza* (Slika 9). Svaki od ovih oblika drugačije je boje: leukoemeraldin je žuti, emeraldin je zeleni, a pernigranilin je

ljubičasto plavi. Emeraldinsko stanje je stabilan oblik ovog polimera, a protonirani emeraldin je njegov jedini vodljivi oblik [16-18].



Slika 9. Strukturna formula: a) leukoemeraldinske baze; b) pernigranilinske baze; c) emeraldinske baze [22].

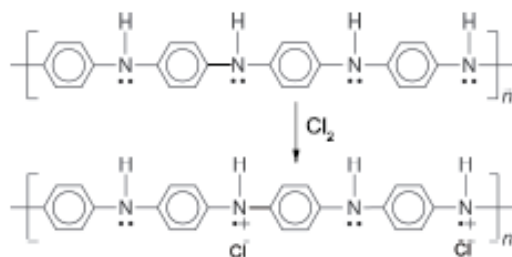
Kada oksidacijsko stanje iznosi $X=1$ govorimo o potpuno reduciranom polianilinu (leukoemeraldin), ako je $X=0,5$ govorimo o poluoksidiranom polianilinu (emeraldin) i naposljetku kada je $X=0$, riječ je o potpuno oksidiranom polianilinu (pernigranilin) [20,22].



Slika 10. Ciklički voltamogram polianilina s karakterističnim parovima strujnih vrhova, snimljen za PANI elektrodu [22].

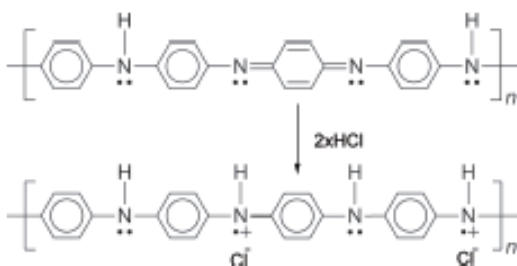
Na Slici 10 prikazan je tipičan voltamogram za polianilin iz kojeg možemo vidjeti da se polianilin karakterizira sa tri para strujnih vrhova. Prvi par A/A' opisuje reakciju prijelaza iz leukoemeraldinskog u emeraldinski oblik polianilina. Zatim par strujnih vrhova B/B' pripisuje se produktu hidrolize koji nastaje prilikom polimerizacije anilina. Na kraju strujni vrhovi C/C' karakteriziraju reakciju prijelaza iz emeraldinskog u pernigranilinski oblik polianilina [16]. Leukoemeraldinsku i emeraldinsku bazu treba dopirati kako bi nastao

konjugirani polimer; za leukoemeraldinsku bazu provodi se redoks dopiranje, dok se za emeraldinsku provodi neredoks dopiranje [22].



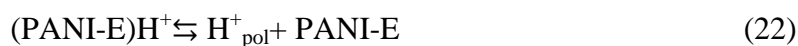
Slika 11. Strukturni prikaz redoks dopiranja leukoemeraldinske baze [22].

Slika 11. daje prikaz p-tipa redoks dopiranja leukoemeraldinske baze, koja se nakon reakcije s elementarnim klorom pretvara u emeraldinsku sol. Oksidacija uzrokuje promjene u σ/π elektronskom sustavu prilikom čega dolazi do nastajanja slobodnog radikala na atomu dušika [22].



Slika 12. Strukturni prikaz neredoks dopiranja emeraldinske baze polianilina s HCl [22].

Kod neredoks dopiranja dolazi do promjene u elektronskim stanjima molekule polimera, prilikom čega broj elektrona ostaje nepromijenjen. Pucanjem dvostruke kovalentne veze na iminskom dušikovom atomu dolazi do konverzije kinonskog u benzenski prsten. Vezanjem protona na bivši iminski N-atom nastajeaminski kation s jednim nesparenim elektronom. Na ovaj radikal kation veže se kloridni ion kao protuanion koji osigurava nabojnu neutralnost. Prilikom vezanja protona na iminski dušikov atom dolazi do stvaranja jame koja može uhvatiti jedan od dva elektrona iz nepodijeljenog elektronskog para iminskog dušika zbog toga dolazi do smanjenja broja elektrona u π molekulskim orbitalama [22]. Taj proces rezultira pomicanjem Fermijeve energije što omogućava električnu vodljivost (Slika 12) [26]. Neredoks dopiranje nazivamo još i protonacija. Reakcija protonacije/deprotonacije emeraldinske baze opisuje se izrazom (22) [6]:



Protonirani oblik $(\text{PANI-E})\text{H}^+$ je vodljivi oblik polianilina, koji se deprotonacijom pretvara u nevodljivi oblik PANI-E, H_{pol}^+ su slobodni protoni u polimeru. Do protoniranja ili deprotoniranja polianilina dolazi u ovisnosti o pH medija u kojem se nalazi. Na temelju ovih spoznaja definiramo konstantu disocijacije jednadžbom koja je dana izrazom (23) [6].

$$\frac{[\text{PANI-E}][\text{H}_{\text{pol}}^+]}{[(\text{PANI-E})\text{H}^+]} = K_a \quad (23)$$

Emeraldinska baza na sobnoj temperaturi ima provodnost reda veličine 10^{-10} S/cm, a dopiranjem ovisno o vrsti dopanda i načinu pripreme uzorka ta vodljivost može porasti na 1 S/cm do 1000 S/cm. Pernigranilinska baza je konjugirani polimer koji se dopiranjem ne može prevesti u vodljivo stanje [27]. Zbog svoje visoke kemijske stabilnosti polianilin je vrlo zanimljiv za tehnološku primjenu. Dopiranjem polianilina kiselinama kao što su HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 ne dolazi do njegovog otapanja ni u jednom organskom otapalu, ali je nedopirani polianilin (emeraldinska baza) vrlo dobro topljiv u N-metilpirolidinonu. Topljivost je važno svojstvo jer omogućuje proizvodnju tankih polimernih filmova [30].

2.6.1. Elektrokemijska polimerizacija anilina

Prilikom elektrokemijske polimerizacije važan je dizajn polimerizacijske ćelije te da korišteni materijali budu stabilni u kiselom mediju. Ti postupci su pogodni za kontrolu količine produkta zato što se polimerizacija može odvijati samo kada se monomer oksidira na elektrodi. Standardne elektrokemijske tehnike, koriste elektrokemijsku ćeliju koja sadrži radnu elektrodu, pomoćnu i referentnu elektrodu. Najčešće korištene radne elektrode su vodljive podloge kao što su zlato, ugljik, platina i indij-kositar oksid nanese na staklene ploče ili druge nosioce vodljivog sloja. Poluvodički materijali uključujući n-dopiran silicijev, galijev arsenid, kadmijev sulfid i polimetalni grafit također se koriste za rast polimernih filmova. Važno je zapamtiti da su elektrokemijskom metodom sintetizirani vodljivi polimeri koji su oligomeri, s dužinom lanca u rasponu od 8 do 50 monomernih jedinica. Potreban je niski pH da bi se solvatizirao monomer i da bi nastala emeraldinska sol koja je i jedini vodljivi oblik polianilina. Potencijal ireverzibilne oksidacije polianilina vrlo je blizu potencijalu potrebnom za oksidaciju monomera iz tog razloga koriste se potenciostatske ili

potenciodinamičke tehnike. Brzinu cijelog procesa određuje formiranje anilin radikal kationa koji oksidacijom nastaje na površini elektrode. Nakon formiranja slijedi sparivanje radikala, u N- i para-položaj, i eliminacija dva protona. Na površini elektrode dolazi do oksidacije anilina i formiranog dimera (oligomera). Anilin radikal kation sparuje se sa dimernim radikal kationom i pritom dolazi do propagacije lanca. Formirani polimer se dopira kiselinom prisutnom u otopini i tako nastaje emeraldinska sol [16,18,19].

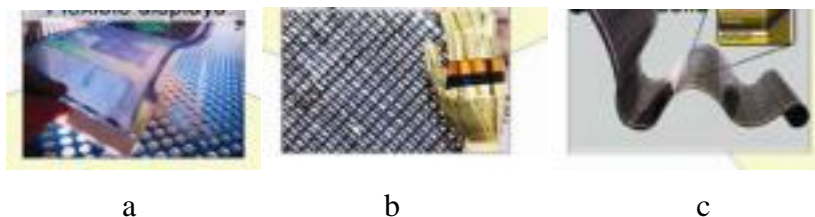
2.6.2. Kemijska polimerizacija anilina

Kemijskom polimerizacijom jednostavnim procesom mogu se prirediti veće količine polianilina. Ova metoda se najviše koristi u proizvodnji praškastih masa, disperzija i prevlaka. Oksidacija se provodi u otopini kemijskim oksidansom, od kojih su najčešće korišteni: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 . Da bi se izbjeglo nastajanje razgranatih produkata i da bi se anilin solvatizirao u vodi nužno je da otopina bude kisela ($\text{pH} < 3$) [16,34].

2.7. Ink-jet printanje

2.7.1. Razvoj tehnologije

Fleksibilna elektronika, poznata kao ispisiva organska elektronika, predstavlja tehnologiju za izradu elektroničkih sklopova nanošenjem elektroničkih uređaja na savitljive podloge. Realizacija fleksibilne elektronike s performansama koje su jednake konvencionalnoj mikroelektronici izgrađenoj na krhkim poluvodičkim pločicama, ali sa visokom mobilnosti, optičkom transparentnosti, lagano rastezljivo/savitljivim formatom i brzim ispisivanjem na velikim površinama omogućit će mnoge nove aplikacije koje tradicionalna čvrsta elektronika ne može zadovoljiti. Primjena varira od medicine i biologije do energetske tehnologije i znanosti o svemiru. Neki od načina primjene su za fleksibilne zaslone, tankoslojne ćelije, senzore velike površine i aktuatora prikazane na Slici 13. Ove se primjene temelje na tankoslojnim tranzistorima (engl. *thin film transistor*, TFT) [35].

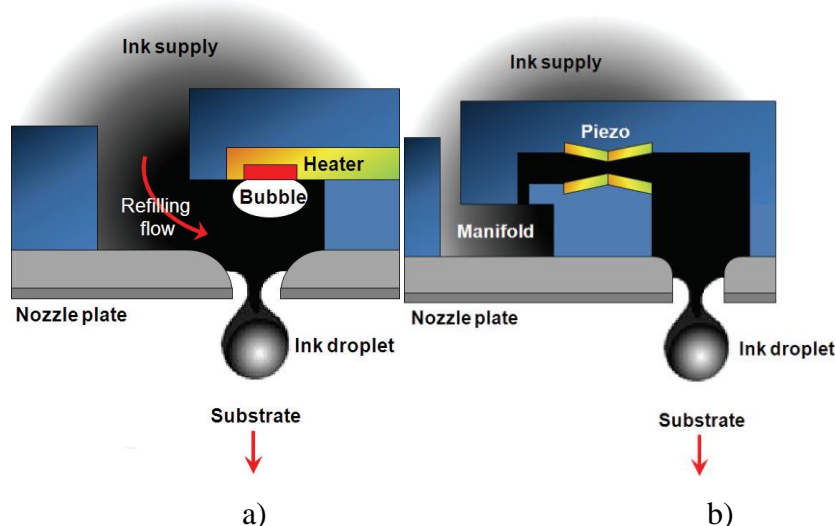


Slika 13. Prikaz primjene fleksibilne elektronike za: a) fleksibilne zaslone; b) senzore velike površine; c) tankoslojne ćelije [35].

Kao rezultat toga, postoje znatne mogućnosti za inovacije i temeljna znanstvena istraživanja novih vrsta elektroničkih materijala, procesa i opreme. Fleksibilnost je jedna od najvažnijih razlika od tradicionalne mikroelektronike i upravo ključni problem u fleksibilnoj elektronici. Polimerni organski i anorganski materijali su dvije vrste materijala usvojene u fleksibilnoj elektronici. Općenito se vjeruje da su polimerni organski spojevi pogodni za ove primjene i prirodno su kompatibilni s polimernim supstratima. Međutim, električna svojstva nisu idealna kada su uređaji proizvedeni s polimernim organskim sredstvima. To dovodi do korištenja fleksibilne elektronike bazirane na anorganskim materijalima. Izazov je stvoriti elastičnu i rastezljivu elektroniku koja se temelji na anorganskim materijalima zbog njihovog malog frakturnog napreznja. Fleksibilna proizvodnja elektronike uključuje: pripremu materijala, nanošenje, oblikovanje, kapsuliranje koje se može integrirati na roll-to-roll (R2R) mrežu. Razvijene su različite tehnike oblikovanja, uključujući optičku litografiju, maskiranje sjena i tiskanje (mikrokontaktni tisak i ink-jet tisak). Razvoj izravnog tiskanja funkcionalnih materijala privukao je veliku pažnju kao tehnologija modeliranja fleksibilne elektronike. Metode tiskanja implementiraju nanošenje i oblikovanje materijala u jednom koraku. Postoje uglavnom dvije vrste metoda tiskanja: prijenos i vezivanje dovršenih sklopova na fleksibilnu podlogu, kao što je prijenosni ispis; izrada sklopova izravno na fleksibilnom supstratu, kao što je ink-jet tisak i mikrokontaktni tisak. Zahtjevi koji se trebaju zadovoljiti prilikom procesa oblikovanja fleksibilne elektronike: nekontaktno oblikovanje, proces pri niskim temperaturama, aditivno oblikovanje, trodimenzionalno strukturiranje, jednostavna registracija, ispisivanje organskih i anorganskih materijala, niski troškovi i velika brzina obrade. Upravo ink-jet tehnologija ima potencijal da dosegne sve navedene zahtjeve [35].

2.7.2. Princip rada ink-jet printanja

Tehnika ink-jet printanja temelji se na istom principu rada kao što je kod uredskih ili kućnih pisaa. Kao posljedica razvoja funkcionalnih vodljivih tinti došlo je do primjene ove tehnike u području elektroničke proizvodnje [3,4]. Osnovno načelo rada ink-jet printanja je da se tekućina razbije u kapljice koje će se izliti iz mlaznice na krutu ili fleksibilnu podlogu [5,36]. Kapljice iz mlaznice mogu izlaziti kontinuirano ili povremeno. U ovom radu korištena je tehnika kapljica na zahtjev (engl. *Drop on Demand, DoD*). U takvoj tehnici može se koristiti toplinska ili piezoelektrična ispisna glava za odvajanje kapljice na podlogu. U toplinskom sustavu električni puls se primjenjuje na grijač i dolazi do stvaranja mjehurića vodene pare uslijed lokalnog isparavanja tinte unutar rezervoara mlaznice (Slika 14a). Grijač se nalazi u svakom kanalu kako bi se moglo odvojeno kontrolirati svako izbacivanje iz mlaznice. Električna struja koja protječe kroz otpornik tijekom približno 1 μ s eksplozivno kuha prvih 10 nm tinte koja je u dodiru s grijačem. Dolazi do ekspanzije volumena tijekom isparavanja koja stvara pritisni puls u tekućini. Kapljice se izbacuju iz mlaznice uz relativni nadtlak. Tijekom hlađenja plinoviti mjehurić nestaje, relativni podtlak dovodi do punjenja šupljine. U ovom trenutku ciklus je dovršen i sustav se vraća u stabilno stanje. Ova se tehnika obično koristi za kućni pisaa i nije toliko razmatrana u pogledu korištenja za proizvodnju tiskane elektronike. Toplinsko zagrijavanje zahtijeva upotrebu hlapljivih otapala u tinti i nije pogodno za izbacivanje tinte na bazi metalnih nanočestica. U slučaju metalnih boja, radna temperatura predstavlja glavni nedostatak za razvoj ovog procesa [37].



Slika 14. Shematski prikaz „Drop on Demand“ (DoD) tehnike: a) toplinsko inkjetiranje; b) piezoelektrično inkjetiranje [37].

U piezoelektričnom sustavu, kapljica se stvara povećanjem tlaka unutar šupljine mlaznice pomoću piezoelektričnog kristala (Slika 14b). Slično toplinskom tintnom sustavu, aktivacijom upravlja bipolarni naponski impuls koji je primijenjen na piezo element čija je mehanička deformacija dovoljna za stvaranje tlačnog vala kroz kanal i za pokretanje kapljice tinte iz mlaznice. Kompresija tekućine u kanalu vrši se bimorfima ili izduženim šipkama. Glava za ispis dizajnirana je tako da se kanal stisne primjenom negativnog napona, tinta teče nizvodno prema izlazu za izbacivanje. Spremnik se ponovno puni kada se primijeni pozitivni napon [37].

2.7.3. Prednosti i nedostaci ink-jet printanja

Glavna prednost ink-jet tehnologije je sposobnost preciznog ispisa na velikoj površini s visokom brzinom pisanja. To je povezano s izvedbom ink-jet ispisnih glava gdje se tisuće mlaznica mogu integrirati u isti sustav. Međutim, izazovi povezani s tintnim ispisima ostaju kontrola i stabilnost mlaza. Zbog nestabilnosti tinte i procesa, mogu se pojaviti neželjeni artefakti kao što su odstupanje mlaznice ili neželjena dodatna kapljica također poznata kao satelitska kapljica. Takvi nedostaci mogu nastati uslijed grešaka ili začepljenja mlaznica i obično rezultiraju otvorenim ili kratkim spojevima na tiskanim vezama. Ink-jet tehnologija je ograničena i zbog poteškoća pri nabavljanju funkcionalne tinte s konzistentnom reologijom i performansama (viskoznost, površinska napetost itd.) koje je teško postići za

primjenu u tiskanju elektronike. Funkcionalne tinte teško se nabavljaju jer su razvijene od strane nekih istraživačkih laboratorija koji obično nisu komercijalizirani ili dostupni. Možemo zaključiti da je izravno tiskanje prepoznato kao nova atraktivna tehnologija u tom području koja se može primjeniti sa velikim izborom materijala za printanje [37].

2.7.4. Tinta za ink-jet printanje

Da bi se metalne nanočestice koristile u ink-jet printanju moraju se raspršiti u otapalu kako bi se formirala funkcionalna vodljiva tinta. Ova tinta mora ispuniti određene uvjete. Prvo, viskoznost tinte mora se prilagoditi da bi tinta mogla prolaziti kroz kanal ispisne glave. Viskoziteti su obično u rasponu od 1 do 20 mPas. Zatim se raspodjela promjera nanočestica mora povezati s promjerom mlaznice ispisne glave kako bi se izbjeglo njeno začepeljivanje. Osim toga, u skladu s ciljanom aplikacijom, treba razmotriti veličinu nanočestica i prirodu otapala. Štoviše, za podloge osjetljive na temperaturu, kao što je plastika, poželjne su nanočestice dijametra od 3-5 nm kako bi se smanjila temperatura stvrdnjavanja tinte. Koncentracija nanočestica mora biti dobro prilagođena kako bi se postigli homogeni tanki filmovi. Na kraju, potreban je dugi rok trajanja i stabilnost kako bi se spriječilo aglomeriranje i taloženje koje bi se moglo dogoditi na kanalu ispisne glave i spremniku tinte.

Obično odabir vodljive tinte za izradu tiskanih veza niske otpornosti putem ink-jet printanja ovisi o dva kriterija. Prvi je kompatibilnost koloidne suspenzije s ink-jet tiskarskim sustavom, a drugi, električni otpor otisnutog uzorka. Također se uzimaju u obzir i drugi kriteriji kao što su adhezija i tvrdoća otiska na podlozi, potencijalna opasnost od otapala ili kristalna struktura početnih nanočestica. Do danas najzastupljeniji materijali su metali s najmanjim električnim otporima kao što su srebro, zlato i bakar.

Posljednjih nekoliko godina srebrni materijali koji se mogu obraditi u otopini bili su predmetom brojnih istraživanja kako bi se pronašao alternativni način za proizvodnju ispisnih značajki niske cijene. Vodljive tinte zasnovane na nanočesticama srebra danas su vrijedan predmet istraživanja jer se lako ispisuju i mogu sadržavati veliku količinu srebra, međutim, trebaju relativno visoke temperature sinteriranja, obično iznad 200°C, kako bi se otisnute veze učinile vodljivima. S takvim tintama često su potrebne visoke temperature kako bi se postiglo uklanjanje organskih spojeva. Konkretno, ako se koriste polimerni supstrati, temperatura

sinteriranja može ometati termička svojstva polimera. Da bi se izbjegla toplinska nespojivost, može se upotrijebiti sinteriranje s mikrovalnim zračenjem ili s laser zrakama [37,38].

2.8. Protočna injekcijska analiza

U procesima u kojim se koncentracija analita mjeri u neprekidnoj struji fluida koristi se termin protočne analize. Ona se može definirati kao *kontinuirana* (KPA) i *protočno-injekcijska analiza* (PIA) (Slika15). Kontinuirana protočna analiza najviše se primjenjuje kod uređaja poznatih kao automatski analizatori (engl. *AutoAnalyzer*). Protočna injekcijska analiza temelji se na injektiranju tekućeg uzorak u kontinuirani tok, što predstavlja osnovnu otopinu. Prilikom injektiranja uzorka dolazi do stvaranja zone koja se pomoću crpke transportira do detektora i kroz njega. Detektor kontinuirano mjeri signal koji može biti poput: apsorbancije, struje, potencijala ili neke druge fizičke veličine koja se može kontinuirano mijenjati prilikom prolaska uzorka kroz detektor. Injektirana zona kapljevine dispergira se u kontinuiranu protočnu struju osnovne otopine i stvara koncentracijski gradijent iz kojeg se mogu dobiti sve informacije o analitičkom signalu. U takvom procesu koncentracija analita mjeri se neprekidno u struji fluida. Praktičnu primjenu kontinuirane protočne analize omogućio je Skeggs [39] svojim temeljnim radom u kojem je uveo koncept stacionarnog signala i uzoraka segmentiranih zrakom.



Slika 15. Prikaz protočno injekcijske analize (PIA) [41].

Prednosti i nedostaci protočne analize segmentirane zrakom su [40,41]:

- Protočna struja pulsira zbog stlačivosti zraka, što izaziva šumove signala, kako ne bi došlo do toga struja treba kontinuirano teći.
- Prije ulaska u protočnu mjernu ćeliju potrebno je odzračiti protok.

- Mora se kontrolirati veličina zračnih mjehura.
- Zbog različitog materijala i geometrije reakcijskih cjevčica dolazi do pada tlaka i promjene brzine protoka u prisutnosti zraka.
- Kada su u plastičnim cjevčicama prisutni mjehuri djeluju kao električni izolatori, podržavajući porast statičkog elektriciteta što dovodi do smetnji i šuma kod protočnih detektora.
- Efektivna prijenosna površina povećava se u prisutnosti zraka, to utječe na sposobnost dijalize, difuzije plina kroz membranu i na ekstrakciju otapalima.
- Protok osnovne otopine ne može se točno kontrolirati u prisutnosti zraka pa je potrebno odmah zaustaviti ili ponovno pokrenuti sustav, može doći do gubitka frekvencije uzorka što se očituje na dinamici odzivne krivulje.

Hansen i Ružička [42] patentirali su 1974. godine novi koncept kontinuirane protočne analize koji su nazvali protočna injekcijska analiza (engl. *flow injection analysis*, FIA), tako započinje teorijski razvoj te primjena i komercijalizacija protočno injekcijske analize (PIA). U njihovom radu dokazana je mogućnost i prednost injektiranja tekućeg uzorka bez segmentiranja zrakom u protočnu osnovnu otopinu. Prednosti ove metode su:

- Mogućnost uvođenja reproducibilnog volumena uzorka injektiranjem u sustav.
- Rukovanje sustavom je reproducibilno te se smanjuju pulzacije i šum.
- Prethodno odabranim karakteristikama protoka uz mogućnost zaustavljanja protoka može se na reproducibilan način kontrolirati protok osnovne otopine i reagensa.
- Mala potrošnja reagensa i uzorka.

Kod protočne injekcijske analize uzorak se injektira preko injekcijskog ventila u osnovnu otopinu. Difuzijom se kontrolira prijenos i miješanje uzorka. Signal odziva ima oblik vala s oštrim vrhom ali većinom ne dostiže stacionarno stanje. Otopina može biti aktivna što znači da može doći do reakcije s uzorkom ili je neaktivna tada samo prenosi uzorak do detektora. Utjecaj interferirajućih vrsta može se smanjiti ili potpuno ukloniti pravilnom obradom uzorka i odabirom osnovne otopine tj. otopine reagensa [43,44]. Sve relevantne činjenice o analizi mogu se dobiti u kratkom vremenu upotrebom mikroprocesorske tehnike i računala. Od dostupne laboratorijske opreme može se sklopiti potrebna instrumentacija bez potrebe za odzračivanjem i upotrebom skupih visokokvalitetnih crpki [40,41].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Tijekom izrade ovog diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- Klorovodična kiselina, *HCl*, *Kemika, Hrvatska*
- Anilin, *C₆H₅NH₂*, *Sigma Aldrich, SAD*
- Natrijev hidroksid, *NaOH*, *Kemika, Hrvatska*
- Borna kiselina, *H₃BO₃*, *Kemika, Hrvatska*
- Octena kiselina (ledena, *w* = 100%), *CH₃COOH*, *VWR Chemicals, Francuska*
- Fosforna kiselina (*w* = 85%), *H₃PO₄- T.T.T. doo Sveta Nedjelja*
- Grafitna tinta, *Method Electronics, SAD*
- Epoksid, *RS Components Ltd, Ujedinjeno Kraljevstvo*
- Očvršćivalo, *RS Components Ltd, Ujedinjeno Kraljevstvo*
- Grafit, *Sigma Aldrich, Njemačka*
- Tetrahidrofuran, *THF*, *Kemika, Hrvatska*
- Ag tinta 1, *NovaCentrix, SAD*
- Ag tinta 2, *ZOAK, FKIT, Hrvatska*

Sve su kemikalije *p.a.* stupnja čistoće, te su korištene kako su dobivene. Otopine su pripravljene demineraliziranom vodom dobivenom pomoću Milipore-MilliQ uređaja.

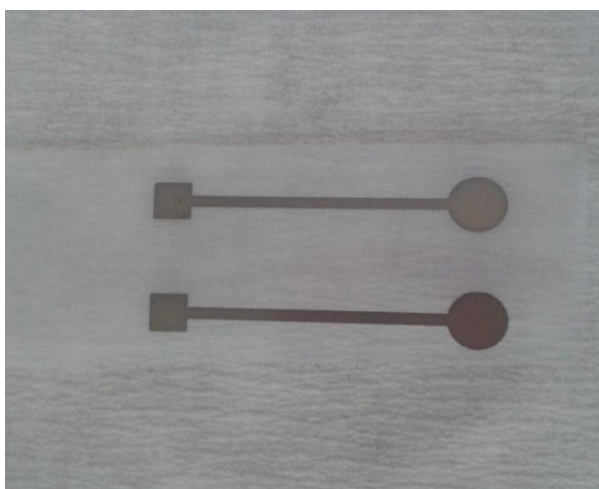
3.2. Instrumenti

U ovom eksperimentu korišteni su:

- Polarograf/Stripping Voltametar model 264A (*EG&G Princeton Applied Research*) povezan pomoću ecodera (*EDAQ, Australija*) na osobno računalo
- Digitalni voltmetar – Iskra pH Meter MA 5740
- Printer – Epson Stylus D92, modificirani
- Analitička vaga – KERN, Njemačka
- Protočna ćelija, protočna referentna elektroda – ZOAK, FKIT, Hrvatska
- Zlatna elektroda (promjer = 1 mm): ZOAK, FKIT, Hrvatska
- Elektroda od staklastog ugljika (promjer = 3 mm): ZOAK, FKIT, Hrvatska

3.3. Printanje Ag elektroda

Printanje srebrnih elektroda provodi se pomoću printera Epson Stylus D92 koji radi tehnikom kapljica na zahtjev. Printer je modificiran tako da mu je ugrađen ravni stol kako bi se moglo provoditi višeslojno printanje. Odabrana rezolucija printanja je 1440*760 dpi. Za printer se koristi tinta na bazi nanočestica srebra proizvođača *NovaCentrix* (USA) ili tinta pripravljena na Zavodu za opću i anorgansku kemiju.



Slika 16. Ag elektrode printane ink-jet printerom.

3.4. Priprema otopine 0,1 M anilina

Za eksperiment je potrebno napraviti otopinu 0,1 M anilina u 1M otopini klorovodične kiseline. 1 M HCl priprema se u tikvicu volumena 100 mL pipetiranjem 8,28 mL koncentrirane klorovodične kiseline ($w=36\%$) i nadopunjavanjem vodom do oznake. 0,1M otopina anilina napravljena je u 1M HCl-u tako da se u tikvicu volumena 100 mL doda 0,91 mL anilina i nadopuni do oznake kiselinom.

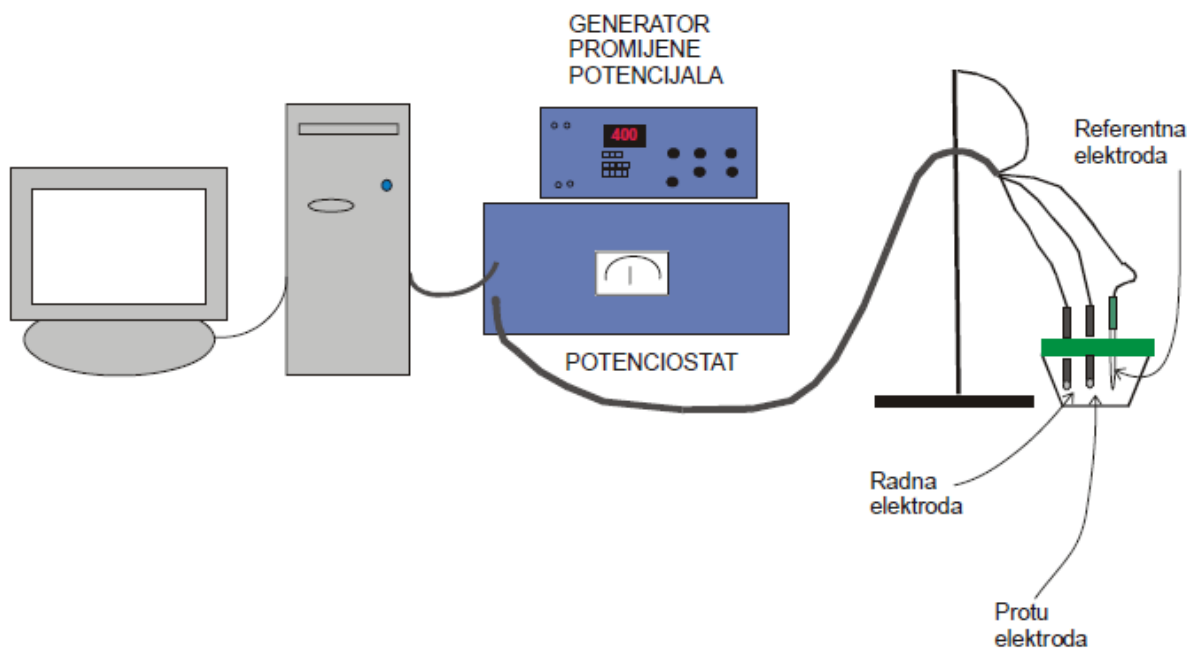
3.5. Polimerizacija anilina na površini disk elektroda od staklastog ugljika i zlata

Polimerizacija anilina na klasičnim elektrodama od staklastog ugljika (engl. *Glassy Carbon*, GC) i zlata provodila se pomoću potencioštata, cikličkom voltametrijom.

Elektrokemijski sintetizirani polianilin dobiva se anodnom oksidacijom anilina. Rabljena je elektrokemijska ćelija sa troelektrodnim sustavom koja se sastoji od radne GC ili zlatne elektrode, referentne $\text{Ag}|\text{AgCl}||3\text{M KCl}||2\text{M NaNO}_3$ elektrode i platinske (Pt) žice kao pomoćne elektrode. Radne elektrode je prvo potrebno ispolirati korundom. Zlatna se elektroda čisti i elektrokemijski cikliziranjem u 1 M otopini perklorne kiseline. Troelektrodni sustav uroni se u otopinu 0,1M anilina u 1M HCl-u. Parametri za cikličku voltametriju: brzina promjene potencijala 50 mV/s, raspon promjene potencijala od -0,20 V do +1,10 V. Pokretanjem potenciostata dolazi do oslojavanja GC elektrode elektrokemijski sintetiziranim polianilinom. Isti postupak je primijenjen za polimerizaciju anilina na površini zlatne elektrode. Po završetku procesa na elektrodama se može vidjeti zeleno-plavi sloj istaloženog polianilina.



Slika 17. Prikaz GC elektrode prije i nakon oslojavanja polianilinom.



Slika 18. Shematski prikaz aparature za provedbu elektrokemijske sinteze polianilina cikličkom voltametrijom na površini GC i Au elektrode.

3.6. Priprema Britton-Robinsonovih pufera

Britton-Robinsonovi puferi su pripremljeni kako bi se mogla ispitati pH osjetljivost modificiranih elektroda. Ishodna otopina pripravljena je u tikvici volumena 500 mL miješanjem 10,2 g borne kiseline, 11,5 mL ledene octene kiseline ($w=100\%$) i 14 mL fosforne kiseline ($w=85\%$), te nadopunjavanjem vodom do oznake. Tako pripremljena otopina ima pH oko 1 i služi za daljnju pripravu otopina pufera raspona pH vrijednosti 2 do 10 postupnim dodatkom 5 M otopine NaOH. Ova se vodena otopina priprema u tikvici od 100 mL otapanjem 20 g čvrstog NaOH. Prilikom pripreme pufera koristi se pH metar i kombinirana staklena elektroda. Prije mjerenja pH-metar je potrebno baždariti, što obuhvaća sljedeće korake:

- uključiti napajanje sa stražnje strane,
- pritisnuti tipku CAL1,
- unijeti vrijednost laboratorijske temperature - potvrditi sa ENTER,
- pritisnuti tipku pH, upisati pH prve korištene standardne otopine pufera (pH 4),
- staviti elektrodu u puferску otopinu, potvrditi sa ENTER,

- pričekati da se mjerena vrijednost pH stabilizira, pritisnuti ENTER, instrument će zvučnim signalom signalizirati da je vrijednost pH prihvaćena,
- izvaditi elektrodu iz otopine i oprati destiliranom vodom,
- pritisnuti tipku CAL2 i ponoviti postupak s drugim baždarnim puferom (pH 8).

Nakon kalibracije može započeti mjerenje. U ishodnu otopinu dodaje se 5 M otopina NaOH kap po kap dok se na pH-metru ne očita željena pH vrijednost pufera.

3.7. Ispitivanje pH osjetljivosti polianilinom modificirane GC i zlatne disk elektrode

Ispitivanje se provodi pomoću radne GC elektrode oslojene polianilinom te referentne $\text{Ag}|\text{AgCl}||3\text{M KCl}||2\text{M NaNO}_3$ elektrode koje se priključuju na pH-metar. Elektrode se uranjaju u otopine pufera od 2-10, a na pH-metru se nakon dvije minute očitava elektrodni potencijal za svaki pripadajući pufer. Između svakog mjerenja elektrodu je potrebno dobro isprati vodom. Mjerenje se provodi iz puferskih otopina u nizu promjene pH vrijednosti iz kiselog u lužnati medij i obrnuto, kako bi se što bolje karakterizirala modificirana elektroda. Isti postupak provodi se kod zlatne Au elektrode ($d=1\text{mm}$) modificirane polianilinom.



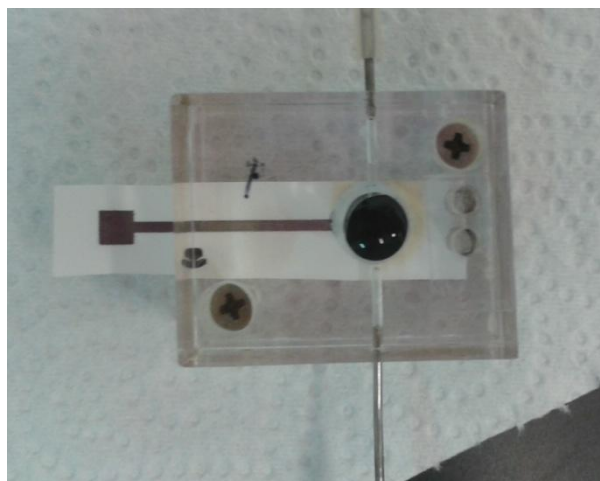
Slika 19. Prikaz aparature za mjerenje pH osjetljivosti zlatne elektrode oslojene polianilinom.

3.8. Modificiranje printane Ag elektrode grafitnom tintom i polianilinom

Na isprintanu Ag elektrodu nanosi se 3 μL vodljive grafitne tinte. Tinta nanosena na elektrodu prvo se suši na zraku, a nakon toga u sušioniku pri 118°C u trajanju od sat vremena. Nakon sušenja elektroda se stavlja u neprotočnu ćeliju i potom ispiri vodom. U ćeliju se uljeva 0,1 M anilin pripravljen u 1M otopini HCl-a, te se postavljaju pomoćna platinska elektroda i referentna Ag|AgCl||3M KCl||2M NaNO₃ elektroda. Zatim se anodnom oksidacijom anilina primjenom cikličke voltametrije provodi elektrokemijska sinteza. Parametri za cikličku voltametriju su: brzina promjene potencijala 50 mV/s, raspon promjene potencijala od -0,20 V do +1,10 V, broj ciklusa 20.



Slika 20. Aparatura za cikličko oslojavanje printane Ag elektrode polianilinom. Elektroda je prethodno oslojena vodljivom grafitnom tintom.



Slika 21. Prikaz printane Ag/grafitna tinta elektrode oslojene polianilinom.

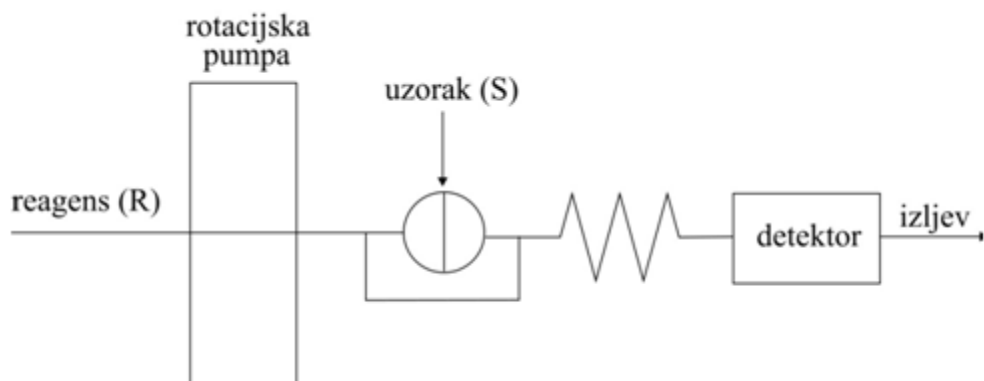
3.8.1. Ispitivanje pH osjetljivosti modificirane printane srebrne elektrode

Ispitivanje pH osjetljivosti modificirane Ag/grafitna vodljiva tinta/polianilin elektrode provodilo se neprotočnim i protočnim mjerenjem. Za izvedbu neprotočnog mjerenja elektroda se stavlja u mjernu ćeliju. U otvor na ćeliji pipetom se injektira otopina pufera određene pH vrijednosti, a zatim se uranja referentna $\text{Ag}|\text{AgCl}||3\text{M KCl}||2\text{M NaNO}_3$ elektroda. Radna i referentna elektroda spojene su na pH-metar. Mjerenje se provodi u puferskim otopinama od pH 2 do 10 i obrnuto. Za svaku pufersku otopinu mjeri se razlika elektrodnog potencijala koja se očitava nakon vremenskog intervala od dvije minute na pH-metru. Prilikom promjene otopine referentnu elektrodu i elektrokemijsku ćeliju potrebno je dobro isprati vodom. Mjerenja se ponavljaju kroz nekoliko dana kako bi se utvrdila stabilnost ove modificirane elektrode.



Slika 22. Prikaz aparature za izvedbu neprotočnog mjerenja pH.

Za izvedbu protočnog mjerenja pH osjetljivosti, elektroda oslojena grafitnom vodljivom tintom i polianilinom nalazi se u protočnoj ćeliji spojenoj sa aparaturom za izvođenje mjerenja u protoku. Digitalni voltmetar je povezan s računalom te se primjenjenim programom bilježi potencijal u svakoj sekundi mjerenja. Protočno mjerenje provodi se kontinuirano i metodom injektiranja u protok. Protočno injekcijski sustav sastoji se od crpke, injekcijskog ventila i protočnog detektora. Sve otopine, uključujući i uzorak, prenose se cjevčicama do detektora. Injektirani uzorak zajedno s osnovnim elektrolitom (pufer pH=7) prolazi kroz sustav i dolaskom na protočni detektor izaziva signal. Signal je u izravnoj vezi s koncentracijom uzorka, u ovom slučaju koncentracijom H^+ iona te nakon obrade daje analitičku informaciju o uzorku.



Slika 23. Shematski prikaz jednostavnog protočno injekcijskog sustava.



Slika 24. Aparaturaza izvedbu protočnog mjerenja pH.

3.9. Modificiranje printane Ag elektrode epoksid-grafitom i polianilinom

Prije modifikacije potrebno je pripremiti smjesu epoksid-grafita miješanjem 0,35 g epoksida, 0,35 g otvrdivača, 0,67 g grafita i 2 mL THF-a. Smjesu je potrebno dobro promiješati na tresilici jedan sat kako bi se smjesa homogenizirala. Zatim sljedi oslojavanje printane Ag elektrode. Pripravljene su tri elektrode koje su oslojene sa 5, 6 i 7 μL epoksid-grafita. Elektrode je potrebno sušiti u sušioniku na 110°C 45 minuta. Nakon stajanja 24 sata na zraku, elektroda oslojena epoksid-grafitom stavlja se u mjernu ćeliju zajedno s 0,1 M anilinom u 1M HCl-u, pomoćnom platinskom i referentnom Ag|AgCl||3M KCl||2M NaNO₃ elektrodom. Provodi se elektrokemijska sinteza polianilina, anodnom oksidacijom anilina metodom cikličke voltometrije. Parametri za cikličku voltometriju: brzina promjene potencijala 50 mV/s i 100 mV/s, raspon promjene potencijala od -0,20 V do +1,0 V. Na sve tri elektrode nanosi se različiti broj slojeva.

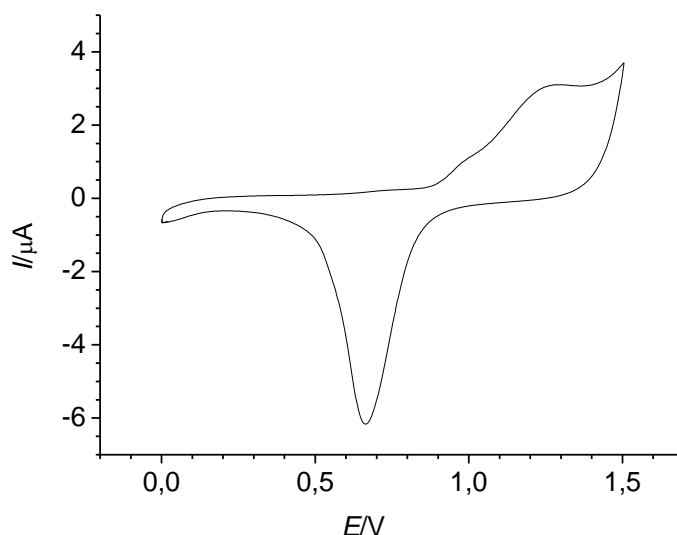
3.9.1. Kalibracija modificiranih elektroda

Baždarenje modificiranih elektroda, Ag/epoksid grafit/PANI elektrode, provodi se neprotočnim mjerenjem. U ćeliju u kojoj se nalazi elektroda pomoću pipete injektira se otopina pufera. Mjerenja se provode za pufere pH vrijednosti od 2-10 i obrnuto. Uranja se

referentna elektroda i obje se spajaju na pH-metar. Svakih dvije minute očitava se vrijednost elektrodnog potencijala za određenu puferku otopinu. Pri svakoj promjeni puferke otopine potrebno je radnu i referentnu elektrodu dobro isprati vodom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Elektrokemijska sinteza polianilina na klasičnoj zlatnoj disk elektrodi

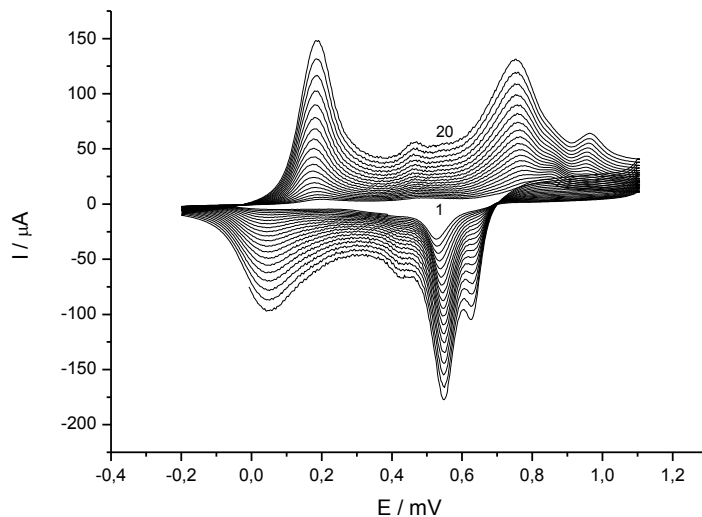


Slika 25. Ciklički voltamogram Au elektrode u 1 M otopini perklorne kiseline. Snimljeno uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s, te uz referentnu Ag|AgCl||3M KCl||2M NaNO₃ elektrodu.

Na Slici 25. prikazan je ciklički voltamogram Au elektrode u 1 M otopini perklorne kiseline. Cikliziranje je provedeno brzinom promjene potencijala od 50 mV/s tako dugo dok nije postignut stabilan voltamogram. Snimanje je provedeno u troelektrodnoj ćeliji s referentnom Ag|AgCl||3M KCl||2M NaNO₃ elektrodom i platinskom žicom kao pomoćnom elektrodom. Promjer radne Au elektrode iznosi 1 mm. Na voltamogramu su vidljivi karakterističan anodni i katodni strujni vrh koji ukazuju na oksidaciju i redukciju zlata u perklornoj kiselini. Dobiven katodni val pri 0,68 V karakterističan je za redukciju Au(I) oksida, dok se val pri 1,42 V može pripisati oksidaciji elementarnog zlata.

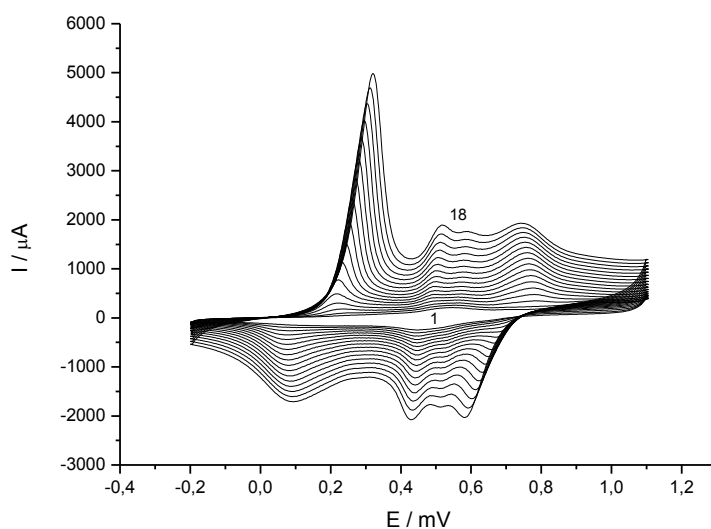
Na tako pripremljenu elektrodu elektropolimeriziran je sloj polianilina. Elektrokemijska sinteza provodila se cikličkom voltametrijom iz 0,1 M anilina otopljenog u 1M klorovodičnoj kiselini. Slika 26 prikazuje oslojavanje polianilina na zlatnoj disk elektrodi. Na grafičkom prikazu najuočljiviji su vrhovi pri 200 mV, 480 mV i 800 mV. Vrh pri 200 mV karakterističan je za potpuno reducirani oblik anilina tj. leukoemeraldin, a onaj pri 800 mV prikazuje nastajanje potpuno oksidiranog oblika polianilina-pernigranilin. Vidljivo je da

dužinom trajanja cikliziranja dolazi do porasta i oksidacijske i redukcijske struje što upućuje na povećanje broja slojeva nanosenog polianilina.



Slika 26. Formiranje slojeva polianilina na površini zlatne elektrode. Oslojavanje polianilinom izvedeno je iz 0,1 M otopine anilina otopljenog u 1 M klorovodičnoj kiselini, pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

4.2. Elektrokemijska sinteza polianilina na klasičnoj GC disk elektrodi



Slika 27. Nastajanje sloja polianilina na elektrodi od staklastog ugljika. Sloj je formiran u 0,1 M otopini anilina pripremljenoj u 1 M HCl. Snimano pri brzini promjene potencijala 50 mV/s.

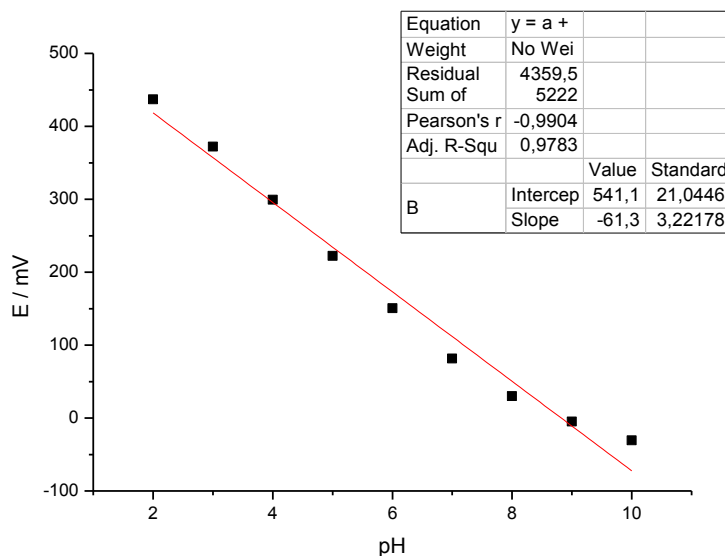
Na Slici 27 vidljivo je nastajanje sloja polianilina na površini klasične GC disk elektrode promjera 3 mm. Primjetan je jedan izraženiji oksidacijski val na oko 300 mV, te manje izraženi valovi na približno 550 mV te val na 800 mV koji odgovara oksidaciji pernigranilina. Ako ove rezultate usporedimo s nastajanjem sloja polianilina na zlatnoj disk elektrodi vidimo da se razlikuju. Položaji oksidacijskih i redukcijskih valova su kod GC disk elektrode pomaknuti prema većim vrijednostima potencijala. Nadalje, kod zlatne elektrode vidljiva su dva izražena oksidacijska vala, dok je kod GC elektrode primjetan samo jedan. Strujni vrhovi polianilina na GC elektrodi su veći no ostvareni na zlatnoj elektrodi. To je posljedica različite veličine elektrodnih površina.

4.3. Baždarenje Au/PANI elektrode

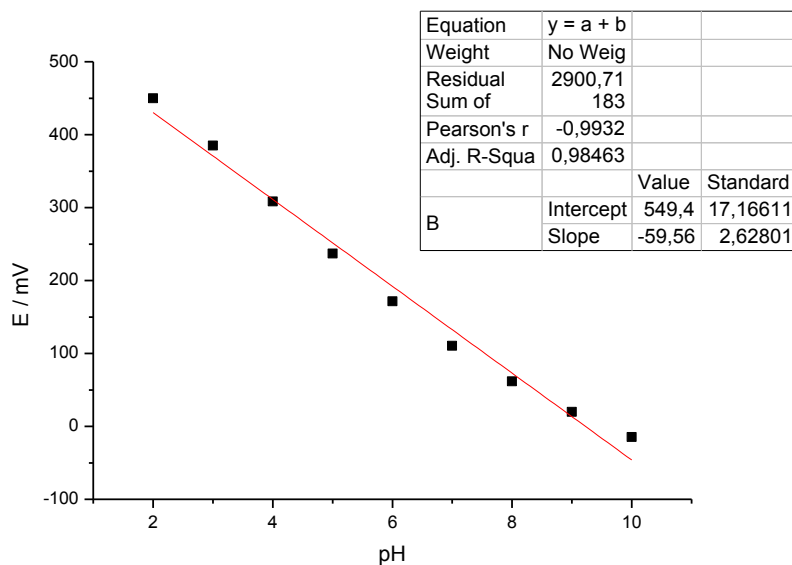
Pripremljene elektrode su dobro oprane vodom i ostavljene da se posuše preko noći. Baždarenje je provedeno u puferkim otopinama u rasponu pH vrijednosti od 2 do 10, te od 10 do 2. Odziv pripremljenih elektroda bazira se na reakciji protoniranja odnosno deprotoniranja emeraldina kako je pokazano jednadžbom (22).



Baždarni pravci na Slikama 28 i 29 pokazuju linearnost potenciometrijskih odgovora s nagibom od -59,56 mV po pH jedinici prilikom mjerenja iz lužnatog u kiselo te -61,97 mV po pH jedinici za mjerenje odziva u puferkim otopinama iz kiselih prema lužnatim.



Slika 28. Baždarna krivulja za Au/polianilin modificiranu elektrodu. Snimljeno promjenom pH medija iz kiselog u lužnato.

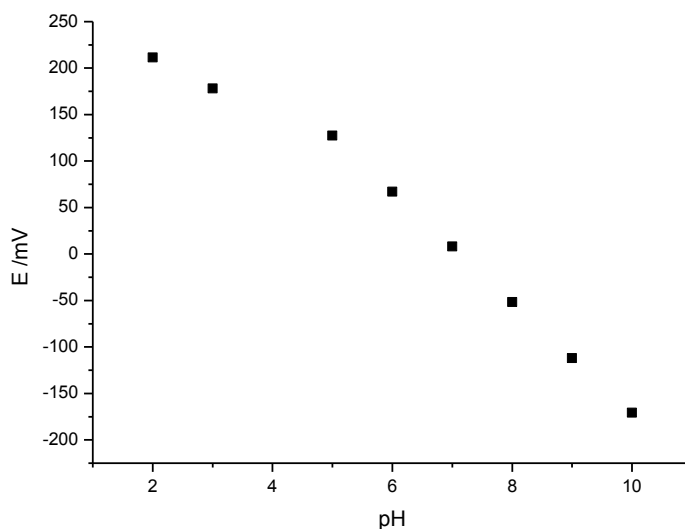


Slika 29. Baždarna krivulja Au/polianilin modificirane elektrode. Snimljeno promjenom pH iz lužnatog u kiselo područje.

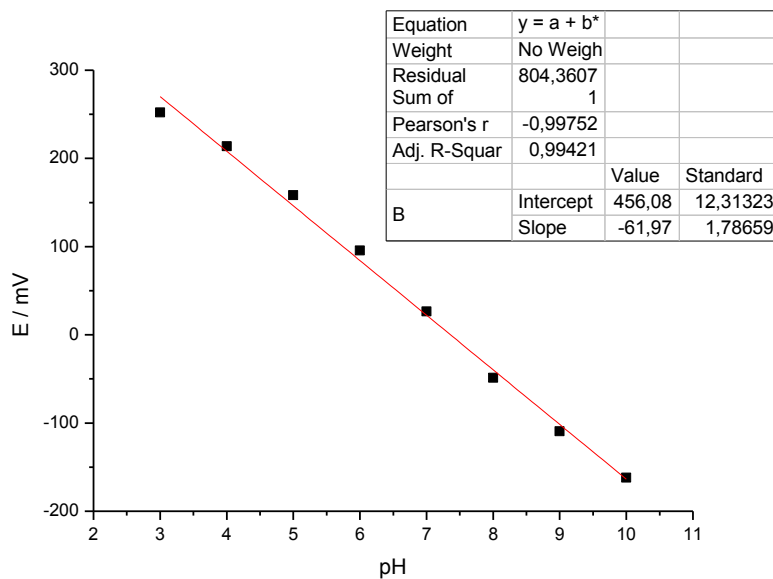
Iz Slika 28 i 29 vidimo da je bolji odziv pri mjerenju provedenom iz lužnatog u kiseli medij, odnosno, manje je odstupanje od Nernstova nagiba. Možemo zaključiti da modificirana Au/PANI elektroda pokazuje dobru osjetljivost i stabilnost u području pH od 2 do 10.

4.4. Baždarenje GC/PANI elektrode

Mjerenje je provedeno u pripremljenim BR puferima. Iz Slike 30 vidimo da je prilikom mjerenja pH osjetljivosti GC/polianilin elektroda pokazala odziv koji vrlo malo odstupa od Nernstova nagiba prilikom promjene pH medija iz kiselog u lužnati i obrnuto. Elektroda pokazuje stabilnost i linearnost u mjerenom području pH od 2-10. Baždarni pravci pokazuju linearnost potenciometrijskih odgovora s nagibom od $-58,23$ mV po pH jedinici prilikom mjerenja iz lužnatog u kiselo, te $-61,97$ mV po pH jedinici za mjerenje iz kiselog u lužnato područje.

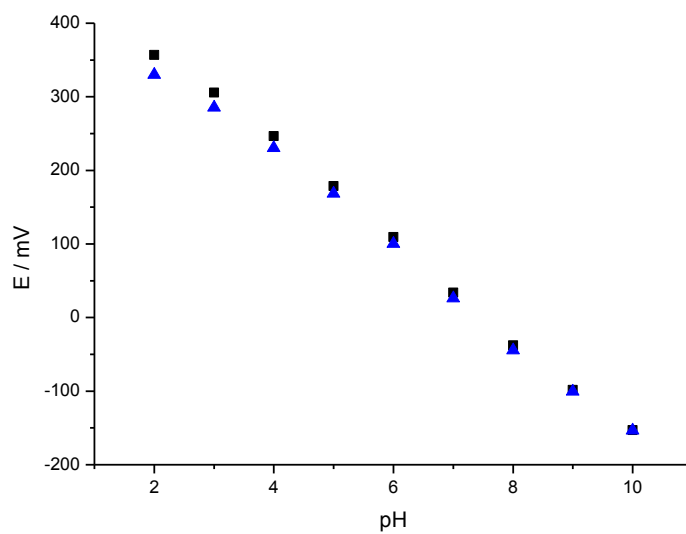


Slika 30. Snimanje ovisnosti GC/polianilin elektrode u Britton-Robinsonovim puferskim otopinama. Graf prikazuje odziv elektrode snimljen mjerenjem iz lužnatog u kiseli medij.

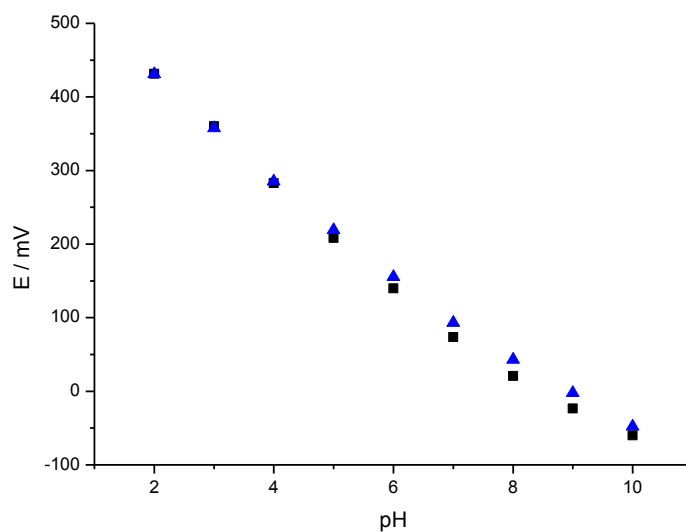


Slika 31. Grafički prikaz odziva GC/polianilin elektrode u ovisnosti o pH medija . Snimano iz kiselog prema lužnatom pH području.

Mjerenja na modificiranim GC/polianilin i Au/polianilin elektrodama provedena su neposredno nakon pripreve, te u vremenskom intervalu od 24 sata. Iz Slika 32 i 33 možemo vidjeti da je senzor stabilan s vremenom, jer ne dolazi do smanjenja njegove osjetljivosti. Uočljivo je da su za obje modificirane elektrode bolji odzivi za mjerenja provedena iz lužnatog u kiseli medij. Snimanje je ponovljeno i nakon nekoliko dana; međutim, rezultati nisu grafički obrađeni jer se podudaraju s već prikazanim. Postoji mala histereza koja se ne razlikuje od početne histereze.



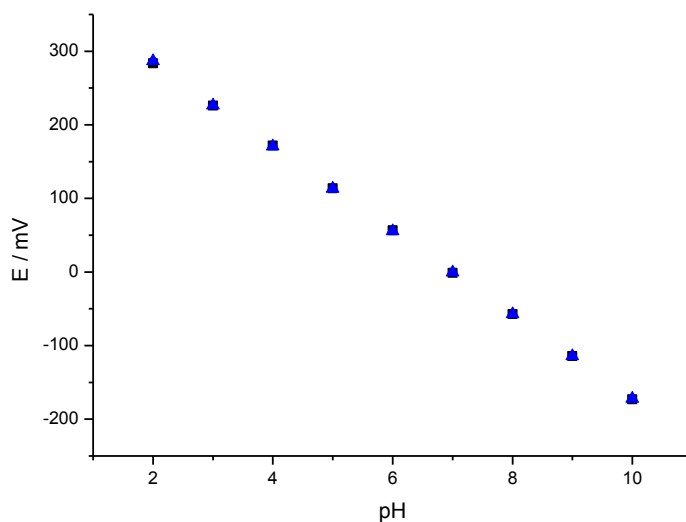
Slika 32. Baždarni dijagram za GC/polianilinsku elektrodu snimljeno 24 sata nakon pripreve senzora. Trokutići predstavljaju snimanje iz kiselog u lužnato a kvadratići iz lužnatog prema kiselo područje.



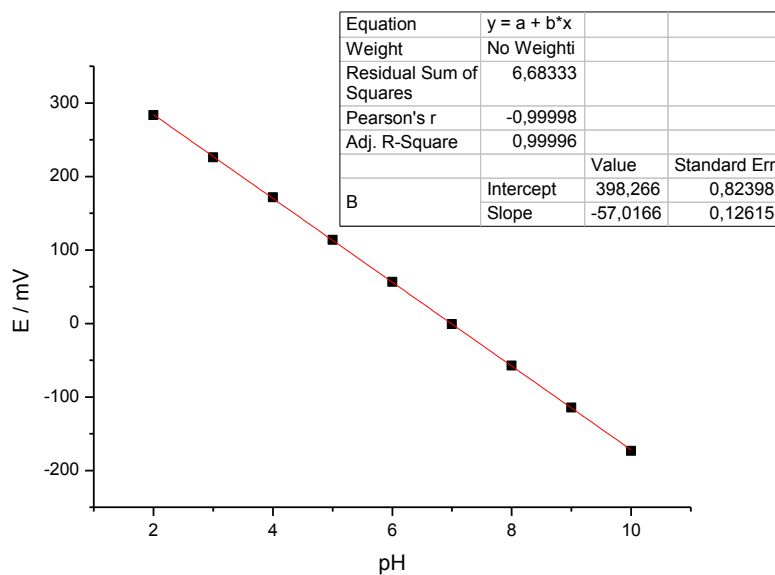
Slika 33. Baždarni dijagram za Au/polianilin elektrodu. Snimljeno 24 sata nakon pripreme elektrode. Trokutići predstavljaju mjerjenje iz lužnatog u kiselo područje a kvadratići iz kiselog u lužnato područje.

4.5. Baždarenje klasične staklene elektrode

Testirana je i obična staklena elektroda koja se najčešće rabi u laboratoriju za mjerenje pH vrijednosti otopina. Mjerenje je provedeno kako bi smo mogli usporediti njeno ponašanje s ponašanjem pripremljenih modificiranih elektroda. Odziv staklene elektrode prikazan je na Slici 34. Točke koje predstavljaju promjenu potencijala elektrode u ovisnosti o smjeru promjene pH medija iz kiselog u lužnati, i obrnuto, se podudaraju, te se ne mogu vidljivo razlučiti na ovom grafičkom prikazu. Primjetna je linearnost ($R^2 = 0,99996$) u području pH od 2-10.



a)



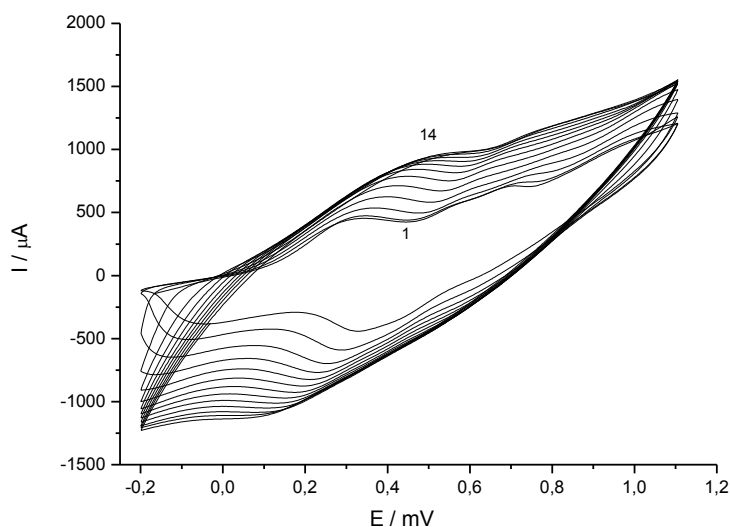
b)

Slika 34. Prikazuje: a) Baždarni dijagram staklene elektrode i b) statističku obradu. Snimanje provedeno mjerenjem iz kiselog u bazično označeno je kvadratićima, dok trokutići predstavljaju mjerenje pH iz bazičnog prema kiselom mediju.

Također se može primjetiti da se pozitivni potencijali i na staklenoj i na modificiranim elektrodama postižu u kiselom području, dok se negativni ostvaruju u bazičnom mediju. Vidi se da je ponovljivost i stabilnost staklene elektrode bolja od modificiranih elektroda. Možemo zaključiti da se modificirane Au i GC elektrode mogu koristiti za mjerenje pH vrijednosti otopina.

4.6. Elektrokemijsko sintetiziranje polianilina na površini printane Ag elektrode

4.6.1. Elektrokemijska sinteza polianilina na površini Ag/vodljiva tinta elektrode, 20 slojeva

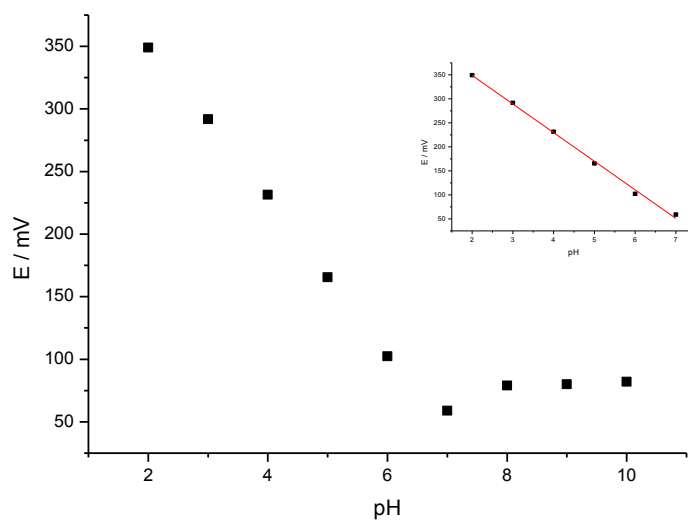


Slika 35. Formiranje sloja polianilina na Ag printanoj elektrodi oslojenoj slojem vodljive tinte na bazi grafita. CV snimljen u 0,1 M otopini anilina pripremljenog u 1 M otopini HCl. Brzina promjene potencijala 50 mV/s. Brojevi 1-14 predstavljaju nastale slojeve polianilina.

Printana elektroda na bazi srebrnih nanočestica modificirana je vodljivom grafitnom tintom i elektrokemijski sintetiziranim polianilinom. U prvom ciklusu oslojavanja polimera oksidacijski val prisutan je pri potencijalu od 300mV, dok se drugi javlja kod 700mV. To su valovi karakteristični za nastajanje polianilina. Vrijednosti na kojima se javljaju valovi kod printane Ag/vodljiva tinta/PANI elektrode ne odstupaju puno od vrijednosti za valove nastale prilikom modifikacije klasičnih disk Au i GC elektroda istim polimerom. Kod printane Ag/grafitna tinta/PANI elektrode daljnjim oslojavanjem dolazi do pomicanja valova i njihovog sjedinjenja u jedan val. Na Slici 35 prikazno je četrnaest ciklusa oslojavanja, no površina elektrode oslojena je s konačno dvadeset slojeva polianilina. Sam oblik cikličkog voltamograma se razlikuje od CV polianilina dobivenog na klasičnim elektrodama. Uzrok se može potražiti u činjenici da oslojavanje vodljivom tintom povećava otpor elektrode od 3 Ω do približno stotinjak Ω . Ostvarene vrijednosti struje pri potencijalima od približno 300 mV

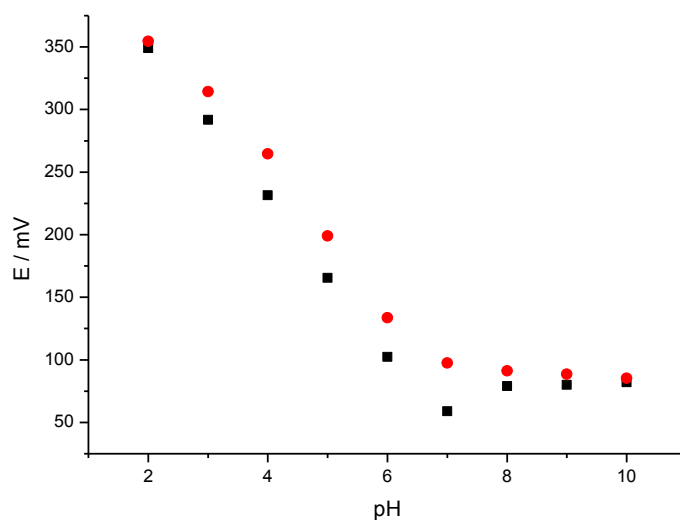
odnosno 700 mV su manje nego kod GC elektrode. Budući da je promjer printane elektrode 2 puta veći od GC elektrode jedini uzrok smanjenju struje može se potražiti u povećanom otporu osnovne elektrode modificirane grafitnom tintom.

4.6.1.1. Baždarenje printane Ag/grafitna tinta/PANI elektrode u neprotočnoj ćeliji



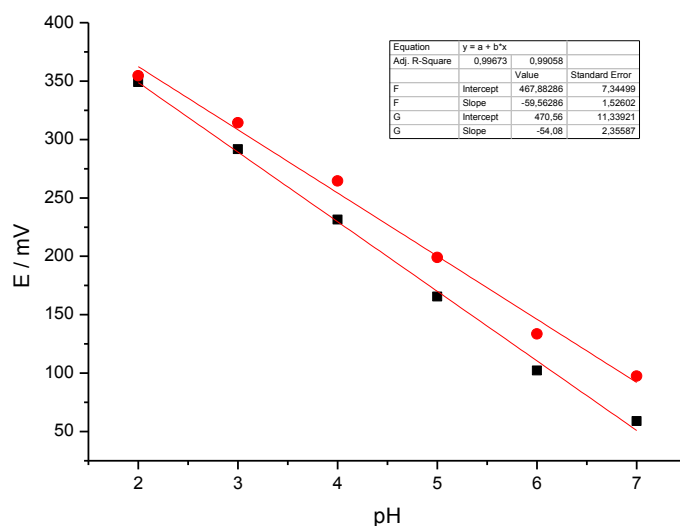
Slika 36. Baždarenje Ag/grafitna tinta/PANI elektrode. Snimanje provedeno u neprotočnoj ćeliji. Potencijali mjereni u rasponu pH medija od 2 do 10.

Na Slici 36 ispitana ovisnost potencijala printane Ag-modificirane elektrode o promjeni pH medija iz kiselog prema lužnatom nije pokazala linearnost za cijelo mjereno područje, pa je dan i linearizirani prikaz.



Slika 37. Histereza odziva Ag/grafitna tinta/PANI elektrode. Mjerenje je provedeno u Britton-Robinsonovim puferima. Kvadratići predstavljaju mjerenje pH od pH = 2 do 10, a kružići mjerenje pH od pH=10 do 2.

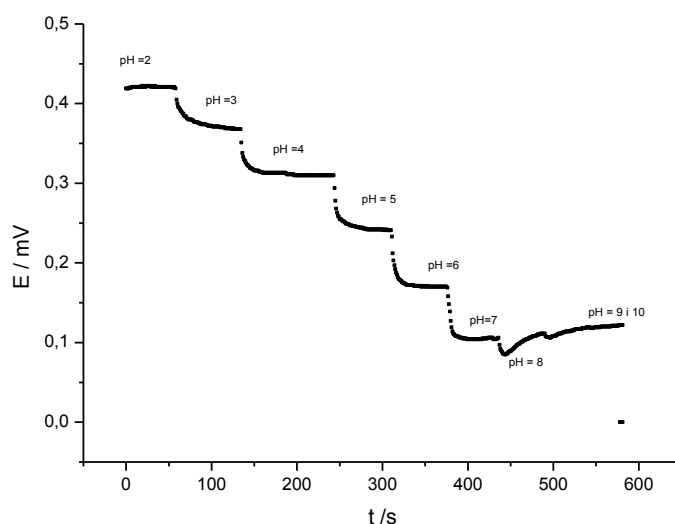
Tijekom neprotočnog mjerenja pH osjetljivosti ove modificirane elektrode, bez obzira na smjer promjene pH medija, nakon pH=7 može se uočiti odstupanje od linearnosti; prikazano na Slici 37. Dakle, senzor se može koristiti za mjerenje pH isključivo u kiselom mediju. Ovaj se zaključak dodatno potvrđuje Slikom 38 gdje se vidi da je manje odstupanje od Nernstovog potencijala prilikom mjerenja iz lužnatog u kiselo područje.



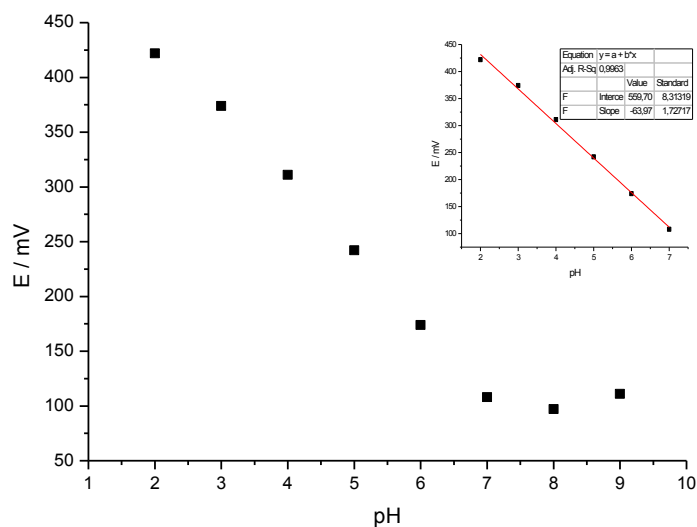
Slika 38. Usporedba odziva modificirane Ag/grafitna tinta/PANI elektrode u ovisnosti o pH medija s pripadajućom statistikom. Crveni krugovi prikazuju snimanje iz lužnatog u kiseli, a crni kvadratići predstavljaju promjenu pH od kiselog prema lužnatom mediju.

4.6.1.2. Baždarenje Ag/grafitna tinta/PANI elektrode u protočnoj ćeliji metodom kontinuiranog protoka

Prilikom provođenja kontinuiranog protočnog mjerenja Ag/vodljiva tinta/PANI elektrode u sustavu za protočnu analizu (protok=0,974 mL/min) rabljeni su Britton Robinsonovi puferi u području pH od 2 do 10. Kao radna elektroda korištena je modificirana Ag/vodljiva tinta/PANI elektroda, te protočna Ag|AgCl||3M KCl referentna elektroda. Elektrode su bile spojene na digitalni voltmetar koji je povezan sa računalom i koristi programsku podršku koja bilježi promjenu potencijala svake sekunde. Mjerenje je provedeno tako da smo cjevčicu pomoću koje je uzorak ulazio u sustav uranjali u otopine pufera od 2 do 10. Pokretanjem pumpe ostvaruje se protok uzorka kroz sustav. Ulaskom uzorka u sustav dolazi do promjene vrijednosti potencijala na digitalnom voltmetru. Nakon što se postiglo ravnotežno stanje mjerenje se ponavlja u drugoj puferskoj otopini. Prilikom promjene pufera prekida se protok isključenjem peristaltičke pumpe. Iz Slike 39 vidimo da senzor pokazuje dobar odziv do pH 8 jer se njegov potencijal smanjuje, nakon čega raste. Ovo predstavlja napredak u odnosu na neprotočnu metodu mjerenja gdje se pH osjetljivost mogla uočiti do pH 7.



Slika 39. Grafički prikaz promjene potencijala Ag/vodljiva tinta/PANI elektrode o ovisnosti o vremenu provedeno metodom protočnog mjerenja (0,974 mL/min) u BR puferima pH 2-10.



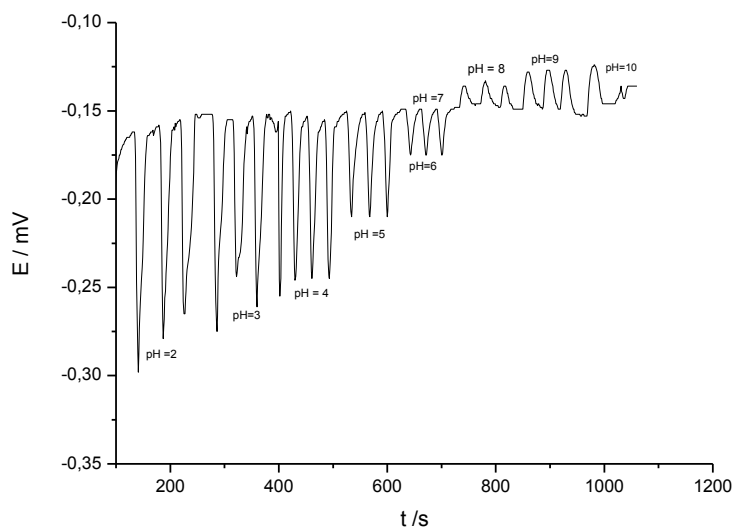
Slika 40. Ovisnost potencijala modificirane Ag/vodljiva tinta/PANI elektrode o pH medija raspona 2-10, s pripadajućim linearnim prikazom.

Na Slici 40 prikazan je odziv senzora kroz širi raspon pH vrijednosti medija, te njegov linearizirani prikaz. Iz statističkih vrijednosti se može uočiti da je odziv nagiba $-63,97 \text{ mV/pH}$, što nije veliko odstupanje od Nernstova nagiba. Dakle, senzor je pogodan za mjerenje pH u kiselom i blago lužnatom području.

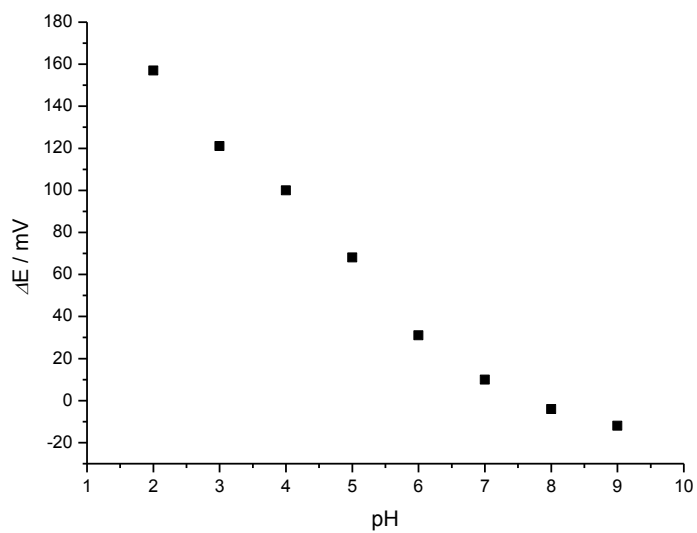
4.6.1.3. Baždarenje Ag/grafitna tinta/PANI elektrode u protočnoj ćeliji metodom injektiranja u protok

Protočno mjerenje u sustavu za protočnu analizu pomoću injektiranja pufera u petlju, provodi se pomoću radne modificirane Ag/vodljiva tinta/PANI elektrode smještene u protočnu membranu i protočne referentne elektrode. Obje su spojene na digitalni voltametar koji je računalom spojen na program za očitavanje i bilježenje potencijala svake sekunde. Osnovna otopina je bila otopina pufera pH 7. Injektirali smo uzorke tj otopine pufera od pH 2-10 pomoću injekcijske šprice. Svaki uzorak injektiran je tri puta. Kod svakog injektiranja potrebno je čekati da potencijal dosegne maksimalnu vrijednost te da se potom spusti na vrijednost potencijala osnovne otopine. Iz Slike 41 može se vidjeti da se ovakvim načinom mjerenja postiže bolja osjetljivost elektrode. Otopine pH od 2 do 6 imaju potencijale manje od osnovne otopine pufera pH 7 pa su im stoga odzivi manji i usmjereni prema dolje. Kod

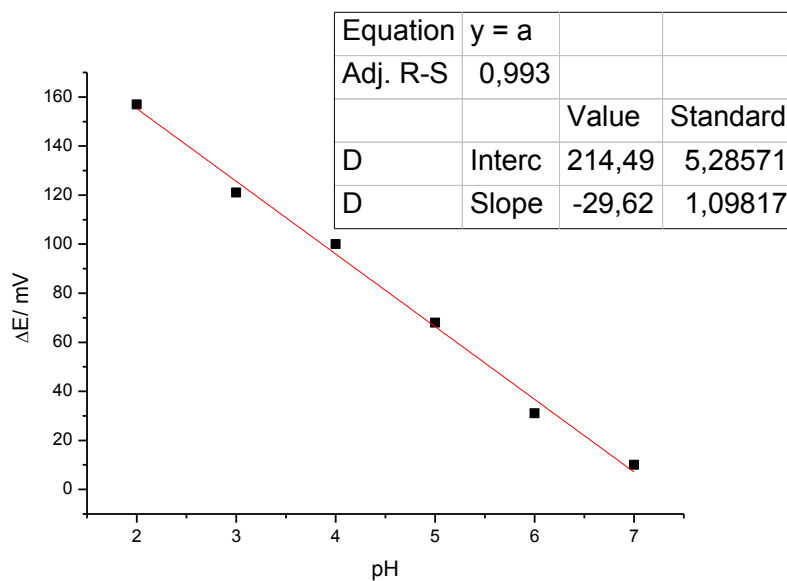
otopina pufera od 8 do 10 njihov potencijal je veći od osnovne otopine pa su im vrhovi usmjereni prema gore.



Slika 41. Prikaz protočnog mjerenja injektiranjem u protok primjenom Ag/vodljiva tinta/PANI elektrode. Protok 0,9 mL/min, volumen injekcijske petlje 100 μ L.



a)

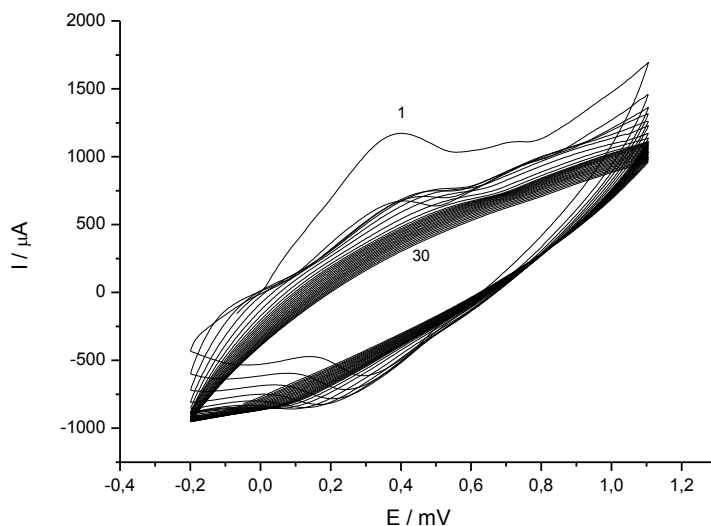


b)

Slika 42. Na slici je prikazano: a) protočno mjerenje injektiranjem u protok primjenom Ag/vodljiva tinta/PANI elektrode, b) statistička obrada rezultata.

Iz dobivenog piagrama vidljivo je da se mjerno područje pH senzora proširilo do pH= 9 što nije bio slučaj kod neprotičnih mjerenja. Očito je da kod protočnih mjerenja ne dolazi do postizanja ravnoteže te se deprotoniranje emeraldinske soli događa pri višim pH vrijednostima.

4.6.2. Elektrokemijska sinteza polianilina na površini Ag/vodljiva tinta elektrode, 30 slojeva

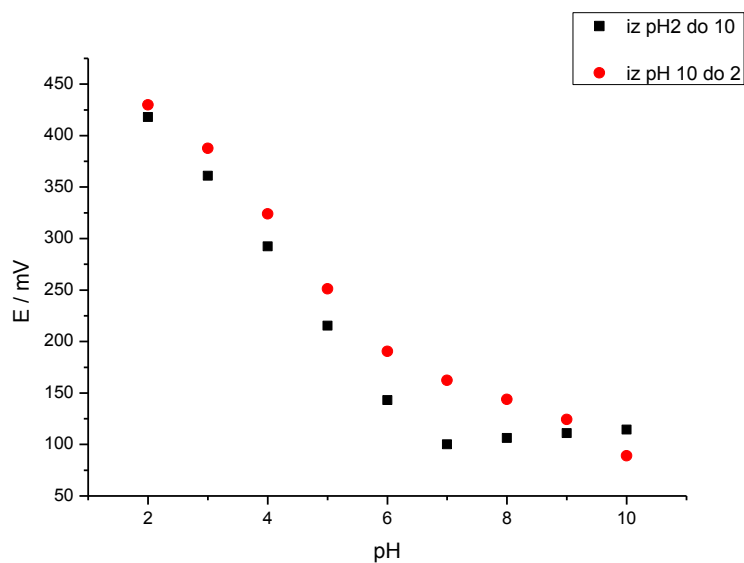


Slika 43. Prikazuje Ag elektrodu oslojenu slojem vodljive tinte na bazi ugljika te oslojenu s 30 slojeva PANI. CV snimljen uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s. CV proveden u 0,1 M otopini anilina otopljenog u 1 M HCl.

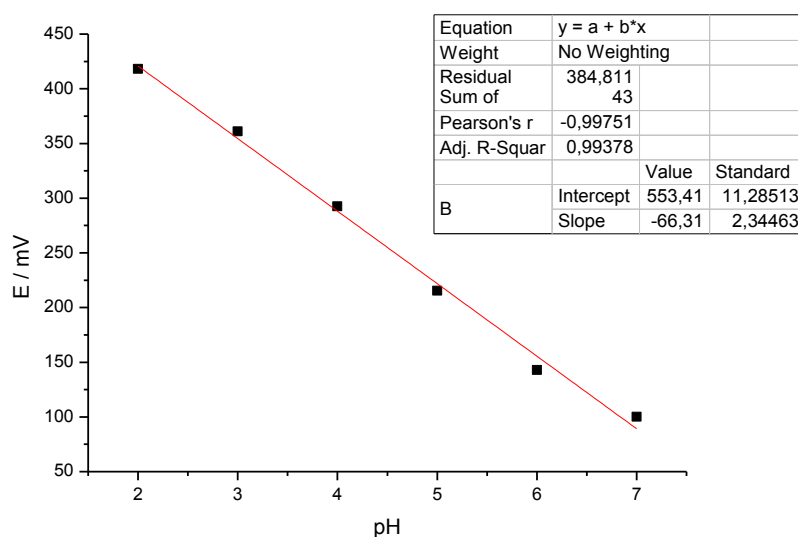
Provedno je cikličko oslojavanje elektrokemijski sintetiziranim polianilinom koji je nastao anodnom oksidacijom iz 0,1 M anilina otopljenog u 1M HCl-u. Oslojava se Ag printana elektroda koja je prethodno oslojena sa 6 μ L vodljive tinte na bazi grafita. Brzina promjene potencijala iznosila je 50 mV/s i provedeno je trideset ciklusa oslojavanja.

4.6.2.1. Baždarenje Ag/grafitna tinta/PANI elektrode metodom neprotočnog mjerenja

Mjerenje je provedeno u otopinama pufera od pH 2 do 10 i obrnuto. Modificirana radna Ag/vodljiva tinta/PANI elektroda stavlja se u ćeliju te se spaja na voltametar. U ćeliju se pipetom injektiraju otopine pufera. Referentna elektroda koja je također spojena na voltametar uranja se u injektirane otopine pufera. Iz Slike 44 vidi se da je došlo do pojave naglašene histereze prilikom mjerenja radi promjene smjera mjerenja. U ovom slučaju histereza je veća nego kod provođenja mjerenja sa Ag/vodljiva tinta/PANI elektrodom oslojenom u dvadeset ciklusa. Također iz slike možemo vidjeti da je bolji odziv prilikom mjerenja iz lužnatog u kiselo.



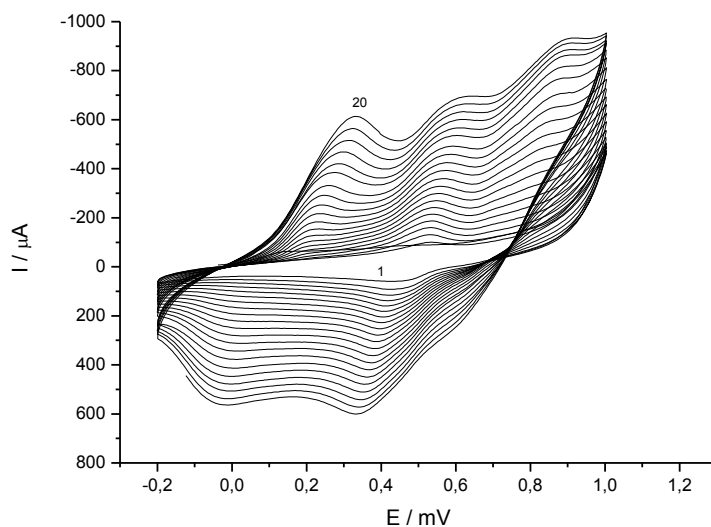
Slika 44. Prikazuje baždarenje elektrode (Ag/vodljiva grafitna tinta /PANI).



Slika 45. Prikazuje statističku obradu izmjerenih rezultata prikazanih na prethodnoj slici.

Iz Slike 45 vidimo da se povećanjem broja ciklusa oslojavanja povećava i odstupanje od Nernstova nagiba. Kod oslojavanja sa dvadeset ciklusa nagib je iznosio $-64,08\text{mV/pH}$, a kod oslojavanja sa trideset ciklusa došlo je do malog porasta te nagib iznosi $-66,31\text{ mV/ pH}$. Možemo zaključiti da povećanje broja slojeva polianilina na površini Ag/vodljiva tinta/PANI elektrode doprinosi povećanju pH osjetljivosti elektrode ali ne doprinosi povećanju linearnog područja.

4.7. Elektrokemijska sinteza polianilina na Ag/epoksid-grafit elektrodi



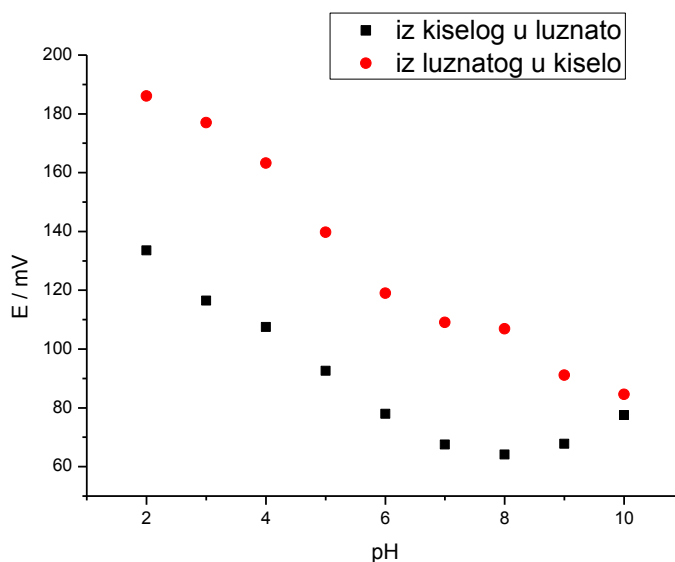
Slika 46. Prikazuje formiranje sloja PANI na površini Ag elektrode oslojene slojem epoksid-grafita. Snimljeno u otopini 0,1 M anilin u 1 M HCl uz brzinu promjene potencijala od 100 mV / s. 1 označava prvi CV a 20 označava zadnji CV.

Slika 46 prikazuje voltamogram Ag/epoksid-grafit/PANI elektrode. Elektroda je prvotno oslojena slojem epoksid-grafita, a zatim se na nju cikličkom voltametrijom nanosi polianilin koji je nastao sukcesivnim cikliziranjem iz otopine 0,1 M anilina otopljenog u 1M HCl-u. Prvi oksidacijski val pojavljuje se kod 330 mV, drugi kod 600 mV a treći kod 900 mV. Vrijednosti potencijala valova ne odstupaju puno od vrijednosti dobivenih za valove polianilina kod oslojavanja disk elektroda. Provedeno je cikličko oslojavanje Ag/epoksid-grafit/PANI elektrode sa dvadeset slojeva pri brzini promjene potencijala od 100mV/s. Porast broja ciklusa rezultira porastom struje što upućuje na nastanak polianilina odnosno rast njegovog sloja.

4.7.1. Baždarenje Ag/epoksid-grafit/PANI elektrode u neprotočnoj ćeliji

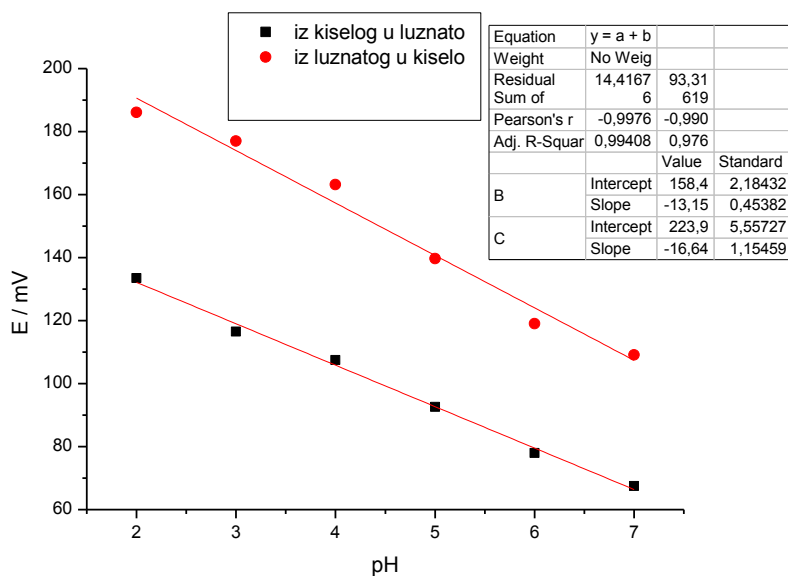
Neprotočno mjerenje provedeno je stavljanjem modificirane Ag/epoksid-grafit/PANI elektrode u neprotočnu ćeliju. Modificirana elektroda je radna elektroda koja se spaja na voltametar. U ćeliju se pipetom injektiraju otopine pufera pH od 2 do 10 i obrnuto. Nakon

injektiranja pufera u ćeliju se uroni referentna $\text{Ag}|\text{AgCl}||3\text{M KCl}||2\text{M NaNO}_3$ elektroda koja je spojena na voltametar. Iz Slike 47 vidimo da je provođenjem pH mjerenja za oba smjera došlo do pojave histereze. Histereza je u ovom slučaju najveća kada se usporedi sa prethodno modificiranim elektrodama.



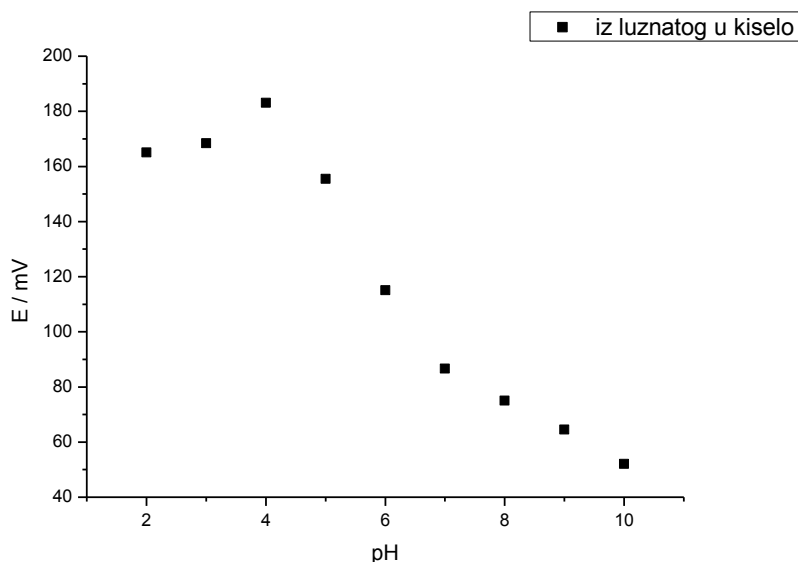
Slika 47. Prikazuje baždarenje elektrode (Ag/epoksid-grafit/PANI).

Provođenje mjerenja pH osjetljivosti Ag/epoksid grafita/PANI elektrode iz kiselog u lužnato područje i obrnuto prikazan je na Slici 47. Vidljiv je bolji odziv senzora pri mjerenju iz lužnatog u kiselo područje.



Slika 48. Prikazuje statističku obradu rezultata iz prethodnog grafičkog prikaza.

Iz Slike 48 možemo vidjeti da su odzivi daleko ispod Nernstova nagiba. Također ovako modificirane elektrode nisu stabilne i manje su pH osjetljive od Ag/vodljiva tinta/PANI elektroda i modificiranih disk Au i GC elektroda.



Slika 49. Prikazuje odziv senzora Ag/epoksid-grafit/ PANI. Mjerenje provedeno iz lužnatog u kiselo područje.

Iz Slike 49 možemo vidjeti da se kod Ag/epoksid grafit/ PANI elektroda smanjuje i raspon linearnosti na pH od 4 do 7. pH senzor ima slabu osjetljivost bez obzira u kojem smjeru promjena pH je provedeno mjerenje. Kod elektroda pripremljenih ovom metodom došlo je do ispiranja sloja polianilina nakon što je cikličkom voltametrijom nanesen na površinu printane Ag elektrode koja je prethodno oslojena epoksid-grafitom. Manja stabilnost, manja pH osjetljivost i manji raspon linearnosti ovih elektroda pripisuje se upravo ispiranju sloja polianilina.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provodili smo modifikaciju polianilinom klasičnih disk i printanih elektroda. Cilj ovog rada bio je dizajnirati elektrodu na vodljivom supstratu ink-jet printanjem koju ćemo modificirati vodljivim polimerom kako bi stvorili pH osjetljivu elektrodu.

Na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti:

- Prilikom modifikacije klasičnih disk Au i GC elektroda, elektrokemijski sintetiziranim vodljivim polianilinom dobiveni su senzori koji pokazuju dobru pH osjetljivost.
- Nagibi pravaca Au i GC elektroda pokazuju mala odstupanja od Nernstova nagiba.
- Elektrode pokazuju linearni raspon u području pH od 2 do 10.
- Au i GC elektrode pokazuju mala odstupanja od klasične staklene elektrode koja se koristi za mjerenje pH vrijednosti otopina.
- Trajnost i ponovljivost modificiranih Au i GC elektroda potvrđena je ponavljanjem mjerenja pH vrijednosti otopina kroz duži vremenski period.
- Modifikacije printanih Ag elektroda, oslojene vodljivom tintom i polianilinom, pokazuju dobru pH osjetljivost sa smanjenim linearnim rasponom na područje pH od 2 do 7.
- Modificirana Ag/vodljiva tinta/PANI elektroda pokazuje trajnost i stabilnost ponavljanjem mjerenja kroz duži vremenski period.
- Kod modificiranih Ag/vodljiva tinta/PANI elektroda provedeno je protočno mjerenje koje pokazuje manju pH osjetljivost elektrode u odnosu na provedeno neprotočno mjerenje. Također je vidljivo povećanje mjernog područja (pH= 2-9).
- Povećanjem broja ciklusa oslojavanja površine vodljivim polimerom (PANI) ne dolazi do poboljšanja svojstava elektrode.
- Modificirana Ag/epoksid-grafit/PANI elektroda pokazuje najlošija svojstva od svih ispitanih elektroda.
- Ag/epoksid-grafit/PANI elektroda ima najmanju pH osjetljivost sa velikim odstupanjima od Nernstova nagiba.
- Linearni raspon kod Ag/epoksid-grafit/PANI elektroda smanjen je na područje pH od 4 do 7.
- Trajnost i stabilnost elektrode je loša, dolazi do ispiranja sloja polianilina sa površine elektrode. Elektroda gubi svojstva pH senzora.

6. LITERATURA

- [1] Quan, D., P., Huong, V., T., Cuong, P., B., Nghi, T., V., Viet, P., H., *Potentiometric sensor for hydrogen ion based on neutral carrier in a poly(vinyl chloride) membrane with polyaniline solid contact*, Osaka University Knowledge Archive, 17-18.
- [2] Urbanová, V., Bartoš*, M., Borecká, D., Vytřas, K., *Wood-Free Resin Pencil as Low-Cost Electrode for pH Measurements*, University Press Centre, Pardubice, Czech Republic (2010) 57-67.
- [3] Allen, M., Alastalo, A., Suhonen, M., Mattila, T., Leppäniemi, J., Seppä, H., “*Contactless electrical sintering of silver nanoparticles on flexible substrates*,” *IEEE Transactions On Microwave Theory And Techniques*, **59** (2011) 1419–1429.
- [4] Williams, T., McVicker, K., Shaikh, A., Koval, T., Shea, S., Kinsey, B., Hetzer, D., “*Hot melt ink technology for crystalline silicon solar cells*,” in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2002) 352–355.
- [5] Rayleigh, L., “*On the capillary phenomena of jets*,” *Proceedings of the Royal Society of London*, **29** (1879) 71–97.
- [6] Zhang, X., Ogorevc, B., Wang, J., *Solid-state pH nanoelectrode based on polyaniline thin film electrodeposited onto ion-beam etched carbon fiber*, *Analytica Chimica Acta*, **452** (2002) 1–10.
- [7] Atkins, P., Jones, L., Laverman, L., *Chemical principles*, New York, 6th ed., 463-481.
- [8] file:///D:/Preuzimanja/12-Kiseline%20i%20baze_MS_SS.pdf 15.06.2017.
- [9] Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb (1985.) 412-413.
- [10] Sikirica, M., *Stehiometrija*, XIX izdanje, Školska knjiga, Zagreb (2001) 154-155.
- [11] Piljac, I., *Elektroanalitičke metode, Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, RMC, Zagreb (1995) 150-154.
- [12] Kaštelan- Macan, M., Petrović, M., *Analitika okoliša*, Školska knjiga, Zagreb (2013) 205-206.
- [13] Piljac, I., *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb (2010) 211-272, 391-402.
- [14] https://www.fer.hr/download/repository/MP11_BioKemijskiSenzori.pdf 9.6.2017.

- [15] Metikoš-Huković, M., *Elektrokemija*, Zagreb (2000) 315-321.
- [16] Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., Teasdale, P. R., *Conductive Electroactive Polymers – Intelligent Polymer Systems*, CRC press, Boca Raton (2009)
- [17] Duić, Lj., *Polimeri* **13** (1992) 20-25.
- [18] Badhra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., Lee, J. H., *Progress in Polymer Science* **34** (2009) 783-810.
- [19] Abia, A. J., *Polyaniline and Its Derivatives for Environmental Analysis*, East Tennessee State University, **8** (2006)
- [20] Baćani, M., Babić, D., Novak, M., Kokanović, I., Fazinić, S., *Synthetic Metals*, **159** (2009) 2584-2589.
- [21] Xing, S., Zhao, C., Jing, S., Wang, Z., *Polymer* **47** (2006) 2305-2313.
- [22] MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **125** (2002) str. 11.
- [23] Skotheim, T. A., Reynolds, J. L., *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd ed., Taylor and Francis Group, New York (2007)
- [24] Tseng, R. J., Huang, J., Ouyang, J., Kaner, R. B., Yang, Y., *Nano Lett.* **5**, (2005) str. 1077
- [25] Ramanathan, K., Bangar, M. A., Yun, M., Chen, W., Mulchandani, A., Myung, N. V., *Nano Lett.* **4**, (2004) str. 1237
- [26] Farges, J. P., *Organic Conductors - Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York (1994)
- [27] Skotheim, T. A., Ronald, L., Reynolds, J. L., *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., Maecel Dekker inc, New York (1998)
- [28] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Friend, R. H., Burns, P. L., Homes, A. H., *Nature* **347**, **539** (1990)
- [29] Drury, C. J., Mutsaers, C. M. J., Hart, C. M., Matters, M., De Leeuw, D. M., *Appl. Phys. Lett.* **73**, **108** (1998)
- [30] Wang, J., Chan, S., Carlson, R. R., Luo, Y., Ge, G., Ries, R. S., Heath, J. R., Tseng, H. R., *Nano Lett.* **4**, (2004) str. 1693.
- [31] NASA, *Tech Brief*, LEW-17933-1.
- [32] Letheby, H., *J. Chem. Soc.* **15**, **161** (1862)
- [33] Chiang, J. C., MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **13**, **193** (1986)
- [34] Wu, J., Zhou, D., Too, C.O., Wallace, G.G., *Synthetic Metals*, **155** (2005) 698-701.

- [35] Yin Z P, Huang Y A, Bu N B, *et al.* *Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments*, Chinese Sci Bull, **55** (2010) 3383–3407.
- [36] Tomotika, S., “*On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid*,” Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **150** (1935) 322–337.
- [37] Cauchois, R., *Microstructuration des depots imprimes par jet d'encre de la coalescence des nanoparticules d'argent vers la realisation d'interconnexions de composants electroniques* , Soutenue au Centre Microélectronique de Provence à Gardanne (2012)
- [38] Perelaer, J., Hendriks, C. E., De Laat, A. W. M., Schubert, U. S., *One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates*, Nanotechnology **20** (2009)
- [39] Skeggs, L. T., *Anal. Chem.*, **38** (1966) str. 31A.
- [40] Komljenović, J., *Doktorska disertacija*, Zagreb (1997)
- [41] Ružička, J., Hansen, E. H., *Flow Injection Analysis*, 2nd ed., Willey, New York (1988)
- [42] Ružička, J., Hansen, E. H., *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975) str. 145.
- [43] Harsanyi, E. G., Toth, K., Polos, L., Pungor, E., *Anal. Chem.*, **54** (1982) str. 1094.
- [44] Frenzel, W., Fresenius, Z., *Anal. Chem.*, **335** (1989) str. 931.

7. ŽIVOTOPIS

Rafaela Matanović [REDACTED] Osnovnu i srednju školu pohađala je u Kutini. Nakon završetka srednje škole, 2011. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer „Ekoinženjerstvo“. Završni rad je izradila i obranila 2015. godine na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu. Te iste godine upisuje diplomski studij „Ekoinženjerstvo“ na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.