



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Marko Zubak

**PRIMJENA INTENZIVNE PULSIRAJUĆE
SVJETLOSTI U RAZVOJU TISKANIH
ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Marko Zubak

**PRIMJENA INTENZIVNE PULSIRAJUĆE
SVJETLOSTI U RAZVOJU TISKANIH
ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Marko Zubak

**APPLICATION OF INTENSE PULSED
LIGHT IN THE DEVELOPMENT OF
PRINTED ELECTROCHEMICAL
SENSORS**

DOCTORAL DISSERTATION

Mentor:
assoc. prof. Petar Kassal, PhD

Zagreb, 2025.

Bibliografski podaci

UDK:

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Znanstvena grana: anorganska kemija

Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za opću i anorgansku kemiju

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Petar Kassal

Broj stranica:

Broj slika:

Broj tablica:

Broj literaturnih referenci:

Datum obrane:

Sastav povjerenstva za obranu:

Rad je pohranjen u:



Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2020-02-9139 i DOK-2021-02-2362.

Zahvaljujem se djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju na suradnji tijekom doktorskog studija. Također, zahvaljujem djelatnicima Zavoda za fizikalnu kemiju na ustupanju svojih prostorija tijekom renoviranja zgrade fakulteta.

Posebno se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Petru Kassalu na povjerenju, strpljenju i pomoći u izradi ovog doktorskog rada.

SAŽETAK

Senzori su uređaji koji su postali neizostavan dio naše svakodnevice. Omogućavaju jednostavno praćenje zdravstvenog stanja, povećavaju sigurnost na radnim mjestima s visokim rizicima te olakšavaju monitoring stanja okoliša. Stoga je danas sve veća potreba za razvitkom proizvodnih procesa koji će omogućiti jednostavnu i jeftinu proizvodnju fleksibilnih senzora s visokom točnošću, preciznošću i ponovljivošću. Cilj ove disertacije je primijeniti brze i automatizirane tehnike u razvoju elektrokemijskog senzora za praćenje stanja okoliša. Iako se intenzivna pulsirajuća svjetlost rutinski koristi u mnogim granama industrije, također se pokazala izvrsnom u obradi *inkjet* ispisanih nanomaterijala na fleksibilnim i toplinski osjetljivim podlogama. U sklopu istraživanja optimirani su procesi *inkjet* ispisa različitih nanometalnih i nanougljikovih tinti na različite polimerne podloge (poli(etilen-tereftalata) i polimimid). Kako je nakon ispisa tinta u kapljevitom obliku proces obrade je neizostavan. Klasičnu metodu toplinske obrade zamijenila je intenzivna pulsirajuća svjetlost čiji su parametri optimirani pomoću statističke programske podrške Design-Expert. Intenzivna pulsirajuća svjetlost se može koristiti i u drugim kemijskim procesima poput redukcije. U radu je provedena fototermalna redukcija grafenova oksida i srebrova klorida. Reducirani srebrov klorid može se koristiti u izradi čvrstofaznih referentnih elektroda. Najbolja kombinacija podloge i nanometalne tinte te nanougljikove tinte korištene su u razvoju i karakterizaciji elektrokemijskog senzora za praćenje koncentracije azitromicina. Uspoređena su elektrokemijska svojstva razvijenog senzora s komercijalnim sitotiskanim senzorom te *inkjet* ispisanim toplinski obrađenim senzorom. Njegova specifična elektroaktivna površina je 41 % veća od komercijalnog senzora dok mu je konstanta brzine izmjene elektrona 37,6 % veća. Razvijeni senzor je pokazao linearan odziv na koncentraciju azitromicina u rasponu od 0,1 do 10 μM za šaržnu izvedbu, dok je u protočnoj izvedbi ona od 0,5 do 10 μM . Morfološka analiza je provedena pomoću pretražne elektronske mikroskopije kojom je potvrđen doprinos intenzivne pulsirajuće svjetlosti u stvaranju veće elektroaktivne površine u odnosu na toplinsku obradu. Osim odlične točnosti i preciznosti senzor je pokazao i izvrsnu ponovljivost koja je testirana na 5 senzora, a dobivena je srednja standardna devijacija od 2,73 %. Također, potvrđena je primjena senzora u testiranju vodenih otopina, bilo da se radi o procesu proizvodnje azitromicina ili monitoringu stanja okoliša. Naime u prisutnosti potencijalnih interferenata kao što su: NaCl, MgSO₄, glukoza, NaNO₃, NH₄Cl, KI i ureja senzor je pokazao stabilan odziv.

Naposljetku, potvrđena je primjena intenzivne pulsirajuće svjetlosti kao izuzetno brze i jeftine tehnike u razvoju *inkjet* ispisanih elektrokemijskih senzora uz zadržavanje svih bitnih parametara kvalitete. Upravo kombinacijom *inkjet* ispisa i obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću moguće je razviti kontinuirane kotrljajuće proizvodne procese (eng. *roll-to-roll*, R2R) za izradu fleksibilne elektronike.

Ključne riječi: elektrokemijski senzori, *inkjet* ispis, intenzivna pulsirajuća svjetlost, azitromicinfg

SUMMARY

Sensors have become an essential part of our daily lives, enabling easy health monitoring, enhancing safety in high-risk workplaces, and facilitating environmental monitoring. As a result, there is an increasing demand for manufacturing processes that allow for the simple and cost-effective production of flexible sensors with high accuracy, precision, and repeatability. This dissertation aims to apply fast and automated techniques in the development of an electrochemical sensor for environmental monitoring. Intense pulsed light, commonly used in various industries, has proven to be effective in the processing of inkjet-printed nanomaterials on flexible and heat-sensitive substrates. The research involved optimizing the inkjet printing processes of various nanometallic and nanocarbon inks on polymer substrates, specifically poly(ethylene terephthalate) and polyimide. Since the ink remains in liquid form after printing, a suitable processing method is crucial. The traditional heat treatment was replaced by intense pulsed light, with its parameters optimized using the statistical software Design-Expert. Intense pulsed light can also be utilized in other processes, such as reduction. For instance, photothermal reduction of graphene oxide and silver chloride was conducted. The silver chloride obtained could be useful for creating all-solid-state reference electrodes. The use of reduced silver chloride could be advantageous for the production of all-solid-state reference electrodes. The optimal combinations of substrate, nanometallic ink, and nanocarbon ink were employed in the development and characterization of an electrochemical sensor for monitoring azithromycin concentration. A comparison of the electrochemical properties of the developed sensor was made with those of a commercial screen-printed sensor and an inkjet-printed heat-treated sensor. Notably, the specific electroactive surface area of the developed sensor is 41 % larger than that of the commercial sensor, while its heterogeneous electron transfer rate constant is 37,6 % higher. The developed sensor demonstrated a linear response to azithromycin concentrations ranging from 0.1 to 10 μM in batch mode, and from 0.5 to 10 μM in flow mode. Morphological analysis conducted using scanning electron microscopy confirmed that intense pulsed light contributed to the creation of a larger electroactive surface compared to traditional heat treatment methods. In addition to achieving excellent accuracy and precision, the sensor exhibited outstanding repeatability, as shown by tests on five sensors, yielding a mean standard deviation of 2,73 %. The sensor's application in testing aqueous solutions was also validated, whether in the context of the azithromycin production process or environmental monitoring. It maintained a stable response in the presence of potential interferents such as NaCl, MgSO₄, glucose, NaNO₃, NH₄Cl, KI, and urea.

In conclusion, the use of intense pulsed light has been confirmed as an extremely fast and cost-effective technique for developing inkjet-printed electrochemical sensors while maintaining all essential quality parameters. By combining inkjet printing with intense pulsed light processing, it is possible to develop continuous roll-to-roll (R2R) manufacturing processes for the production of flexible electronics.

Key words: electrochemical sensors, inkjet printing, intense pulsed light, azithromycin

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	4
2.1.	Elektroanalitičke metode	4
2.2.	Senzori.....	9
2.3.	Elektrokemijski senzori	10
2.4.	Postupci izrade planarnih elektrokemijskih senzora	12
2.5.	<i>Inkjet</i> ispis elektrokemijskih senzora.....	12
2.6.	Električki vodljivi materijali u izradi ispisanе elektronike.....	14
2.6.1.	Nanometali	15
2.6.2.	Nanougijici	17
2.6.3.	Vodljivi polimeri	23
2.7.	Postupci obrade ispisanih nanomaterijala	25
2.7.1.	Toplinska obrada	25
2.7.2.	Kemijska obrada.....	26
2.7.3.	Električna obrada.....	27
2.7.4.	Obrada plazmom	28
2.7.5.	Mikrovalna obrada	29
2.7.6.	Fotonska obrada	30
2.8.	Intenzivna pulsirajuća svjetlost	30
2.9.	Primjena intenzivne pulsirajuće svjetlosti u razvoju i obradi materijala za senzore	34
2.10.	Elektrokemijska detekcija azitromicina	39
3.	MATERIJALI, METODE PRIPREME I KARAKTERIZACIJA	41
3.1.	Materijali	41
3.2.	Fototermalna redukcija grafenova oksida	42
3.3.	Fototermalna redukcija srebrova klorida.....	44
3.4.	Optimiranje parametara <i>inkjet</i> ispisa tinti baziranih na nanomaterijalima	45
3.5.	Optimiranje parametara IPL obrade <i>inkjet</i> ispisanih tinti baziranih na nanomaterijalima	48
3.6.	Ispitivanje utjecaja IPL obrade na površinska svojstva nanomaterijala	50
3.7.	Razvoj elektrokemijskog senzora za detekciju azitromicina.....	55
4.	REZULTATI I RASPRAVA	58
4.1.	Fototermalna redukcija grafenova oksida	58
4.2.	Fototermalna redukcija srebrova klorida.....	64
4.3.	<i>Inkjet</i> ispis i IPL obrada nanosrebrnih tinti	65
4.3.1.	<i>Inkjet</i> ispis nanosrebrnih tinti	66

4.3.2.	IPL obrada nanosrebrnih tinti	69
4.3.2.1.	Novacentrix nanosrebrna tinta <i>inket</i> ispisana na poliimidu	69
4.3.2.2.	Dycotec nanosrebrna tinta inket ispisana na poliimidu	74
4.3.2.3.	Amfifilna nanosrebrna tinta inket ispisana na poliimidu	78
4.3.2.4.	Amfifilna nanosrebrna tinta inket ispisana na poli(etilen-tereftalatu)	83
4.3.2.5.	Amfifilna nanosrebrna tinta inket ispisana na 3D poli(vinil-butiralu)	88
4.4.	<i>Inkjet</i> ispis grafenske tinte	93
4.4.1.	IPL obrada grafenske tinte	94
4.5.	Površinska i morfološka karakterizacija nanomaterijala	98
4.6.	Razvoj senzora za azitromicin	104
4.6.1.	Elektrokemijska svojstva senzora za azitromicin	105
4.6.2.	Analitička svojstva senzora za azitromicin	110
5.	ZAKLJUČAK	118
7.	PRILOZI	120
7.1.	Prilog 1	120
7.2.	Prilog 2	123
7.3.	Prilog 3	125
7.4.	Prilog 4	127
7.5.	Prilog 5	129
7.6.	Prilog 6	131
7.7.	Popis kratica	133
7.8.	Popis simbola	135
7.9.	Popis slika	137
7.10.	Popis tablica	141
ŽIVOTOPIS		145
8.	LITERATURA	148

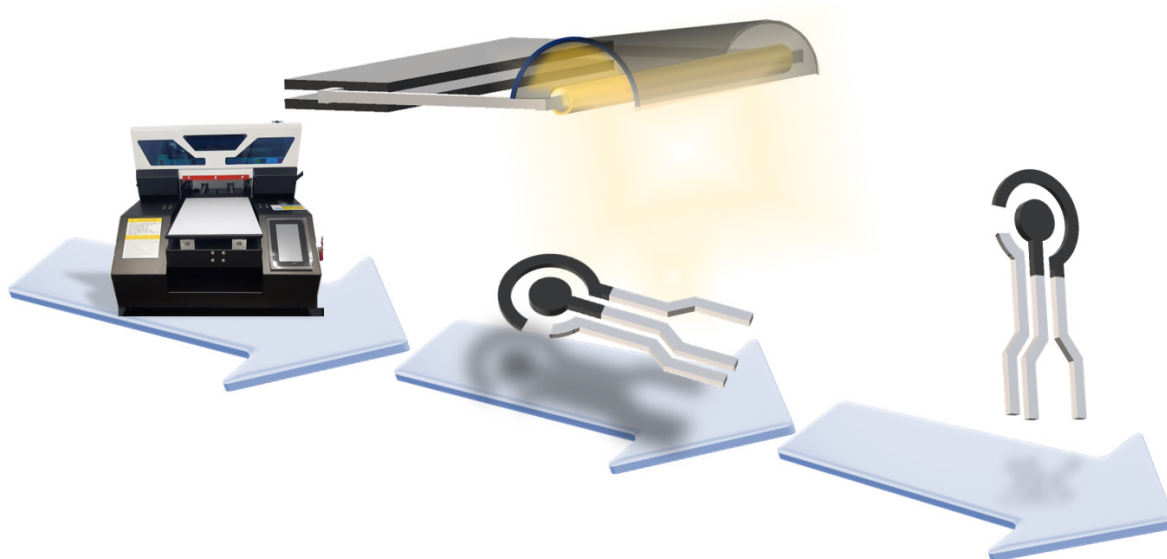
1. UVOD

Napredak tehnologije zahtjeva primjenu novih metoda proizvodnje. Osim prilagođavanja održivom razvoju veliki naglasak potrebno je staviti na smanjenje potrošnje energije i vremena proizvodnje [1]. Suočavanjem s klimatskim promjenama potrebno je poboljšati monitoring stanja okoliša. U tu svrhu mogu se koristiti senzori koji omogućavaju praćenje onečišćavala u okolišu [2, 3]. Klasične instrumentalne metode koje se koriste u praćenju stanja okoliša zahtijevaju komplicirane postupke uzorkovanja koji mogu dovesti do kontaminacije uzoraka [4]. Stoga je potrebno dizajnirati senzore koji će omogućiti praćenje na licu mjesta. Takav pristup osigurao bi minimiziranje rizika od kontaminacije, pravovremeno reagiranje u slučaju povećanih koncentracija onečišćavala te smanjenje troškova analize [5]. Da bi se to omogućilo potrebno je pojednostaviti izvedbu senzora, ali istodobno zadržati njegova analitička svojstva. Danas postoje različite vrste senzora koji omogućavaju upravo pojednostavljeno praćenje željenog analita, bilo u okolišu [6] bilo u biološkim uzorcima [7]. Njihova proizvodnja treba biti u skladu sa zahtjevima modernog društva. Što podrazumijeva nisku potrošnju materijala, pojednostavljenu i jeftinu proizvodnu tehnologiju te najbitnije, brzu izradu.

U tom slučaju potrebno je koristiti alternativne metode proizvodnje. U novije vrijeme sve veću prisutnost u toj grani industrije zauzimaju tiskarske tehnike [8,9]. Najčešće korištene metode su: sitotisak, graviranje, fleksografski tisak, rotacijski tisak, *inkjet* ispis [10] te trodimenzionalni (3D) ispis [11]. U navedenim proizvodnim metodama kao osjetilni elementi koriste se kapljevine (tinte) koje se u većini slučajeva sastoje od disperznog sredstva, dispergirane faze te aditiva koji omogućavaju dugoročnu stabilnost te bolju adheziju s podlogom [12]. Promatrajući sa stajališta uštede materijala, vremena ispisa te masovnu proizvodnju *inkjet* ispis zadovoljava sve navedene kriterije [13]. *Inkjet* ispis je beskontaktna tehnika primjenjiva na različitim podlogama poput papira, stakla, polimera te metala [14]. Omogućava ispis malih dimenzija uz visoku rezoluciju [15] te za razliku od sitotiska nisu potrebne šablone ili kalupi [16]. Kako se radi o tintama višeg cjenovnog ranga potrebno je ograničiti njihovu potrošnju. Stoga *inkjet* ispis omogućava tiskanje isključivo na unaprijed određenu površinu bez ekscesivnog troška tinte. Metoda je u potpunosti digitalizirana te je unos faktora ljudske pogreške sveden na minimum. Može se vrlo jednostavno inkorporirati u proizvodne procese s drugim tiskarskim tehnikama poput 3D ispisa što pojednostavljuje aditivnu proizvodnju [17] i omogućava preciznu izradu mikrofluidičkih senzora [18]. Nakon procesa ispisa, senzor je potrebno obraditi kako bi se

izdvojila kapljevita faza i aditivi koji su se nalazili u tinti te nanočestice došle u međusobni kontakt ili sinterirale ukoliko se radi o metalima [19].

U procesu obrade ispisanih nanotinti najzastupljenija tehnika je toplinska obrada [20]. Međutim, osjetljive podloge poput polimera ili papira zahtijevaju tretiranje pri nižim temperaturama. Također, toplinska obrada podrazumijeva dugotrajan postupak uz visoku potrošnju energije. Stoga se u novije vrijeme poseže za nekonvencionalnim metodama. Najzastupljenije su kemijska obrada, električna obrada, obrada plazmom, mikrovalna obrada i fotonska obrada [21, 22]. Fotonska obrada se dijeli na nekoliko podvrsta poput infracrvenog zračenja, UV potpomognute obrade, laserske obrade te obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću (eng. *intense pulsed light*, IPL). IPL predstavlja novitet u proizvodnji fleksibilne elektronike i senzora. Široko je primjenjiva u prehrambenoj [23] i kemijskoj [24] industriji te medicini [25]. Posebno je istaknuta zbog male potrošnje energije te brzine obrade, koja nema konkurenciju [26]. Moguće ju je primijeniti u različitim proizvodnim postupcima poput sinteriranja nanometalnih čestica. Tako su Ryu i suradnici korištenjem IPL-a sinterirali modificirane nanočestice bakra *inkjet* ispisane na toplinski osjetljivoj polimernoj podlozi [27]. Mukherjee i suradnici su IPL koristili u redukciji grafenova oksida nanesenog na rotirajuću podlogu (eng. *sppin-coating*), a kao podloga je korišten poliimid [28]. Slika 1 prikazuje pojednostavljenu shemu procesa izrade *inkjet* ispisanih i fototermalno obrađenih elektrokemijskog senzora.



Slika 1. Shematski prikaz izrade *inkjet* ispisanih i IPL obrađenog senzora.

Ciljevi ovoga istraživanja su optimizacija parametara *inkjet* ispisa nanometalnih i ugljikovih tinti na različitim polimernim podlogama. Također, određivanje optimalnih uvjeta obrade pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti (napon, energija i broj bljeskova) u razvoju ispisanih elektroda. Kako bi se utvrdile potencijalne prednosti IPL obrade provede će se ispitivanje električnih i morfoloških svojstava *inkjet* ispisanih i IPL obrađenih elektroda te usporediti s termalno obrađenim uzorcima. S ciljem pojednostavljivanja i ubrzavanja procesa redukcije provede će se fototermalna pretvorba grafenova oksida u grafen te srebrova klorida u nanosrebro. Naposljetku, na temelju prethodno optimiranih uvjeta te razvijenih nanomaterijala, primjenom *inkjet* ispisa te intenzivne pulsirajuće svjetlosti motiv je izraditi fleksibilni elektrokemijski senzor za praćenje onečišćavala u okolišu.

2. OPĆI DIO

2.1. Elektroanalitičke metode

Elektroanalitičke metode pružaju visoku razinu točnosti, preciznosti i osjetljivosti. Uz relativno niske troškove instrumentacije ne čudi kako su jedna od zatupljenijih tehnika analize [29]. U većini slučajeva navedene metode se bave kemijskim promjenama uzrokovanim prolaskom električne struje kroz uzorak ili stvaranjem električne energije pomoću kemijskih reakcija. Metoda se temelji na procesima koji utječu na prijenos naboja između elektroda i elektrolita (uzorka) [30]. U svrhu analize uzoraka razvijene su različite tehnike kao konduktometrija, potenciometrija, polarografija, voltometrija, elektrogravimetrija i kulometrija [31].

Konduktometrija, kao elektroanalitička tehnika mjeri električnu vodljivost uzorka. Metoda nije selektivna za razliku od drugih elektroanalitičkih tehnika. Njenim korištenjem je moguće odrediti ukupnu koncentraciju iona u otopini.

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (1)$$

Pri čemu je κ električna provodnost, A presjek otopine kroz koji se obavlja mjerenje, l razmak između elektroda. Iako metoda nije selektivna našla je svoju primjenu u analizi zdravstvene ispravnosti vode [32].

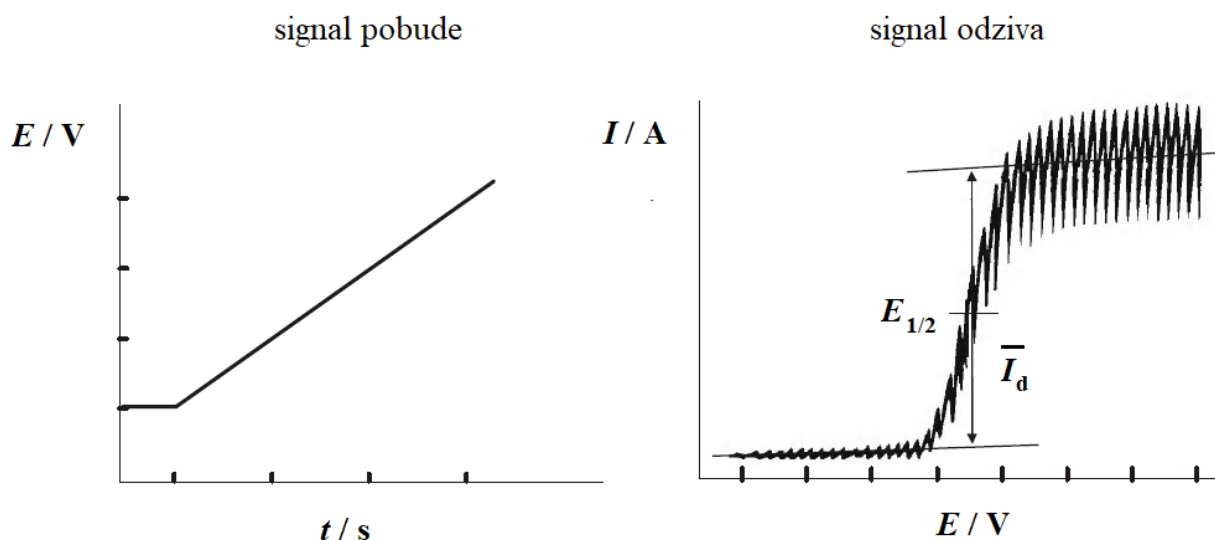
S druge strane potenciometrija je tehnika u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda uronjenih u ispitivani uzorak uz uvjete ravnoteže. Kao odziv se mjeri napon dok kroz ćeliju teče zanemarivo mala struja koja ne utječe na ravnotežu elektroda. Pomoću potenciometrije omogućeno je određivanje koncentracije velikog broja molekulskih vrsta uz uvjet elektrokemijske reverzibilnosti reakcija na elektrodama. Samo mjerenje se izvodi pomoću dviju elektroda, najčešće je jedna od njih referentna elektroda, čiji je potencijal konstantan, a druga elektroda je indikatorska. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o koncentraciji molekulskih vrsta u ćeliji. Razliku potencijala između dviju elektroda mjerimo pomoću potenciometra, uređaja koji omogućavaju mjerenje uz minimalni tok električne struje [33]. Potenciometriju dijelimo na redoks potenciometriju, odnosno redoks potenciometrijsku titraciju i njihov signal pobude je omjer koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika redoks para te pH, pA i pM-

potenciometriju čiji je signal pobude aktivitet iona, odnosno promjena aktiviteta iona zbog dodatka titranta kada govorimo o pH, pA i pM-potenciometrijskoj titraciji.

Polarografija je metoda čiji je signal pobude električni napon, a kao rezultirajuća veličina mjeri se električna struja. Kao radna elektroda koristi se kapajuća živina elektroda [34] dok je referentna elektroda živa na dnu ćelije. Zbog velikog volumena žive ona nije polarizirana te je njen potencijal gotovo konstantan, osobito ukoliko elektrolit sadrži anione koji sa živom tvore netopive soli. Međutim u većini se slučajeva kao referentna elektroda koristi zasićena kalomel elektroda [35]. Zabilježena struja, mjerena kao funkcija napona naziva se polarografskim valom te ima sigmoidni oblik [36]. Prvi koji su izveli jednadžbu polarografskog vala bili su Heirovský i Ilković te ona glasi:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (2)$$

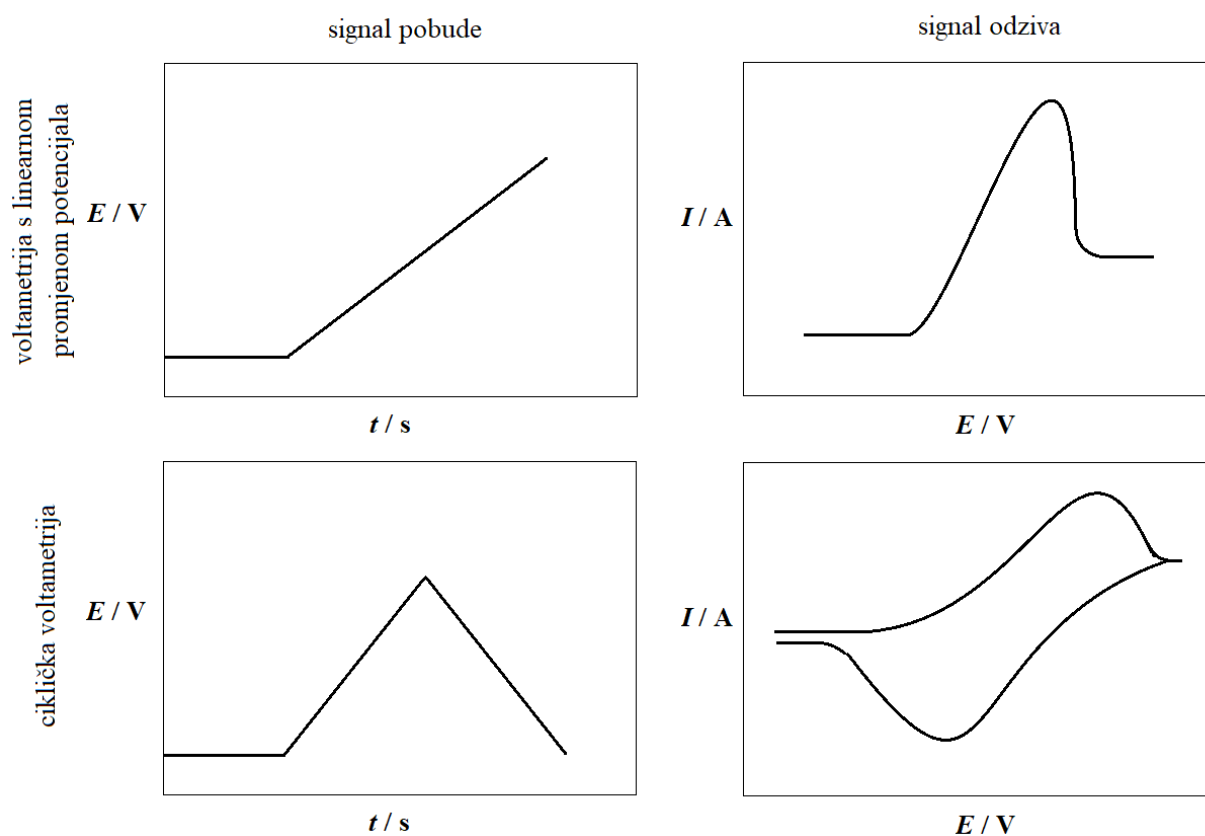
Pri čemu je E potencijal kapajuće živine elektrode, $E_{1/2}$ poluvalni potencijal, R plinska konstanta ($8,314510 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T apsolutna temperatura, z broj elektrona koji sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji, F je Faradayeva konstanta (96487 C mol^{-1}), I_d predstavlja difuzijsku struju, a I rezultirajuću električnu struju. Slika 2 prikazuje signal pobude i signal odziva (polarografski val).



Slika 2. Grafički prikaz signala pobude i polarografskog vala.

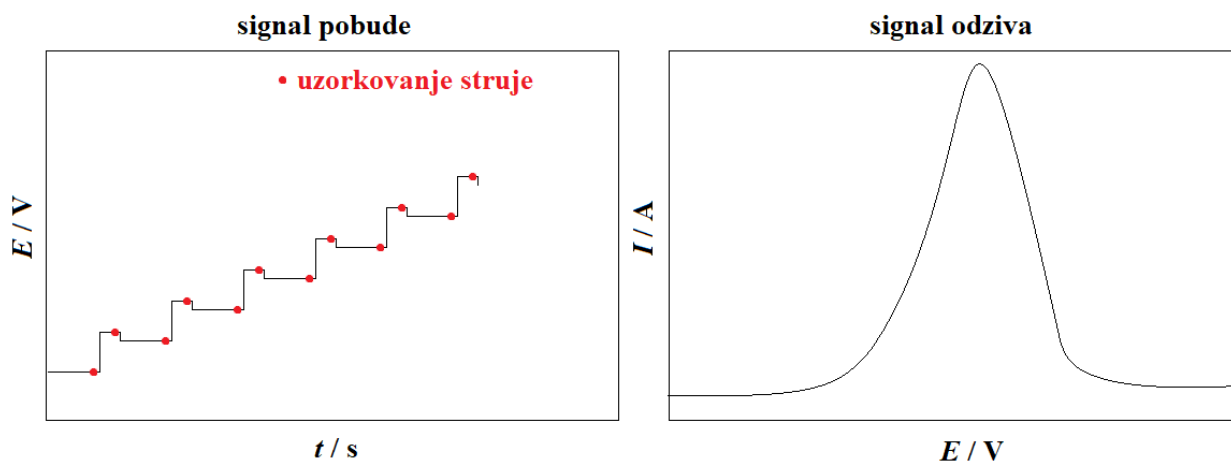
Polarografija se koristi u određivanju velikog broja analita u prehrambenoj [37], farmaceutskoj [38] te poljoprivrednoj industriji pri određivanju herbicida [39], insekticida [40] te mnogih drugih.

Voltametrij je široko rasprostranjena elektrokemijska tehnika čiji je signal odziva električna struja koja je funkcija narinutog napona. S obzirom na signal pobude, razlikujemo nekoliko podvrsta voltametrije. Matheson i Nichols [41] razvili su voltametriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltametriju [36]. Na Slika 3 prikazan je signal pobude i odziva kod voltametrije s linearnom promjenom potencijala te cikličke voltametrije.



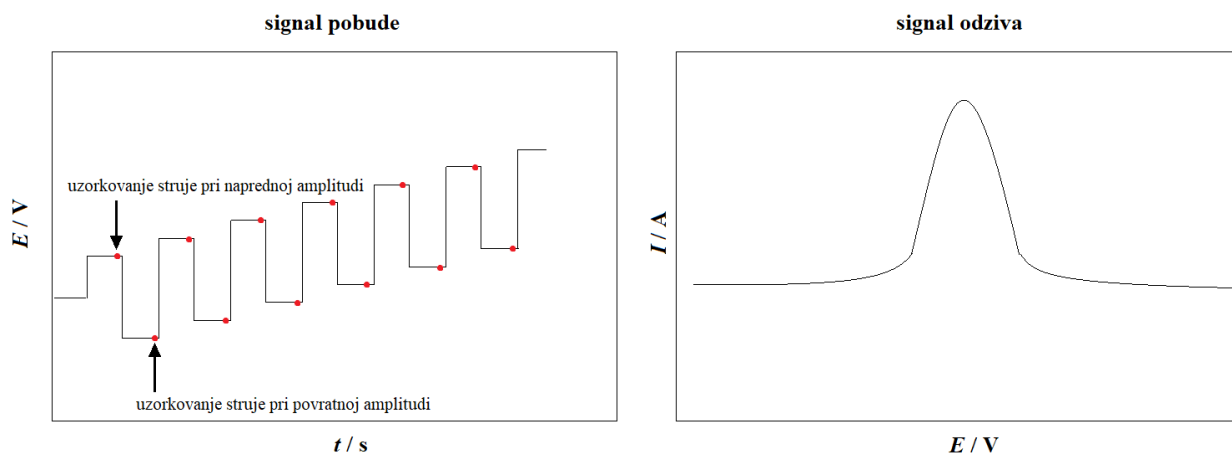
Slika 3. Prikaz signala pobude i signala odziva za voltametriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltametriju.

U diferencijalnoj pulsnoj voltametriji signal pobude je naponski impuls superponiran na osnovni signal. Kao rezultat mjeri se struja prije svakog naponskog impulsa i na kraju njegovog trajanja, a njihova razlika predstavlja signal odziva, odnosno diferencijalno pulsni voltamogram [36]. Slika 4 prikazuje signale pobude i odziva u diferencijalnoj pulsnoj voltametriji.



Slika 4. Prikaz signala pobude i signala odziva u diferencijalnoj pulsnoj voltametriji.

Pravokutnovalna voltametrija kao signal pobude ima izmjenični naponski signal superponiran na istosmjerni napon. Kao rezultat, mjeri se struja prije i za vrijeme trajanja naponskog pulsa, a njihova razlika predstavlja izlazni signal odnosno pravokutnovalni voltamogram, Slika 5.



Slika 5. Prikaz signala pobude i signala odziva u pravokutnovalnoj voltametriji.

U slučajevima vrlo razrijeđenih uzoraka potrebno je koristiti izuzetno osjetljive metode koje podrazumijevaju pretkoncentriranje analita na radnoj elektrodi. Nakon procesa depozicije započinje proces otapanja te se kao rezultat mjeri veličina koja je u direktnoj ovisnosti o procesu otapanja, tako razlikujemo voltametriju anodnog otapanja i voltametriju katodnog otapanja. Voltametrija anodnog otapanja provodi se u dva koraka. Prvi podrazumijeva depoziciju (katodno izlučivanje) na radnoj elektrodi, a zatim slijedi proces anodnog otapanja koji je uzrokovan promjenom potencijala. Kao rezultat mjeri se struja koja je u ovisnosti s količinom deponirane tvari na elektrodi, odnosno njenom koncentracijom u otopini. Također, vrlo zastupljena tehnika je voltametrija katodnog otapanja. Koristi se za određivanje koncentracije

tvori koje s Hg(I) tvore teško topljivi talog. Također se odvija u dva koraka, prvi je depozicija tvari na živinoj elektrodi pri čemu nastaje teško topivi spoj. Promjenom potencijala započinje proces redukcije Hg(I) iona iz prethodno nastalog depozita. Kao rezultat mjeri se struja katodnog otapanja na živinoj elektrodi [36]. Zbog jednostavne implementacije voltametrijom je često korištena tehnika u senzorima za detekciju patogena [42] te u zaštiti okoliša [43].

Elektrogravimetrija se temelji na promjeni mase elektrode nakon postupka taloženja izazvanog procesom elektrolize. U ovom slučaju razlikujemo elektrogravimetriju uz kontrolu potencijala i elektrogravimetriju uz kontrolu jakosti struje. Metoda iziskuje rad s elektrodama velike površine, a može trajati i do nekoliko sati. U moderno doba svoju primjenu je našla u detekciji matriks metaloproteinaze-2 u krvnoj plazmi. Tako je Nisiewicz sa suradnicima razvio senzor s linearnim rasponom od 2,0 pg/ml do 5,0 µg/ml, a granica detekcije je 10 fg/ml [44]. Senzor je pokazao potencijalnu primjenu u ranom otkrivanju raka.

Kulometrija kao i elektrogravimetrija može se odvijati pri kontroliranom potencijalu ili pri kontroliranoj jakosti struje. Temelji se na potpunoj oksidaciji ili redukciji analita ili pak njegovoj reakciji s produktom neke druge molekulske vrste koja sudjeluje u elektrodnoj reakciji, a kao rezultat mjeri se naboj koji je proporcionalan količini ispitivane tvari [36, 45]. Prema Faradayevom zakonu ta ovisnost glasi:

$$Q = zFn \quad (3)$$

Pri čemu je Q količina naboja u kulonima [C], z broj izmijenjenih elektrona po čestici analita, F je Faradayeva konstanta (96487 C/mol), a n količina ili množina analita [mol].

2.2. Senzori

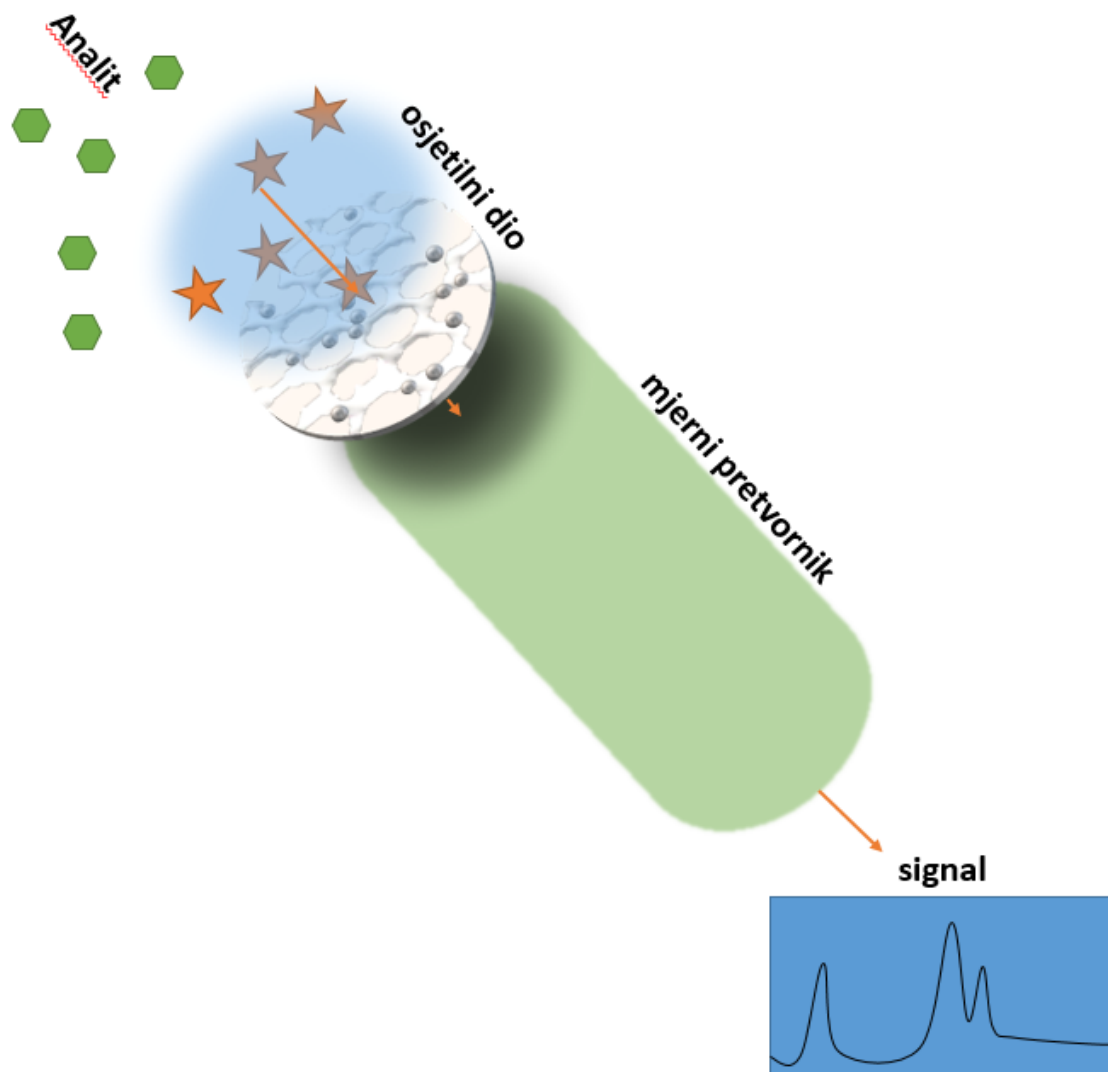
Ubrzani razvoj društva i tehnologije za sobom ostavlja i određene negativne posljedice. One se mogu očitovati na zdravlju ljudi, potrebom za njihovom zaštitom u radnoj sredini ili na stanje okoliša. Stoga se javlja potreba za primjenom uređaja koji će olakšati svakodnevni život pojedinca, pojednostaviti zaštitu na radu, ali i pospješiti praćenje stanja okoliša. Upravo iz tog razloga danas smo okruženi sensorima. Uređajima koji nam daju informaciju o faktorima bitnima za naše zdravlje i sigurnost. Život bez njih danas bi bio nezamisliv [46]. Iz tog razloga nalaze se u našim automobilima, domovima, radnim mjestima i mobilnim uređajima. Omogućavaju nam pravovremeno reagiranje u kritičnim uvjetima poput povišene temperature [47] ili visoke koncentracije otrovnih plinova [48] te pružaju mogućnost mjerenja glukoze u suzi [49] i laktata u znoju [50]. Generalno, senzore možemo podijeliti prema mjernoj veličini koju detektiraju [51]. Tako razlikujemo fizikalne senzore koji mjere temperaturu, tlak, vlažnost zraka ili primjerice brzinu te kemijske senzore koji u većini slučajeva mjere količinu tvari, odnosno koncentraciju analita u sustavu. Kemijski senzori su uređaji koji određenu informaciju o sustavu (analitu) pretvaraju u mjerljivi signal (najčešće napon ili struja) [52]. Sastoje se od dva osnovna dijela, prvi je osjetilni dio ili receptor koji je odgovoran za specifičnu kemijsku reakciju s analitom te drugi, mjerni pretvornik koji nastali signal pretvara u analitičku vrijednost [53]. Kako bi receptor selektivno reagirao s analitom može se sastojati od molekula, nanočestica ili polimera koji su odgovorni za reakciju s analitom. Ukoliko osjetilni dio sadrži organizme poput: mikroorganizama, antitijela, aptamera ili enzima tada takve kemijske senzore nazivamo biosenzorima [54]. Kemijske senzore možemo podijeliti s obzirom na analitičku metodu prepoznavanja analita. Tako imamo:

- optičke senzore koji detektiraju promjene u elektromagnetskom zračenju u području vidljivog dijela spektra uzrokovane kemijskom reakcijom s analitom [55];
- senzore osjetljive na promjenu mase;
- termometrijske senzore koji detektiraju promjenu temperature uzrokovane kemijskom reakcijom s analitom [56];
- magnetske senzore- mjere magnetsko polje [57];
- električne senzore;
- kemijske senzore temeljne na mjerenju fizikalnih svojstava sustava te
- elektrokemijske senzore [58, 59] kojima će se ova disertacija baviti.

2.3. Elektrokemijski senzori

Elektrokemijski senzori pretvaraju signal izazvan elektrokemijskom reakcijom između analita i elektrode u analitičku vrijednost (Slika 6.) [60]. Uglavnom se sastoje od radne elektrode (eng. *working electrode*), referentne elektrode (eng. *reference electrode*) i protuelektrode (eng. *counter electrode*) [61]. Zbog visoke razine osjetljivosti, selektivnosti te ponovljivosti pretpostavlja se da će razvoj i upotreba ovakve vrste senzora rapidno rasti. Prema platformi *Precedence Research* očekuje se da će složena godišnja stopa rasta (eng. *compound annual growth rate, CAGR*) za razdoblje od 2023. do 2032. godine biti 6,32 % [62]. Ovisno o elektroanalitičkoj metodi koju senzor koristi za prepoznavanje analita razlikujemo:

- Potenciometrijske senzore- detektiraju razliku potencijala između dviju elektroda kada njima ne teče električna struja [63];
- Voltametrijske (amperometrijske) senzore- jakost električne struje je funkcija potencijala i koncentracije analita u uzorku;
- Konduktometrijske senzore- mjere električni otpor (provodnost) tvari uzrokovan učinkom analita [36].



Slika 6. Shematski prikaz osnovnih dijelova elektrokemijskog senzora.

Da bi se poboljšala analitička svojstva senzora radna elektroda se često modificira. Termin “kemijski modificirana elektroda” prvi su uveli Murray i suradnici 1975. godine kemijski modificirajući elektrodu od kositrenog oksida [64]. Izrada takvih elektroda moguća je na nekoliko načina: kemijskim vezivanjem, adsorpcijom ili prekrivanjem [36]. Danas se koriste razni materijali kako bi se pospješila selektivnost ili osjetljivost elektrokemijskog senzora. Posebno se ističu nanomaterijali koji značajno povećavaju aktivnu površinu elektroda. Tako su Luyen i suradnici modificirali elektrodu od staklastog ugljika cinkovim oksidom / elektrokemijski reduciranim grafenovim oksidom (ZnO/ErGO) kako bi simultano detektirali kadmij i olovo [65]. Kao rezultat imobilizacije povećali su elektroaktivnu površinu sa 0,083 cm² na 0,130 cm². Izvrsnu selektivnost / specifičnost pokazali su senzori koji sadrže molekularno utisnute polimere (eng. *molecularly imprinted polymers*, MIP). Pojednostavljeno,

MIP senzori sadrže sintetske receptore koji oponašaju prirodna antitijela [66]. Osim što osiguravaju visoku specifičnost njihova jednostavnost i dugoročna stabilnost čine ih sve popularnijima. Tako su Song i suradnici razvili MIP senzor za detekciju kortizola u znoju, a senzor je pokazao odličnu osjetljivost u rasponu koncentracija od 0,1 nM do 10 μ M [67]. Kako je cilj smanjiti dimenzije senzora javlja se potreba za alternativnim proizvodnim metodama. Kao odličan izbor našle su se tiskarske tehnike, pogotovu u slučajevima kada želimo dobiti planarne, fleksibilne senzore.

2.4. Postupci izrade planarnih elektrokemijskih senzora

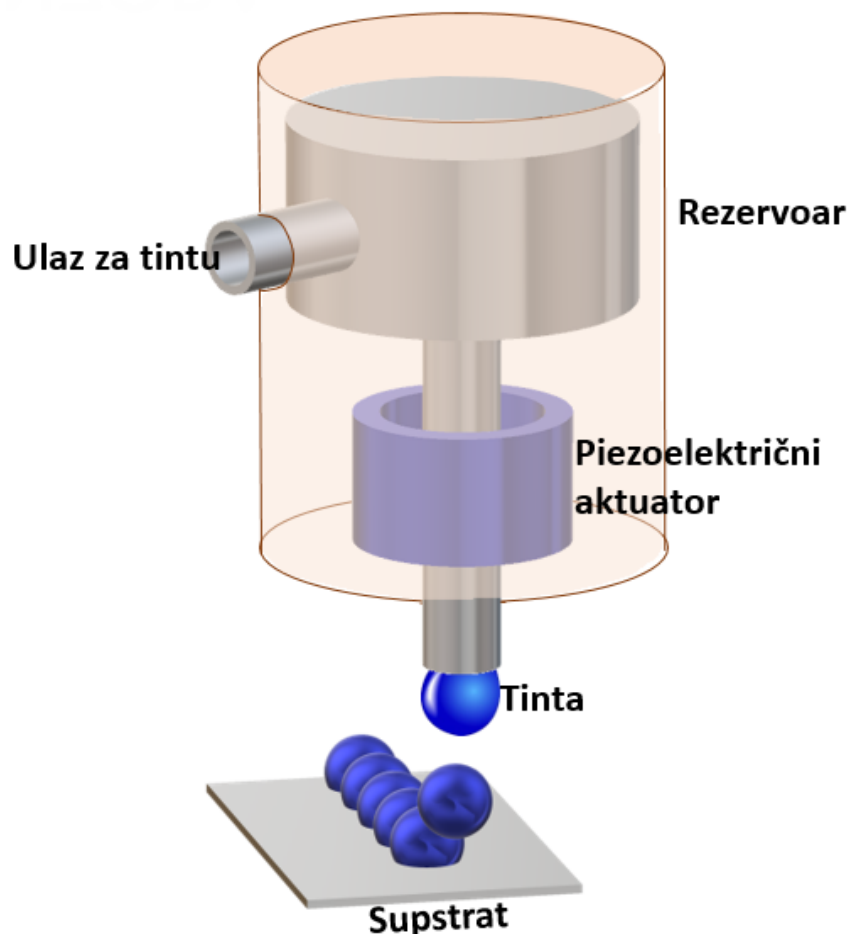
U procesu proizvodnje planarnih senzora razlikujemo kontaktne i beskontaktne tiskarske tehnike. Najčešće korištene su:

- sitotisak (eng. *screen printing*);
- premazivanje (eng. *coating*);
- nanošenje na rotirajuću podlogu (eng. *spin coating*);
- nakapavanje (eng. *drop casting*);
- uranjanje (eng. *dip coating*);
- raspršivanje (eng. *spray coating*);
- 3D ispis te
- *inkjet* ispis.

2.5. *Inkjet* ispis elektrokemijskih senzora

Inkjet ispis je u potpunosti digitalizirana metoda izrade senzora. Nakon crtanja sheme za ispis, proces se odvija automatski bez ekscesivnog trošenja tinte, stoga je prikladna pri tiskanju nanočestica rijetkih metala poput nanozlata, nanosrebra ili nanoplatine. Ova tehnika je u potpunosti usklađena sa zahtjevima održivog razvoja jer ne stvara otpad, a potrebna je minimalna količina materijala za postizanje zadovoljavajućih analitičkih svojstava. Također, u većini slučajeva omogućeno je prilagođavanje rezolucije ispisanih elektroda, kao i veličine kapljice tijekom procesa ispisa. Za razliku od sitotiska, *inkjet* ispis ne zahtjeva izradu kalupa ili šablona što pojednostavljuje proces prilagodbe i izmjene oblika koji će se ispisivati. Također,

inkjet ispisom moguće je izraditi kompleksne oblike malih dimenzija. Slika 7 prikazuje komponente glave *inkjet* pisača. Uglavnom se sastoji od spremnika za tintu, aktuatora koji može biti toplinski ili piezoelektrični te mlaznica kroz koje prolazi tinta [68].



Slika 7. Shematski prikaz komponenti glave printera.

Osim značajnih prednosti *inkjet* ispisa u odnosu na ostale tiskarske tehnike potrebno je navesti i potencijalne poteškoće s kojima se moguće susresti prilikom procesa ispisa. Svakako, usko grlo procesa *inkjet* ispisa je formuliranje tinte. Budući da se radi o mlaznicama mikrometarskih dimenzija čestice koje se ispisuju moraju biti znatno manje. Vrlo bitnu ulogu igraju viskoznost i površinska napetost formulirane tinte. Njena reološka svojstva potrebno je uskladiti s podlogom na koju će se tinta ispisati. Kako bi se osigurala kompatibilnost između podloge i tinte važno je obratiti pažnju na svojstva podloge kao što su energija površine, poroznost, hrapavost i kvašenje. Kako bi tinta bila stabilna tijekom procesa ispisa i kako ne bi čepila mlaznice potrebno je dodati aditive (stabilizatore) koji će omogućiti nesmetan ispis. Kako se u većini slučajeva, kada govorimo o stabilizatorima, radi o električnim izolatorima (polimerima)

potrebno ih je dekomponirati nakon ispisa, kako ne bi ometali električnu vodljivost ispisanog sloja. Proces obrade nakon ispisa uglavnom se odvija pri povišenim temperaturama što uvjetuje upotrebu podloge na koju će se tinta ispisati.

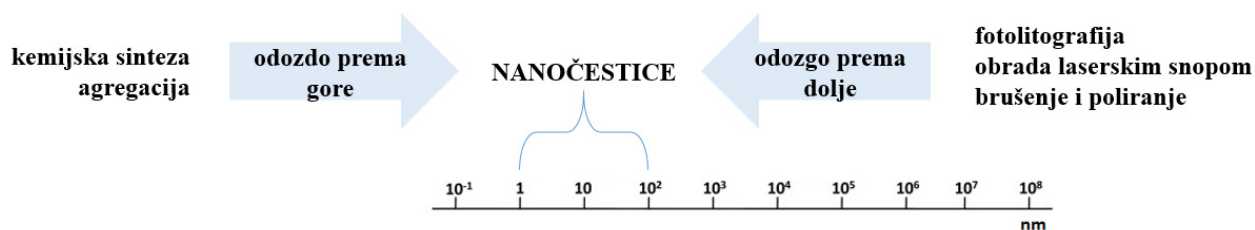
2.6. Električki vodljivi materijali u izradi ispisanе elektronike

Kako se tijekom *inkjet* ispisa radi o izuzetno malim mlaznicama, čestice koje se printaju moraju zadovoljiti uvjet električne vodljivosti i nanodimenzija. Po definiciji nanomaterijali su čestice čija je bar jedna dimenzija u rasponu od 1 nm do 100 nm [69,70,71]. Njihova se svojstva značajno razlikuju od istovjetnog materijala u makroobliku. Najznačajnija razlika je u većoj specifičnoj površini nanomaterijala koja mu omogućuje veću kemijsku reaktivnost te poboljšana fizikalna svojstva [72]. Danas, nanomaterijale možemo dobiti u različitim nanooblicima, a prema dimenzijama dijelimo ih na:

- nanosfere (0D nanomaterijali- imaju sve tri dimenzije u rasponu od 1nm do 100 nm);
- nanocijevi (1D nanomaterijali- imaju dvije dimenzije unutar nanometarske skale);
- nanoplahte (2D nanomaterijali- imaju samo jednu dimenziju unutar nanometarskih dimenzija) i
- međusobno povezane nanostrukture (3D nanomaterijal- nanostrukturirani materijali čije su sve dimenzije iznad 100 nm) [73].

Nanostrukturirani materijali poput nanoizbočina [74] ili nanoporozni materijali poput aerogelova [75], te blok kopolimeri [76] također se ubrajaju u nanomaterijale.

Njihova proizvodnja može se klasificirati prema dimenzijama sirovine iz koje se dobivaju. Tako razlikujemo proces „odozgo prema dolje“ (eng. *top-down*) i proces „odozdo prema gore“ (eng. *bottom-up*) [77]. Prema procesu „odozgo prema dolje“, materijali nanodimenzija se dobiju iz makromaterijala kemijskim, mehaničkim ili fizikalnim metodama. Nasuprot tomu, proces „odozdo prema gore“ podrazumijeva dobivanje nanomaterijala iz atoma ili molekula koje se sjedinjuju kemijskim ili fizikalnim procesima u nanostrukture (Slika 8).



Slika 8. Ilustracija procesa dobivanja nanomaterijala.

Također, samookupljanje atoma u nanostrukture naziva se *bottom-to-bottom* procesom ili molekularnom proizvodnjom [78]. Danas, gotovo da i ne postoji grana industrije koja se na neki način ne bavi nanotehnologijom. Posebno je zastupljena u automobilskoj, kemijskoj, svemirskoj, kozmetičkoj, medicini, vojnoj, građevinskoj, prehrambenoj industriji te elektronicima.

Generalno, nanomaterijali imaju sjajan potencijal u poboljšavanju života civilizacije, a posebno se ističe njihova primjena u fleksibilnoj elektronicima kao i u senzorima.

2.6.1. Nanometali

Zbog svojih izvanrednih električnih svojstava nanometali se često koriste u izradi senzora. X. Li i suradnici razvili su *inkjet* ispisani elektrokemijski biosenzor za detekciju glukoze i laktata. Na poli(etilen-tereftalatnu) podlogu isprintane su elektrode od nanozlata. Referentna elektroda sastoji se od *inkjet* ispisanih čestica nanosrebra, kloriranih natrijevim hipokloritom, jedna radna elektroda se sastoji od poli 6-aminoindola, zlato-paladij nanolegure te glukoza oksidaze za detekciju glukoze, a druga radna elektroda se sastoji od poli(6-aminoindola), zlato-paladij nanolegure te oksidaze mliječne kiseline za detekciju mliječne kiseline. Protuelektroda se sastoji od *inkjet* ispisanih nanočestica zlata. Linearno područje za detekciju glukoze je 0,2 - 1,6 mM uz osjetljivost od 22,49 pA mm⁻¹ cm⁻² dok je granica detekcije 0,067 mM. Za detekciju mliječne kiseline linearno područje je 0,2 – 1 mM, osjetljivost je 50,82 pA mm⁻¹ cm⁻², a granica detekcije je 0,067 mM [79].

Primjer multipleksirane elektrokemijske platforme razvili su Bhawna Nagar i suradnici. Navedeni sustav može se koristiti u kvantitativnoj detekciji bakterija, a razvijen je

kombinacijom tehnika masovne proizvodnje poput sitotiska, *inkjet* ispisa i intenzivne pulsirajuće svjetlosti. Jedinica ima mogućnost izvođenja 256 voltametrijskih mjerenja u 2-elektrodnoj ćeliji pomoću četiri redoks medijatora $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, FcMeOH , $\text{Ru}[(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ i $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$. Radna i protuelektroda su *inkjet* ispisane na toplinski stabiliziranom poli(etilen-tereftalatu) korištenjem komercijalne zlatne tinte. U svrhu sinteriranja ispisanog filma korištena je intenzivna pulsirajuća svjetlost pri naponu od 450 V i gustoći energije od $6,836 \pm 0,043 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ u trajanju pulsa od 20 ms. Potom je sitoispisana srebrna pasta koja služi kao čvrsti kontakt, i u ovom slučaju obrada je provedena uporabom intenzivne pulsirajuće svjetlosti. Kao potvrda koncepta primjenom diferencijalne pulsne voltametrije snimljen je voltamogram u prisustvu resazurina s i bez dodatka $8,3 \times 10^8$ *Escherichia coli* stanica po mililitru elektrolita. Prisustvo bakterijske vrste uzrokuje smanjenje redukcijanskog pika za 90 % [80].

U posljednje vrijeme, kako bi se prilagodila proizvodnja potrebama tržišta, sve češće se u izradi senzora koristi aditivna tehnologija. S. M. Sibug-Torres sa suradnicima razvio je 3D-ispisanu elektrokemijsku ćeliju s *inkjet* ispisanom srebrnom elektrodom modificiranom elektrodeponiranim nanostrukturiranim srebrom koje služi kao radna elektroda. Protuelektroda je 3D-ispisani akrilonitril butadien stiren – ugljik kompozit dok je referentna elektroda Ag/AgCl žica, 2 % agar u 3 M KCl , zasićeni AgCl s 3D ispisanim poroznim spojem [81]. Razvijena ćelija služi za detekciju nitrata pomoću linearne voltametrije. Osjetljivost senzora je $0,2086 \mu\text{A ppm}^{-1}$ dok je donja granica detekcije 1,40 ppm.

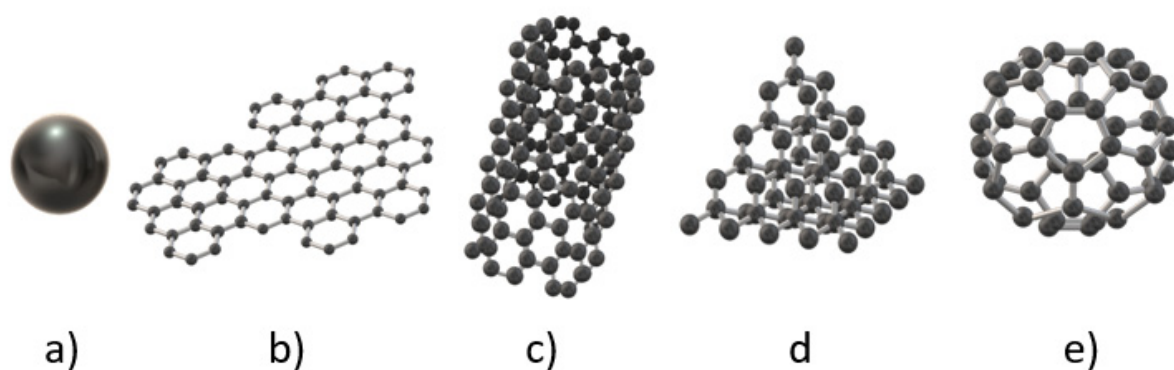
Sve češće se razvijaju analitički uređaji temeljeni na papiru (eng. *paper-based analytical devices*, PADs). Razlog tome je što papir omogućava jednostavnu i ekonomičnu analizu te predstavlja manju opasnost za okoliš prilikom jednokratne upotrebe. Na tragu toga, K. Pokpas i suradnici su razvili *inkjet* ispisane srebrne elektrode poboljšane grafenom i nanočesticama zlata. Predstavljeni senzor omogućava detekciju kompleksa nikal(II)-dimetilglioksima, $[\text{Ni}(\text{dmgH}_2)]$ korištenjem pravokutnovalne adsorpcijske voltametrije s katodnim otapanjem (eng. *square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetry*, SW-AdCSV). Dinamičko područje senzora je 50 - 500 $\mu\text{g l}^{-1}$ uz granicu detekcije od 32,19 $\mu\text{g l}^{-1}$ [82].

Uporaba visokotoksičnih kemikalija je u današnje vrijeme gotovo neizbježna. Stoga je potrebno pratiti njihovu koncentraciju kako bi se spriječilo onečišćenje okoliša ili ugrožavanje ljudskog zdravlja. Takav senzor za detekciju hidrazina razvili su T. Beduk i suradnici. Baziran je na *inkjet* ispisanom poli(3,4-etilendioksitiofen):poli(stiren sulfonatu) funkcionaliziranom cinkovim oksidom inkapsuliran u Nafion matrici. Senzor omogućava amperometrijsku

detekciju niskih koncentracija hidrazina u rasponu od 10 do 500 μM uz granicu detekcije od $\sim 5 \mu\text{M}$ ($S/N = 3$). Točnost senzora je ispitana u uzorcima vode iz slavine, morske vode i mineralne vode [83].

2.6.2. Nanougljici

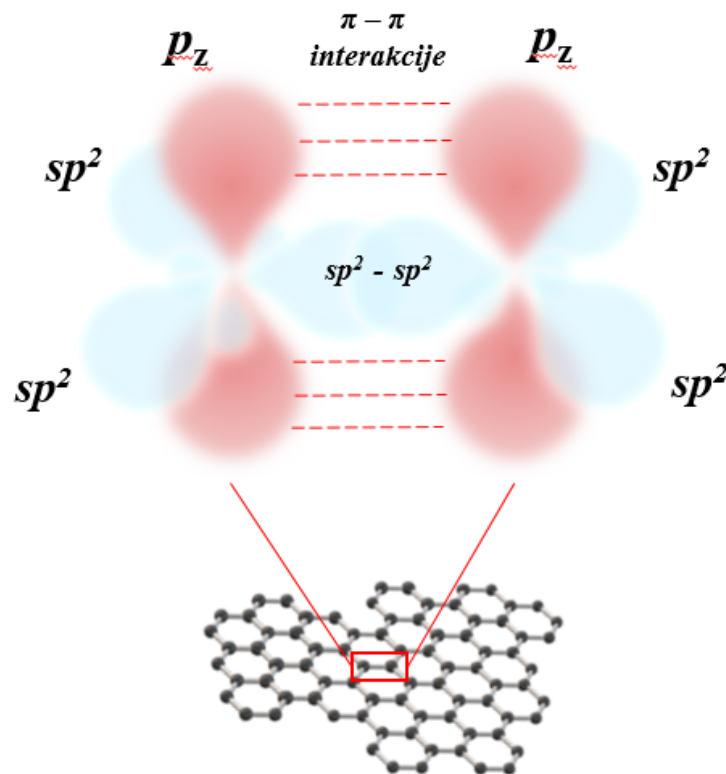
Prilikom ispisa elektroda za elektrokemijske senzore ili njihove modifikacije vrlo često se koriste nanougljici. Mogu se dobiti u formi grafena, grafenova oksida, nanodijamanta, ugljikovih nanocjevčica (eng. *carbon nanotubes*) koje mogu biti jednostjenčane i višestjenčane, fulerena te ugljikovih kvantnih točaka (Slika 9.) [84]. Nanougljici su zahvalan materijal u primjeni za fleksibilnu elektroniku zbog svojih superiornih mehaničkih, optičkih, kemijskih, toplinskih i električnih svojstava [85]. Stoga ne čudi da brojni ispisani elektrokemijski senzori sadrže nanougljike kao funkcionalne materijale.



Slika 9. Prikaz različitih oblika nanougljika: a) ugljikove kvantne točke, b) grafen, c) ugljikove nanocjevčice, d) nanodijamant, f) fuleren.

- GRAFEN

Grafen je mreža sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma heksagonalne strukture. Smatra se najtanjim materijalom budući da mu je debljina samo jedan atom. Izvrsnu električnu vodljivost grafen može zahvaliti upravo sp^2 hibridizaciji ugljikova atoma. Elektroni u π orbitali gibaju se oko tristo puta sporije od brzine svjetlosti te posjeduju bezmaseni karakter (Slika 10). Vrlo se često koristi u izradi fleksibilne elektronike, nanokompozita, ekrana osjetljivih na dodir, solarnih ćelija, baterija, superkondenzatora, spremnika vodika pa i senzora [86].



Slika 10. Struktura grafena.

Ovisno o krajnjim svojstvima i njegovoj kvaliteti grafen možemo dobiti na nekoliko načina. Jedan od najjednostavnijih je eksfolijacija grafita. Grafit se sastoji od slojeva grafena. Oni su međusobno povezani Van der Waalsovima silama koje je moguće nadvladati korištenjem samoljepljive trake. Naime, adhezijske sile između samoljepljive trake i sloja grafita jače su od Van der Waalsovih sila među slojevima grafena. Proces, osim što je jednostavan i jeftin, rezultira dobivanjem grafena niske kvalitete te je sam proces teško ponovljiv.

Grafen se vrlo često dobije redukcijom iz grafenova oksida. Procesom delaminacije grafita u sumpornoj kiselini nastaje grafenov oksid koji sadrži karboksilne, hidroksilne i epoksidne skupine. Da bi se dobio grafen, potrebno je provesti proces redukcije. Postoji nekoliko različitih postupaka, a to su:

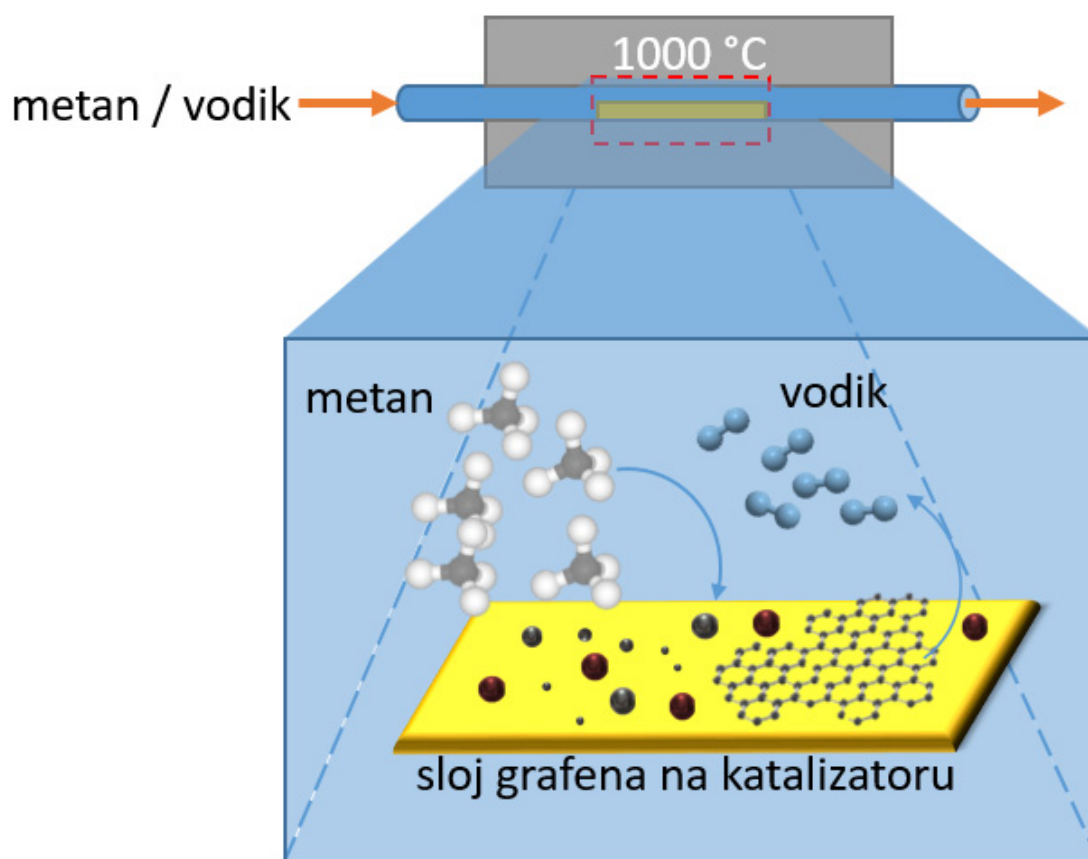
- Kemijska redukcija: podrazumijeva korištenje kemikalija (reducensa) poput hidrazina ili askorbinske kiseline za dobivanje grafena [87].
- Toplinska redukcija: pri čemu se izbjegava korištenje kemikalija opasnih po okoliš. Proces se odvija pri povišenim temperaturama u inertoj atmosferi ili vakuumu [88].

Uz dugotrajnost procesa valja istaknuti i da se kao rezultat dobije grafen male površine uz velik broj strukturnih defekata te visoku potrošnju energije.

- Fotonska redukcija: koju uvelike definira otapalo. Pod utjecajem svjetlosti otapalo oslobađa elektron koji inicira proces redukcije grafenova oksida [89]. Reakcija koja opisuje redukciju intenzivnom pulsirajućom svjetlošću dana je u nastavku:

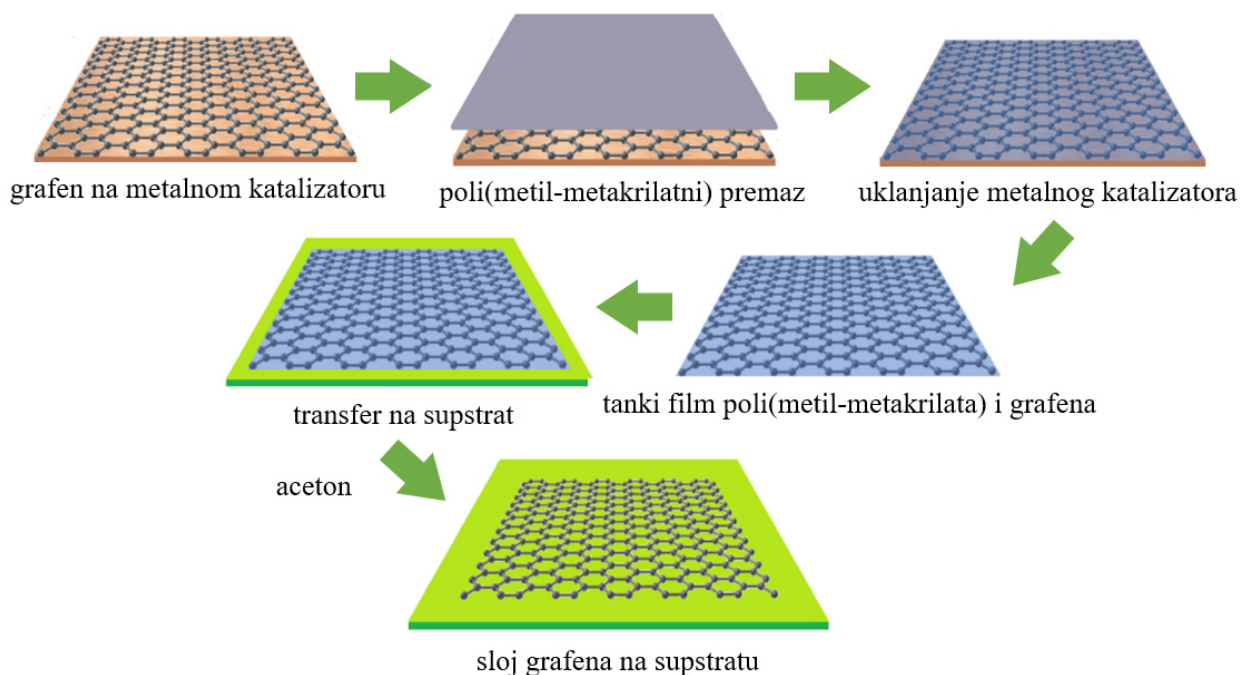


Kako bi se dobio grafen visoke kvalitete koristi se postupak kemijske depozicije iz parne faze (Slika 11) [90].



Slika 11. Shematski prikaz kemijske depozicije iz parne faze.

Odvija se najčešće u smjesi vodika i argona pri vrlo visokim temperaturama, a izvor ugljika je metan koji biva dezintegriran u kontaktu s katalizatorom. Pod utjecajem difuzije nastali vodik napušta reakcijsku zonu, a ugljik ostaje vezan za katalizator. Kao katalizatori koriste se bakrena folija za dobivanje jednoslojnog grafena, a folija od nikla za dobivanje višeslojnog grafena. Potom se grafen prenosi na podlogu pomoću, primjerice poli(metil-metakrilata), Slika 12.



Slika 12. Proces transporta sloja grafena na željenu podlogu.

Proces prijenosa odvija se nakon hlađenja katalizatora na kojem se nalazi sloj grafena. U prvom koraku grafen se premazuje poli(metil-metakrilatom) te se zagrijava na temperaturu od 120°C. Pri toj temperaturi isparava otapalo. Potom slijedi proces uklanjanja metalnog katalizatora, najčešće postupkom nagrivanja. Nastali sloj poli(metil-metakrilata) i grafena obilno se ispere deioniziranom vodom i prenosi na podlogu. Poli(metil-metakrilat) se naposljetku uklanja otapanjem u acetonu pri čemu ostaje sloj grafena na željenoj podlozi [91].

- **Inkjet ispisani senzori bazirani na grafenu**

Tako su Tsou i suradnici predložili *inkjet* ispisane ion selektivne elektrode bazirane na grafenu dispergiranom u poli(vinil-klorid) sloju. Osim smanjenja impedancije, dodatkom grafena povećan je kapacitet elektrode pri čemu je smanjeno vrijeme odziva [92]. Uspoređujući rezultate s elektrodama koje nisu poboljšane grafenom vrijeme odziva detekcije kalija je za 33% brže kod elektroda poboljšanih grafenom.

U drugom slučaju, Nalepa i suradnici predložili su karboksiliranu grafensku tintu dopiranu dušikom prikladnu za *inkjet* ispis. Tinta je bazirana na vodi te ne sadrži dodatne aditive, a pokazala se i uspješnom u detekciji dopamina, važnog neuroprijenosnika. Donja granica detekcije je 46 μM , a linearno područje je ispitano u rasponu od 50 μM do 750 μM [93]. *Inkjet* ispisani amperometrijski senzor za detekciju tiroksina baziran na hibridu nanočestica zlata i reduciranog grafenova oksida te različitih tioliranih ciklodekstrina (β -CD-S i γ -CD-S) razvili su Ortiz-Aguayo i suradnici. Senzor je pokazao linearanost u rasponu od 0,8 do 6 nM te granicu detekcije od 0,25 nM za senzor modificiran β -CD-S te 1,8 do 6 nM za senzor modificiran γ -CD-S ciklodekstrinom, uz granicu detekcije od 0,89 nM [94].

Fleksibilni senzor *inkjet* ispisan na Kaptonu pokazao se izvrsnim za detekciju diklofenaka koristeći diferencijalnu pulsnu voltametriju. Kao optimalni broj printanih slojeva grafenova oksida izabran je 8, a nakon procesa ispisa uslijedila je toplinska obrada na 400 °C u trajanju od 1 h. Dinamičko područje je 5 - 25 μM a donja granica detekcije iznosi 2,25 μM [95]. Nanokompozit baziran na grafenu i nanosrebru te *inkjet* ispisan na papirnu podlogu razvili su Kant, T. i suradnici. Nakon procesa *inkjet* ispisa uslijedio je postupak obrade pri 200 °C u trajanju od 30 min. Senzor je pokazao elektrokatalitičko djelovanje prema procesu redukcije 4-nitrofenola. Utvrđeno linearno područje je od 3,125 do 100 μM , dok je donja granica detekcije 2,7 μM [96].

Pecheu i suradnici razvili su *inkjet* ispisani grafenski senzor modificiran laponitom za detekciju epinefrina (adrenalina). Senzor koristi diferencijalnu pulsnu voltametriju za detekciju, a linearno područje mu je od 0,8 do 10 μM , dok mu je donja granica detekcije 0,26 μM . Senzor je također testiran i na farmaceutskim pripravcima [97].

Inkjet ispisani senzor za glukozu razvili su Dilsen i suradnici. Senzor je baziran na Pd/SO₃H-modificiranom grafenu ispisanom na kristalno prozirnoj A4 podlozi na bazi polipropilena. Senzor je pokazao linearno područje od 1 do 20 mM [98]. Al-nami, S. Y. i suradnici razvili su senzor temeljen na smjesi nanočestica željezova oksida i reduciranog grafenova oksida za detekciju lurasidona. Utvrđeno je linearno područje od 0,050 do 2150 $\mu\text{g ml}^{-1}$ dok je donja granica detekcije 15,4 ng ml^{-1} [99].

Amperometrijski senzor za detekciju gentizinske kiseline, temeljen na modificiranoj *inkjet* ispisanom grafenskoj elektrodi razvili su L. M. Dongmo i suradnici. Modifikacija je provedena pomoću montmorilonita koji je funkcionaliziran aminom. Linearno područje senzora je od 1 do

21 μM , a donja granica detekcije je 0,33 μM . Navedeni senzor se potencijalno može koristiti u analizi komercijalnih crvenih vina [100].

- ***Inkjet* ispisani senzori bazirani na ugljikovim nanocjevčicama**

Senzor baziran na ugljikovim nanocjevčicama, reduciranom grafenovom oksidu te ionskoj kapljevini (rGO-CNT-IL) razvijen je u svrhu detekcije dopamina. Visoko porozni gel (rGO-CNT-IL) posjeduje veliku specifičnu površinu te izvrsna katalitička svojstva prema oksidaciji dopamina. Senzor je pokazao linearni odziv u rasponu od 0,01 μM do 100 μM , a donja granica detekcije je 2 nM [101]. Višestjenčane ugljikove nanocjevčice (eng. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) bogate defektima, dopirane dušikom te funkcionalizirane $-\text{SO}_3\text{H}$ skupinama dispergirane u vodenom mediju korištene su za *inkjet* ispis senzora za detekciju bisfenola A. Modificirane ugljikove nanocjevčice pokazale su stabilnost pri vrlo visokim koncentracijama (20 mg/ml), a *inkjet* ispisane su na poli(etilen-tereftalatu). Linearno područje senzora je ispitano kronoamperometrijski (5-100 μM) te diferencijalnom pulsnom voltametrijom (60-700 μM) dok je donja granica detekcije 0,7 μM [102].

Ugljikove nanocjevčice, također, djeluju katalitički na proces oksidacije sumporovodika. Paré, F. i suradnici razvili su grafitnu elektrodu modificiranu jednostjenčanim ugljikovim nanocjevčicama i polilaktičnom kiselinom za detekciju sumporovodika. Senzor je pokazao linearnost od 16,3 do 2380 μM , a granicu detekcije od 4,3 μM uz ponovljivost od 2,3 % (RSD) [103]. Za ispravnu funkciju ljudskog organizma važnu ulogu ima askorbinska kiselina. Stoga su Alhazimeh, H. i suradnici razvili elektrokemijski nanosenzor za njenu detekciju. Senzor se sastoji od ispisanih nanočestica ugljika i srebra na polidimetilsiloksanu (PDMS) kao podlozi. Na područje radne elektrode nakapane su ugljikove nanocjevčice. Metoda detekcije askorbinske kiseline temelji se na diferencijalnoj pulsnoj voltametriji uz linearan odziv od 0 do 5 mM, a donja granica detekcije je 0,8 mM [104].

Inkjet ispisani biosenzor temeljen na kovalentno imobiliziranoj peroksidazi na nanočestice silicija te pomješanom s tintom baziranom na jednostjenčanim ugljikovim nanocjevčicama razvio je M. Mass sa suradnicima. Elektroda je testirana za amperometrijsku detekciju vodikova peroksida, a razvijena tinta pokazala je sličnu osjetljivost i nakon tri mjeseca [105]. Razvojem industrije povećava se i potreba za jednostavnijim i jeftinijim praćenjem onečišćavala u okolišu. Senzori su se pokazali kao izuzetno korisni u prevenciji onečišćenja, ali i u zaštiti okoliša.

Dobar primjer takovog senzora predstavili su C. E. Rahm i suradnici. Senzor se temelji na pravokutnovalnoj voltametriji s anodnim otapanjem. Kao radna elektroda korištene su *inkjet* ispisane višestjenčane ugljikove nanocjevčice, protuelektroda je platinska žica, a Ag/AgCl predstavlja referentnu elektrodu. Senzor omogućava praćenje olova u vodi za piće u rasponu od 15 do 70 ppb uz donju granicu detekcije od 1,0 ppb [106]. Senzori također imaju vrlo važnu ulogu u monitoringu zdravstvenog stanja kroničnih bolesnika. Koncentracija glukoze u znoju je direktno povezana s njenom koncentracijom u krvi. Tae-Hyung Kang i suradnici predstavili su *inkjet* ispisani fleksibilni uređaj za praćenje koncentracije glukoze u znoju. Nanomreže jednostjenčanih ugljikovih cjevčica i faga M13 omogućavaju detekciju glukoze pri koncentraciji od 20 μM [107].

Osim širokog radnog područja senzora, javlja se i potreba za jednostavnošću analize uzoraka. Voltametrijski senzor temeljen na analizi jedne kapi omogućava kvantitativnu detekciju antipsihotika trifluoperazina. Senzor se sastoji od ugljikovih nanocjevčica modificiranih nanočesticama magnetita obloženih dimerkaptosukcinskom kiselinom (eng. *dimercaptosuccinic acid*, DMSA) koje su raspoređene preko reduciranog grafenova oksida (DMSA/Fe₃O/RGO). Kao najpovoljniji elektrolit za provođenje analize pomoću pravokutnovalne voltametrije našao se Britton–Robinson pufer pH vrijednosti 7. Radno područje senzora je od 1 do 50 μM , a granica detekcije je 0,54 μM [108].

2.6.3. Vodljivi polimeri

Značajnu ulogu u proizvodnji fleksibilne elektronike / senzora, uz nanomaterijale, imaju i vodljivi polimeri. Njihova izvanredna svojstva detaljnije se izučavaju od 1977. godine. Karakterizira ih konjugirana dvostruka veza, a dobru električnu provodnost osiguravaju im defekti u njihovoj strukturi [109]. Osim dobre električne vodljivosti vodljivi polimeri pokazali su i dobra toplinska te mehanička svojstva uz izvrsnu kemijsku stabilnost te nisku cijenu [110]. Najčešće korišteni polimeri u proizvodnji fleksibilne elektronike su: poli(para-fenilen), poliacetilen, polianilin, politiofen, polipirol, poli(3,4-etilendioksitiofen), poli(para-fenilen-vinilen), poli(3,4-etilendioksitiofen); poli(stiren sulfonat) [111]. Njihova prednost je što imaju visoku fleksibilnost, nisku cijenu, mogućnost funkcionalizacije i modifikacije te su stabilni na utjecaj atmosferilija.

Ihalainen i suradnici su elektrodopozicijom poli(3,4-etilendioksitiofena) dopiranog klorom razvili ispisanu elektrodu na papirnoj podlozi. Prvo je nanosrebrna tinta fleksografski nanescna na podlogu. Obrada je vršena infracrvenim zračenjem u trajanju od 10 s pri čemu je postignuta temperatura od otprilike 180 °C. Potom je polianilin *inkjet* ispisan na sloj srebra, nakon čega je provedena galvanostatska polimerizacija 0,01 M 3,4-etilendioksitiofena u smjesi s 0,1 M KCl pri konstantnoj struji od $3,5 \times 10^{-5}$ A. Uz potrebna daljnja optimiranja, elektroda pokazuje potencijal za primjenu u elektrokemijskim sustavima [112].

Unatoč izvrsnim svojstvima vodljivi polimeri se rijetko koriste samostalno u osjetilnim dijelovima senzora nego se razvijaju kompoziti s dodatkom, najčešće nanočestica poput nanometala ili ugljikovih nanocjevčica. Liu i suradnici su razvili senzor za detekciju dušukova(IV) oksida. Senzor je temeljen na kompozitu polipirol / višestjenčane ugljikove nanocjevčice dopirane dušikom (PPy/N-MWCNT). Film je nanescen na polimidnu podlogu te obrađen na 350 °C. Linearno područje senzora je od 0,25 do 9 ppm [113].

U posljednje vrijeme se često koriste molekularno otisnuti polimeri u izradi osjetilnih dijelova senzora. Iako se mogu koristiti električki nevodljivi polimeri Xu i suradnici su razvili elektrokemijski senzor za detekciju 2,4,6-triklorfenola (2,4,6-TCP) koristeći vodljivi poli(*o*-fenilendiamin). Za izradu MIP-a (eng. *molecularly imprinted polymer*, MIP) korišten je pufer pH vrijednosti 5,0 te 1,25 mM 2,4,6-TCP i 5 mM *o*-fenilendiamin čija je elektropolimerizacija provedena koristeći cikličku voltametriju u rasponu od -0,5 do 1,2 V ($v = 50$ mV/s) pri 20 ciklusa na sitotiskanoj ugljikovoj elektrodi modificiranoj grafenom i zlatom u obliku cvijeta (SPCE/Gr/Au-F). Detekcija je temeljena na pravokutnovalnoj voltametriji, a linarni raspon senzora je 0,02-1000 μ M dok je donja granica detekcije 0,0067 μ M [114].

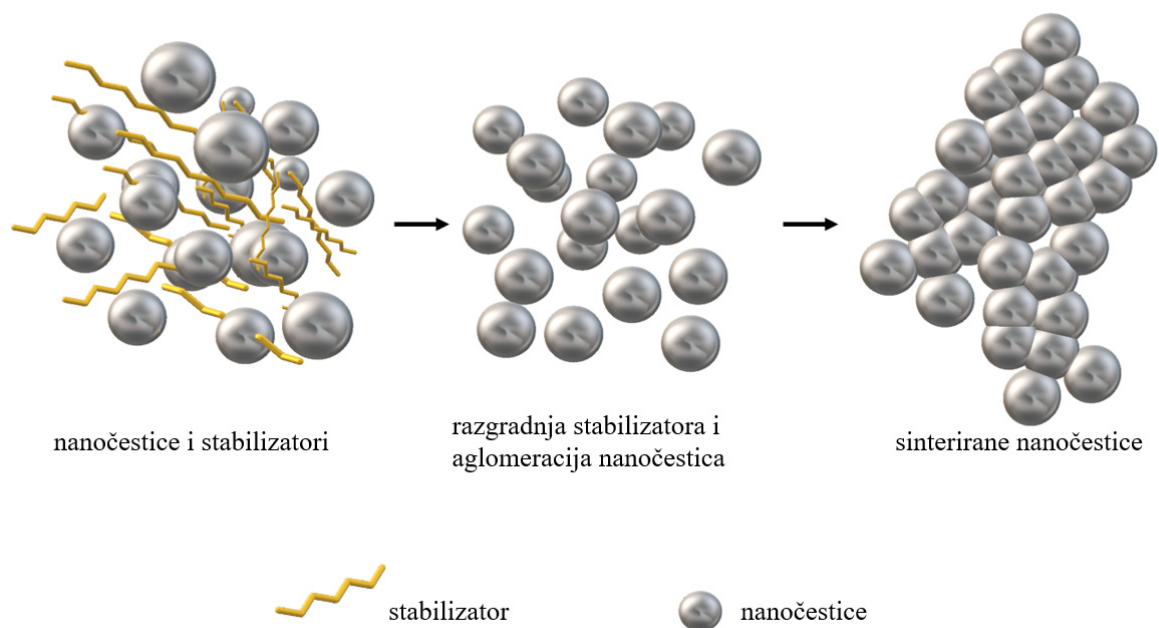
Također, Hu i suradnici su predložili elektrokemijski senzor za detekciju Cd(II) u vodi. Elektroda je temeljena na ionski otisnutom vodljivom polimeru polipirolu. U postupku izrade prvo je na elektrodu od staklastog ugljika elektrodeponiran reducirani grafenov oksid koristeći cikličku voltametriju. Nakon čega je provedena elektropolimerizacija pirola na površini reduciranog grafenova oksida u prisustvu iona Cd²⁺. U svrhu detekcije Cd(II) korištena je pravokutnovalna voltametrija anodnog otapanja (eng. *square wave anodic stripping voltammetry*). Linearni raspon senzora je od 1 do 100 μ g/l dok je granica detekcije 0,26 μ g/l uz izvrsnu stabilnost, selektivnost i ponovljivost [115].

2.7. Postupci obrade ispisanih nanomaterijala

U izradi ispisanih senzora moguće je koristiti različite materijale poput metalnih prekursora, soli matala, nanometale i metalo-organske spojeve (eng. *metal organic decomposition*, MOD). Nakon procesa ispisa tintu koja je obično u kapljevitom stalju potrebno je prevesti u električki vodljivi materijal. Taj postupak podrazumijeva isparavanje otapala ili disperznog sredstva te u slučaju nanometalnih tinti, dekompoziciju stabilizatora koji su u ovom slučaju obično električni izolatori. Najčešće, taj postupak podrazumijeva primjenu topline na željeni materijal [116]. Zbog sve učestalije primjene nanomaterijala i nanotehnologije brojni istraživači opravdano istražuju njihov dugoročni efekt na zdravlje živih organizama i utjecaj na okoliš. Zbog potencijalnog rizika koji nanotehnologija može izazvati potrebno je poduzeti sve sigurnosne mjere kako bi se oni izbjegli. Osim poboljšanja vodljivosti i kompaktnosti ispisanog nanomaterijala potrebno je prevesti njegov oblik u makrodimenzije postupkom sinteriranja (obrade) [117]. Do danas su razvijeni brojni procesi obrade ispisanih tinti, a svaki od njih ima svoje prednosti i mane [118].

2.7.1. Toplinska obrada

Postupak toplinske obrade odvija se pri visokim temperaturama uz značajnu potrošnju energije. Također, proces iziskuje i znatnu potrošnju vremena. Povećanjem temperature dolazi do razgradnje ili isparavanja stabilizatora koji sprječavaju ostvarivanje kontakta između nanočestica. U drugom stupnju, pri temperaturi tališta, nanočestice dolaze u kontakt te omogućuju vođenje električne energije (Slika 13). Toplinska obrada ima znatne benefite poput visoke efikasnosti te mogućnosti obrade velikog broja nanometala i nanogljika. Kako se toplinskom obradom razvijaju visoke temperature postupak nije pogodan za osjetljive podloge poput polimera.



Slika 13. Prikaz procesa obrade nanotinte.

2.7.2. Kemijska obrada

Vrlo često, postupak obrade ispisanih materijala uključuje korištenje kemikalija. Slika 13. opisuje općeniti postupak prevođenja tinte u vodljivi oblik. Kod kemijske obrade destabilizacija nanočestica ili razgradnje stabilizatora provodi se uvođenjem kemikalija koje imaju sposobnost onemogućiti djelovanje stabilizatora. U velikom broju slučajeva kemijsko sinteriranje nanočestica ne podrazumijeva i odvijanje kemijske reakcije već narušavanje stabilnosti sustava metalna nanočestica-stabilizator [117]. Tako su Grouchko i suradnici opisali nanosrebrnu tintu stabiliziranu poliakrilnom kiselinom (PAA). U tintu se dodaje natrijev klorid u koncentraciji manjoj od 50 mM. U toj koncentraciji natrijev klorid nema negativan učinak na stabilnost tinte. Međutim nakon procesa sušenja raste koncentracija natrijevog klorida pri čemu kloridni ioni zamjenjuju položaj s lancima PAA i omogućeno je aglomeriranje nanočestica srebra. U konačnici se dobije uzorak koji posjeduje 10 % vodljivosti srebra u makroobliku [119].

Coutts i suradnici su uočili da se temperatura sinteriranja nanočestica zlata stabiliziranih 1-butan-tiolom snižava u prisutnosti kisika (oko 150 °C) dok je temperatura u vakuumu oko 225 °C. To su pripisali oksidaciji tiolne skupine što onemogućava stabilizacijsko djelovanje 1-butan-tiola. Stoga je tinta izložena parama dušikovog dioksida u trajanju od 50 min pri sobnoj temperaturi što je rezultiralo smanjenjem električnog otpora tinte [120].

Također, modifikacijom podloge/papira moguće je provesti postupak sinteriranja nanotinti. Allen i sur. su prezentirali rad koji opisuje postupak sinteriranja srebrnih nanočestica stabiliziranih poli(vinil-pirolidonom) (PVP). Silanolne skupine koje se nalaze u premazu papir čine hidrofobnijim, pri visokom udjelu vlage omogućena je razgradnja vodotopivog poli(vinil-pirolidona). Također, pretpostavlja se kako je afinitet stabilizatora za vezivanje sa silanolnim grupama iz premaza znatno veći nego prema česticama nanosrebra što uzrokuje njihovu aglomeraciju i spajanje. U konačnici se dobio uzorak vodljivosti 22 % srebra u makroobliku [121].

Ukoliko govorimo o tintama baziranim na prekursorima metala tada se kemijskim sinteriranjem odvija reakcija redukcije metalnih soli u elementarni metal. Reaktivni inkjet ispis [122] je postupak pri kojem se soli metala ili metalni prekursori (eng. *metal organic decomposition*, MOD) ispisuju u prvom dijelu procesa na podlogu, potom se u drugom koraku ispisuje redukcijsko sredstvo ili obrnuto. Zanimljiv primjer dali su Abulikemu i sur. gde se u dva odvojena *inkjet* spremnika nalaze redukcijsko sredstvo, olejlamin te 1,2-diklorobenzen, a u drugom spremniku je prekursor zlata ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) u dimetil sulfoksidu. U procesu reaktivnog *inkjet* ispisa u opisanom slučaju prvo se nanosi redukcijsko sredstvo, a potom metalni prekursor. Olejlamin ima svojstvo da istodobno reducira Au (III) u elementarno zlato dok djeluje i kao stabilizator. Termalna obrada je provedena pri 120 °C [123]. U većini slučajeva postupak se odvija pri povišenim temperaturama (70 – 200 °C) uz znatnu potrošnju vremena i do nekoliko sati.

2.7.3. Električna obrada

U ovom slučaju nanočestice metala se sinteriraju primjenom istosmjerne ili izmjenične struje na ispisanu nanotintu. Lokalnim zagrijavanjem, koje je uzrokovano slabom električnom vodljivošću uzorka, dolazi do površinskog taljenja nanometala i posljedično njegovog međusobnog spajanja pri čemu nastaje tanki vodljivi film. Postupak obrade je izuzetno brz od nekoliko milisekundi do nekoliko sekundi. Primjenom električne obrade u većini slučajeva potrebno je provesti predobradu ispisanog materijala kako bi mu se povećala električna vodljivost. Za predobradu najčešće se koriste toplinske metode, ali moguće su opcije i s fotonskom obradom [124] ili podlogama s funkcionalnim premazima. Metoda je kontaktna stoga je primjenjiva na uzorcima malih dimenzija iz tog razloga je upitna primjena u velikim

proizvodnim procesima. Međutim, kako bi se to omogućilo koriste se beskontaktna elektrode koje se pozicioniraju malo iznad uzorka ili je protuelektroda pozicionirana ispod uzorka. Primjenom izmjenične struje omogućeno je sinteriranje veće površine u usporedbi s kontaktnom metodom. Kako bi se dobio materijal zadovoljavajuće vodljivosti potrebno je optimirati slijedeće parametre: inicijalna vodljivost uzorka, vrijeme obrade te ulazni napon i naponski profil.

Jang i sur. su optimirali navedene parametre na uzorcima nanosrebrne tinte ispisane na papiru [125]. Korišten je komercijalni fotopapir na koji su *inkjet* ispisane linije dimenzija 5000 x 90 x 1 μm . Nanosrebrna tinta sadrži nanočestice srednjeg promjera 10 nm dispergiranih u tetradekanu. Ispisane linije su termalno predobrađene na grijaćoj ploči pri 100 °C u trajanju od 5 do 10 min. Ovisno o vremenu predobrade početni otpor je između 500 Ω i 5 M Ω . Električna obrada se provodila u trajanju od 20 s pri naponu od 20 V do 100 V. Pri uvjetima početnog otpora linije manjeg od približno 100 k Ω i rasponu napona od 20 V do 40 V svi uzorci su rezultirali zadovoljavajućim električnim otporom. Primjenom jednostupanjskog naponskog profila i početnog napona od 40 V te previsokog početnog otpora ne dolazi do sinteriranja nanosrebra već se uništava uzorak. Također dvostupanjski naponski profil znatno poboljšava (do 5 puta) električna svojstva uzorka.

2.7.4. Obrada plazmom

U navedenom slučaju koristi se usmjerena zraka ioniziranog plina primjerice: plemeniti plinovi, kisik, vodik, zrak. Ovisno o ioniziranom plinu moguće je provesti različite kemijske postupke poput redukcije (korištenjem vodika) ili oksidacije (korištenjem kisika ili zraka). Također, moguće je utjecati na površinska svojstva materijala korištenjem inertnih plinova poput argona. Tako su primjerice Vinodhini i suradnici upotrebom plazme argona u trajanju od 300 s pri snazi 9 W povećali međuporšinske interakcije između ugljičnih vlakana (CF) i poli(aril-eter-ketona) (PEAK). Kao posljedicu toga, PEAK/CF kompozit ima za 9,5 % veću vlačnu čvrstoću u odnosu na netretirane uzorke [126]. Bromberg i sur. su demonstrirali da inertna plazma argona također može reducirati, a potom i sinterirati srebrov nitrat *inkjet* ispisan na staklene podloge [127]. Pri obradi plazmom u trajanju od otprilike 5 minuta izmjeren je površinski otpor od $0,02 \pm 0,01 \Omega \square^{-1}$ pri snazi generatora od 900 W, te $0,06 \pm 0,03 \Omega \square^{-1}$ pri snazi generatora od 500 W i $1,00 \pm 0,03 \Omega \square^{-1}$ pri snazi generatora od 100 W.

Proces obrade se može temeljiti na redukciji metalnih prekursora ili sinteriranja nanometalnih čestica. Ukoliko se plazma koristi za sinteriranje metalnih nanočestica mehanizam je nešto drugačiji. Tada tijekom obrade plazmom dolazi do razgradnje stabilizatora, pri čemu nastaju spojevi niže molarne mase. Oni mogu jednostavno evaporirati u uvjetima obrade uzorka pri čemu zaostaju nanočestice. U sljedećem koraku dolazi do njihove aglomeracije i sinteriranja.

Vida i sur. su predložili postupak sinteriranja pomoću dušične plazme, pri atmosferskom tlaku, koja je generirana dielektričnim koplanarnim površinskim barijernim pražnjenjem (eng. *diffuse coplanar surface barrier discharge*, DCSBD). Nanočestice srebra *inkjet* ispisane na PET podlogu obrađene su pomoću toplinske metode (1h, 140 °C) te dušičnom DCSBD generiranom plazmom pri 50 °C. Uzorak obrađen, klasičnim, termalnim postupkom rezultirao je otpornošću od $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ što je otprilike 16 % otpornosti srebra u makroobliku. Nakon plazma obrade u trajanju od 8 minuta postignuta je otpornost od $(9 \pm 1) \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ što odgovara 17 % otpornosti makrosrebra [128]. Predložena metoda obrade s DCSBD generiranom plazmom dušika prema autorima može se koristiti za brzu obradu nanosrebra na toplinski osjetljivim podlogama u linijskim kotrljajućim (eng. *roll-to-roll*) proizvodnim procesima.

Općenito, za zadovoljavajući rezultat obrade potrebno je provesti temeljitu optimizaciju parametara obrade materijala. U suprotnom proces u konačnici može rezultirati deformacijom osjetljivih podloga.

2.7.5. Mikrovalna obrada

Mikrovalna obrada se može koristiti prilikom obrade vodljivih materijala, dielektričnih materijala i metala [129]. Perelaer i sur. su primjenom mikrovalnog zračenja sinterirali uzorke *inkjet* ispisanog srebra na poliimidnoj podlozi. Snaga mikrovalnog rektora je 300 W, dok je vrijeme trajanja procesa 240 s kako bi se dobila vodljivost uzorka usporediva s termalno obrađenim *inkjet* ispisanim srebrnim linijama. Mikrovalno zračenje je izuzetno brza tehnika, proces obrade traje od nekoliko sekundi do nekoliko minuta. Postupak je ograničen na uzorke malih dimenzija, a nehomogena apsorpcija zračenja u određenim slučajevima može rezultirati lokalnim pregrijavanjem, stoga je potrebno provesti optimizaciju procesa.

2.7.6. Fotonska obrada

Obrada infracrvenim zračenjem ($\lambda = 700 - 15\,000\text{ nm}$) – kratkotrajan postupak koji nije pogodan za toplinski osjetljive podloge poput polimera.

UV potpomognuta obrada ($\lambda = 100 - 400\text{ nm}$)- primjenjiva na MOD tinte ili tinte temeljene na metalnim prekursorima. Nanočestice metala apsorbiraju u području vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja (rezonancija površinskih plazmona). Tehnika je izuzetno brza te omogućava korištenje toplinski osjetljivih podloga. To ju čini atraktivnom u primjeni za izradu fleksibilne elektronike [130]. Međutim visokointenzivna UV svjetlost može izazvati deformiranje i oštećenje ispisanog uzorka poput delaminacije, pukotina i rupica. Ponekad električna vodljivost nakon UV obrade nije dovoljno visoka kao primjenom drugih tehnika [131]. Proces se uglavnom ne koristi samostalno već u kombinaciji s drugim tehnikama obrade poput kemijske redukcije ili toplinske obrade.

Laserska obrada- emisija definirane valne duljine. Vrlo brza tehnika kojom se može postići vrlo učinkovita obrada zbog razvijanja visokih temperatura (do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nažalost postupak nije primjenjiv na toplinski osjetljive podloge [132, 133].

Intenzivna pulsirajuća svjetlost- izuzetno brza obrada uz mogućnost primjene toplinski osjetljivih podloga.

2.8. Intenzivna pulsirajuća svjetlost

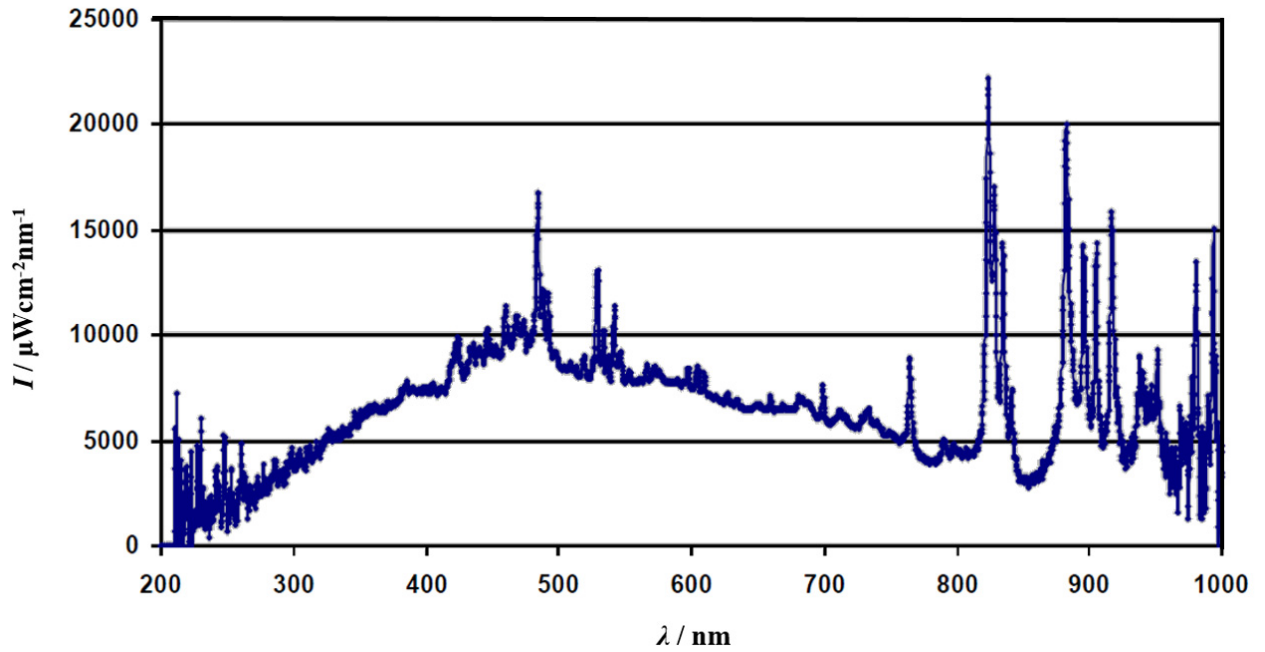
1994. godine izraelski inženjer Shimon Ekhouse razvio je intenzivnu pulsirajuću svjetlost. Prvotno se koristila u terapijske svrhe, a njena upotreba u medicini odobrena je od strane Američke Agencije za hranu i lijekove (eng. *Food and Drug Administration*) 1997. godine. Emitirana svjetlost bila je širokog spektra od 400 nm do 1200 nm , a trajanje pulsa svega $2 - 200\text{ ms}$ [134].

U modifikaciji materijala intenzivna pulsirajuća svjetlost ima značajnu ulogu jer brzina provođenja obrade omogućava korištenje toplinski osjetljivih materijala uz identičan ili bolji učinak od toplinske obrade. Naime, tehnika se temelji na izuzetno brzom emitiranju elektromagnetskog zračenja u rasponu od 190 nm do 1100 nm. Bljesak je uzrokovan pražnjenjem električnog luka između volframovih elektrode pod visokim naponom (u većini slučajeva iznad 1000 V). Intenzitet nastalog bljeska moguće je regulirati promjenom napona i/ili energije kojima se nabijaju ploče kondenzatora, Slika 14.



31

Na Sliku 15 prikazana je ovisnost ukupnog zračenja Xenon X-1100 lampe za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti.



Slika 15. Spektar zračenja Xenon X-1100 lampe [1].

Intenzivna pulsirajuća svjetlost igra značajnu ulogu u obradi nanomaterijala. Zbog svojih dimenzija nanomaterijali imaju nižu temperaturu tališta od istovjetnog materijala u makroobliku [136]. Temperaturu tališta nanočestica metala moguće je predvidjeti pomoću izraza:

$$T_m = T_0 \times \left(1 - \frac{2}{\rho_s L r} \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right) \quad (3)$$

Pri čemu je T_0 temperatura tališta metala u makroobliku, L je latentana toplota, r predstavlja radius nanočestice metala, a ρ_s , ρ_l gustoću krute faze odnosno kapljevite, i γ_s i γ_l predstavljaju površinsku napetost krutine i kapljevine.

Proces sinteriranja nanometala moguće je predvidjeti koristeći model ukupnog kapaciteta (eng. *lumped capacitance model*). Primjerice za IPL sinteriranje nanočestice srebra Biotova značajka se može procijeniti pomoću relacije:

$$Bi = \frac{hr}{3k} \quad (4)$$

Pri čemu je Bi - Biotova značajka, bezdimenzijska veličina koja daje odnos između unutrašnjeg i vanjskog otpora prijenosu topline, a h je koeficijent konvektivnog prijelaza topline za zrak, r je radijus nanočestice srebra, a k je toplinska vodljivost srebra.

Ukoliko je Bi mnogo manji od 0,1 porast temperature u uzorku nanosrebrne tinte može se procijeniti pomoću sljedeće relacije:

$$\Delta T = \frac{E}{\rho_m C_p A t} = \frac{\varepsilon_{total}}{\rho_m C_p t} \quad (5)$$

ε_{total} – ukupna vrijednost apsorbirane gustoće energije;

ρ_m - gustoća nanotinte;

C_p - toplinski kapacitet nanotinte;

t - debljina nanosenog sloja nanotinte.

Budući da lampa koja generira IPL zračenje emitira spektar u širokom rasponu valnih duljina (200-1100nm) apsorbirana energija se procjenjuje za svaku valnu duljinu pa vrijedi jednačica:

$$E_\lambda = (1 - R_\lambda) I_\lambda \alpha_\lambda \quad (6)$$

Gdje je R_λ - reflektancija I_λ - gustoća energije, α_λ - apsorbancija pri valnoj duljini λ . Ukupna apsorbirana gustoća energije za lampu koja emitira u rasponu valnih duljina od min do max može se izračunati prema izrazu:

$$\varepsilon_{total} = \sum_{\lambda=\min}^{\max} E_\lambda \quad (7)$$

Specifični toplinski kapacitet tinte računa se iz izraza:

$$C_p = w_S C_S + w_N C_N \quad (8)$$

C_p - toplinski kapacitet tinte

w_s - maseni udio otapala

w_N - maseni udio nanočestica

C_s - toplinski kapacitet otapala

C_N - toplinski kapacitet nanočestica [137].

Koristeći jednadžbu (5) može se izračunati promjena temperature uzrokovana bljeskom intenzivne pulsirajuće svjetlosti pri određenim uvjetima energije i napona IPL sustava.

2.9. Primjena intenzivne pulsirajuće svjetlosti u razvoju i obradi materijala za senzore

Intenzivna pulsirajuća svjetlost je pogodna za korištenje u raznim procesima obrade materijala. H.-S. Kim i suradnici predstavili su rad u kojem je korištena intenzivna pulsirajuća svjetlost u obradi *inkjet* ispisane nanobakrene tinte. *Inkjet* tinta se sastoji od nanočestica bakra radiusa manjeg od 5 nm dispergiranih u 2-metoksietanolu i etilen glikolu. Proces *inkjet* ispisa proveden je na polietilenu. Fototermalna obrada trajala je svega 2 ms, a optimalni uvjeti postignuti su pri 40 J cm^{-2} . Otpornost *inkjet* ispisanog tankog filma je iznosila $5 \mu\Omega \text{ cm}$. Međutim, pri atmosferskim uvjetima dolazi do oksidacije bakra pri čemu nastaje električni nevodljivi bakrov oksid [138].

Kako bi se izbjegla oksidacija bakra Ryu i suradnici su koristili bakrov (I) oksid obložen poli(*N*-vinil-pirolidonom) i polivinil alkoholom za impregnaciju bakrovih nanočestica. Tretman IPL-om rezultira procesom koji se odvija u dva stupnja. Postupak započinje degradacijom poli(*N*-vinil-pirolidona) na kiseline i/ili alkohole koje potpomažu redukciju bakrova(I) oksida. U drugom koraku se odvija proces sinteriranja nanočestica bakra. Optimalni uvjeti za obradu su 50 J cm^{-2} pri čemu se formira film električne otpornosti od $5 \mu\Omega \text{ cm}$ [139].

Ankireddy i suradnici su razvili elektrode za detekciju para etanola. Nanočestice bakra dispergirane u 1-metoksi-2-propanolu (masenog udjela 25 %) nanose se postupkom sitotiska na PET foliju te obrađuju postupkom fototermalnog sinteriranja pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti. Optimalni uvjeti za minimizaciju površinskog otpora do $0,16 \Omega / \text{sq}$ postignuti su pri gustoći energije od $20,1 \text{ J cm}^{-2}$ uz 1 bljesak u trajanju od 2 ms. U drugom koraku, također, postupkom sitotiska nanosi se kompozitna tinta koja se sastoji od grafitnih ljuskica i polietilen glikola. Senzor je pokazao različit odziv ovisno o tlaku para etanola kojima je bio izložen [140].

Intenzivna pulsirajuća svjetlost se pokazala kao izvrsna tehnologija za sinteriranje nanočestica da bi se dobio tanki vodljivi film. Tinta bazirana na nanočesticama bakrova(II) oksida ukupnog masenog udjela 16 % (ICI-002HV, NovaCentrix) ispisana je *inkjet* ispisom na porozni PET (IJ-220, NovaCentrix). Proces sinteriranja proveden je pomoću IPL sustava PulseForge 3200 (NovaCentrix). Sustav omogućava prilagodbu gustoće energije bljeska od 0,01 do 15 J cm⁻² na način da mu se mijenja napon (150- 390 V) i trajanje pulsa (30 μs - 10 ms). Uz navedeno moguće je prilagoditi frekvenciju pulsa od 0.01 Hz do 50 kHz. Isprobane su različite kombinacije gustoća energije i broja pulseva s ciljem smanjenja površinskog otpora nastalog filma. Kombinacija jedan puls i raspon gustoće energije od 3,98 do 5,48 J cm⁻² rezultiraju površinskim otporom filma od 0,355 do 2,861 Ω sq⁻¹. Dva pulsa kombinirana s rasponom gustoće energije od 5,86 do 7,03 J cm⁻² u konačnici daju tanki film površinskog otpora 0.131 – 0.172 Ω sq⁻¹. Naposljetku površinski otpor 0.121 – 0.599 Ω sq⁻¹ izmjeren je nakon izlaganja trostrukom pulsu gustoće energije od 7,48 – 9,98 J cm⁻². Autori su naglasili kako procesu obrade nije prethodio korak sušenje već je oslojeni porozni PET stvorio optimalne uvjete za proces sinteriranja [141].

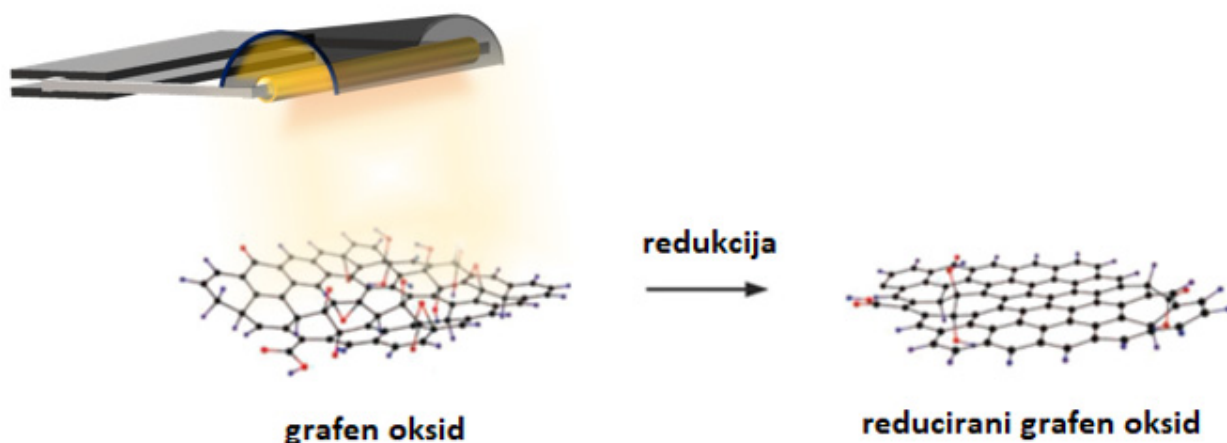
Već su navedene prednosti intenzivne pulsirajuće svjetlosti u izradi fleksibilne elektronike i mogućnost korištenja osjetljivih podloga. S. Ding i suradnici demonstrirali su ovisnost električnog otpora o broju rastezanja ispisanih bakrenih elektroda. Nanožice bakra dispergirane su u izopropanolu kako bi se dobila tinta pogodna za raspršivanje (eng. *spray coating*) na poliuretanskoj podlozi. Kako bi isparilo otapalo uzorak je osušen na 60 °C. Površinski otpor prije fototermalne obrade je iznosio 1 x 10⁵ Ω sq⁻¹. Nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti pri uvjetima gustoće energije od 272 mJ cm⁻² te trajanju od 20 μs izmjeren je površinski otpor koji je iznosio 7,8 Ω sq⁻¹. Također, uspoređeni su i otpori izmjereni nakon izlaganja IPL-u pri gustoći energije od 181, 344 i 399 mJ/cm² i oni su redom iznosili oko 500, 18 i 60 Ω sq⁻¹. Autori su naveli i da dobiveni vodič može izdržati do 1000 ciklusa istezanja [142].

Unatoč izvrsnoj vodljivosti bakra njegovu oksidaciju pri atmosferskim uvjetima je vrlo teško izbjeći. Stoga se velika pažnja posvećuje razvoju nanosrebrnih tinti. Imaju visoku električnu vodljivost, a u slučaju njegove oksidacije nastali oksid je p-tip poluvodiča [143] što i dalje omogućava njegovu primjenu u elektronici i senzorima. Stoga su J. Kang i suradnici razvili tintu baziranu na nanočesticama srebra promjera od 20 do 40 nm dispergiranim u smjesi dietilen glikola i vode (1:1). Nakon *inkjet* ispisa na poliimidnu podlogu tinta je osušena na 85 °C. Proces sinteriranja proveden je pomoću sustava za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti pri 20

J cm^{-2} , 30 J cm^{-2} , 40 J cm^{-2} i 50 J cm^{-2} , a broj bljeskova je od 1 do 3. Pri uvjetima od 50 J cm^{-2} i 3 bljeska postignuta je električna otpornost od $49,3 \text{ n}\Omega \text{ m}$, dok je toplinski obrađen uzorak postigao otpornost od $39,2 \text{ n}\Omega \text{ m}$ [144]. Možemo zaključiti kako se usporediva vrijednost otpornosti dobije pomoću obje metode. Međutim toplinska obrada znatno premašuje potrošnju vremena i energije u usporedbi s IPL-om.

Intenzivna pulsirajuća svjetlost može se također koristiti za iniciranje djelovanja samoiscjeljujućih materijala. Suspenzija srebrnih nanožica nanescena pomoću Mayerovog štapa sušena je na 50°C u trajanju od 30 min, u sljedećem koraku pomoću laminatora pri 100°C nanesen je sloj poliuretana umreženog bismaleimidom koji posjeduje samoiscjeljujuća svojstva. Optimalni uvjeti intenzivne pulsirajuće svjetlosti bili su $0,66 \text{ J cm}^{-2}$, trajanje pulsa je 5 ms, a uzorak je izložen jednom bljesku. Izmjereni otpor nakon izlaganja IPL-u je iznosio $11 \pm 1,5 \Omega$. Materijal je potom zarezan te je podvrgnut IPL obradi nakon koje je izmjeren otpor od $26 \pm 2,3 \Omega$, a nakon trećeg ciklusa otpor je $158 \pm 3,5 \Omega$. Naposljetku je uzorak podvrgnut intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti pri $0,66 \text{ J cm}^{-2}$ uz trajanje pulsa od 5 ms, i dva bljeska i izmjeren je otpor od $7,561 \pm 7,8 \Omega$. Navedeni materijal pokazao je potencijal u primjeni kod samoiscjeljujućih elektroda [145].

Intenzivna pulsirajuća svjetlost se osim u sinteriranju nanočestica koristi i u procesu redukcije grafenova oksida, Slika 16. Klasične metode dobivanja reduciranog grafenova oksida iziskuju uporabu štetnih kemikalija ili su izuzetno dugotrajni uz visoku potrošnju energije. Y.-T. Hwang i suradnici koristili su kombinaciju ultraljubičaste, infracrvene i intenzivne pulsirajuće svjetlosti u procesu dobivanja reduciranog grafenova oksida. Optimalni uvjeti obrade koji dovode do najviše učinkovitosti su 60 s ultraljubičastog zračenja, 30 s infracrvenog zračenja pri $70,7 \text{ mW/cm}^2$ te 1 puls intenzivne pulsirajuće svjetlosti pri 20 J/cm^2 uz duljinu pulsa od 20 ms. Tako nastali grafen može se koristiti u izradi elektroda za superkondenzatore [146]. Isto tako IPL se može primijeniti u redukciji tinti na bazi grafenova oksida za primjenu u fleksibilnoj elektronici [147].



Slika 16. Proces fototermalne redukcije grafenova oksida pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti [148].

Zbog veće mogućnosti za ostvarivanjem boljeg kontakta s neravnim površinama razvoj fleksibilnih senzora je sve učestaliji. Tako su Wang i sur. predstavili senzor za određivanje mikrocistina-LR koji je vrlo raširen toksin proizveden od strane cijanobakterija. Na poliimidnu podlogu fleksografski su nanosene grafenske elektrode koje su anilirane intenzivnom pulsirajućom svjetlošću (jedan bljesak i $3,3 \text{ kW/cm}^2$). Potom se sprejanjem nanosi (3-aminopropil)trietoksisilan nakon čega slijedi toplinska obrada pri $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Osjetilno područje je omeđeno parafinskim voskom te je postupkom sprejanja nanoseno $125 \text{ }\mu\text{l}$ 5 % glutaraldehida. Na istu površinu nanosi se $100 \text{ }\mu\text{l}$ antitijela mikrocistina-LR. Kako bi se neutralizirale aldehidne skupine iz neizreagiranog glutaraldehida dodaje se etanolamin. Senzor se temelji na elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji. Granica detekcije mu je $1,2 \text{ ng/l}$, a linearno područje od $0,001 - 10 \text{ }\mu\text{g/l}$ [149].

Također, senzori igraju važnu ulogu u zaštiti okoliša te radne i životne sredine. Omogućavaju pravovremeno reagiranje na povišene koncentracije onečišćavala u okolišu te spriječiti havariju. *Inkjet* ispisani senzor za određivanje parakvata, dipiridilnog herbicida, razvili su Deroco i sur. Kao radna elektroda koristi se *inkjet* ispisano nanosrebro dispergirao u etilen glikolu. Pseudoreferentna elektroda je klorirana na način da se na *inkjet* ispisanu nanosrebrnu elektrodu deponira kapljica natrijeva hipoklorita u trajanju od 30 s. Cijeli troelektrodni sustav je *inkjet* ispisan na fotografskom papiru. Odziv je temeljen na pravokutnovalnoj voltametriji, a linearno područje senzora je od 3 do $100 \text{ }\mu\text{M}$, a donja granica detekcije je $0,80 \text{ }\mu\text{M}$. Uz to senzor

je pokazao visoku razinu ponovljivosti uz relativnu standardnu devijaciju od 7,1 % pri koncentraciji od 70 μM , odnosno 4,1 % pri koncentraciji od 10 μM [150].

Intenzivna pulsirajuća svjetlost može znatno utjecati na površinu tretiranog materijala. Tako su Ren i suradnici predstavili nanoporoznu polikarbonsku membranu [151]. Uporabom nanočestica srebra kao šablone i intenzivne pulsirajuće svjetlosti kao fototermalnog izvora nastaju pore dimenzija od 10 do 270 nm na polikarbonatnoj podlozi. Suspenzija nanosrebra nanosena je na rotirajuću polikarbonatnu podlogu (eng. *spin coating*) debljine 75 nm. Svjetlosni bljesak u trajanju od 2 ms pri naponu od 2300 V te energiji od 962,07 J dovodi do lokalnog zagrijavanja nanosrebra pri čemu se razvija temperatura od 1132 K što uzrokuje taljenje i dekompoziciju polikarbonata u dodiru s nanočesticom srebra. Tako nastala membrana montirana je u protočnu ćeliju između dviju Ag/AgCl elektroda kako bi se omogućilo odvijanje elektroforeze i pratila vrijednost struje. Naime, budući da albumin goveđeg seruma (eng. *bovine serum albumin*, BSA) posjeduje izoelektričnu točku pri $\text{pH} = 5,5$. On u otopini pH vrijednosti 8 kao i denaturirani BSA bivaju negativno nabijeni što inducira ulazak više pozitivnog naboja u nanopore, a to za rezultat ima povećanje struje elektroforeze. Stoga se ovakvi sustavi potencijalno mogu koristiti u mikrofluidičkim nosivim uređajima.

Osim povećanja električne vodljivosti IPL može utjecati i na poboljšanje adhezije dvaju materijala. Rezvani i sur. razvili su fleksibilne transparentne kompozitne elektrode na bazi srebrnih nanožica/poli(3,4-etilenedioksitiofena) : poly(stiren sulfonata) (PEDOT:PSS) [152]. IPL obrada provedena je Xenon S-2300 sustavom pri različitim gustoćama energije ($6,6 - 20,4 \text{ J/cm}^2$) i naponima od 1750 V do 3000 V. Također ispitan je utjecaj koncentracije srebrnih nanožica na konačnu vodljivost kompozita. Čisti PEDOT:PSS, nakon tretmana IPL-om imali su površinski otpor od $21,2 \text{ } \Omega/\text{sq}$, što je 424 puta manje od uzoraka koji nisu izloženi IPL tretmanu. Duplo bolja vodljivost kompozita PEDOT:PSS sa srebrnim nanožicama postignuta je nakon IPL obrade ukoliko rezultat uspoređujemo s neobrađenim uzorcima.

Hlapljivi organski spojevi (eng. *volatile organic compounds*, VOC) izazivaju onečišćenje okoliša i radne sredine te je potrebno razviti jednostavne i jeftine sustave za praćenje njihove koncentracije. Wong i sur. razvili su hibrid titanijeva dioksida-kositrova(IV) oksida / višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica / poli(vinil-butirala) ($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{/MWCNT/PVB}$) u svrhu praćenja koncentracije VOC-a [153]. Intenzivna pulsirajuća svjetlost je korištena u transformaciji TiO_2 iz kristalne strukture anatasa u kristalnu strukturu rutila. Za konverziju su nađeni optimalni uvjeti od 50 bljeskova pri snazi od 4 kW pri trajanju pulsa od $\sim 6 \text{ ms}$. TiO_2 -

SnO₂/MWCNT prah je dispergirani u 2-propanolu te nakon homogeniziranja je dodana 10 %-tna otopina poli(vinil-butirala) u izopropanolu. Nakon nanošenja kompozita na rotirajuću podlogu (eng. *spin coating*) i sušenja na 85 °C primjenjena je intenzivna pulsirajuća svjetlost pri 4 kW uz 1 bljesak. Detekcija VOC-a se temelji na elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji. Primjena IPL-a dovodi do 43 puta višeg signala u usporedbi s nanokompozitom prije primjene IPL-a.

Amonijak je otrovan plin i vrlo često se nalazi u rashladnim sredstvima, gnojivima i nekim sredstvima za čišćenje. Stoga su Wong i sur. predstavili senzor temeljen na promjeni rezonantne frekvencije i otpora gibanja (eng. *motional resistance*) u ovisnosti o koncentraciji amonijaka [154]. Nanokompozit titanijeva dioksida-kositrova(IV) oksida/višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (TiO₂-SnO₂/MWCNT) dopiran bakar-1,3,5-benzen-tri-karboksilat (Cu-BTC) nanosen je na kvarc kristalnu mikrovagu. Intenzivna pulsirajuća svjetlost se, kao i u prethodnom slučaju koristi u transformaciji TiO₂ iz kristalne strukture anatasa u rutil. Također, nakon nanošenja tankog sloja bakra postupkom raspršivanja (eng. *sputter coating*) na aktivno područje kvarcnog kristala te oksidacije u Cu(OH)₂ nanožice. Funkcionalizacija se provodi nakapavanjem 200 µl kapljevine za funkcionalizaciju, te se vrši obrada IPL-om pri 4 kW, 15 pulseva u trajanju od otprilike 6 ms, uz vrijeme između pulseva od 15 s. IPL se primjenjuje kako bi se Cu(OH)₂ nanožice konvertirale u TiO₂-SnO₂/MWCNT na Cu-BTC-u.

2.10. Elektrokemijska detekcija azitromicina

Antibiotici zauzimaju važnu ulogu u očuvanju javnog zdravstva [155]. Međutim, pretjerana upotreba antibiotika dovodi do stvaranja rezistivnih bakterija. Stoga je potrebno uvesti protokole za praćenje koncentracije antibiotika u tlu, vodama te hrani [156, 157]. Azitromicin je antibiotik širokog spektra djelovanja, Slika 17. Koristi se u liječenju bakterijskih infekcija kože, tkiva, respiratornog i genitourinarnog sustava [158]. Zbog elektrokemijske aktivnosti moguće je pratiti njegovu koncentraciju pomoću elektrokemijskih senzora. Naime, u prvom koraku elektrokemijske oksidacije nastaje aminijev radikal kation otpuštanjem jednog elektrona iz dušikovog atoma. Nastali spoj je izuzetno reaktivan te s vodikom iz otapala tvori protonirani oblik azitromicina koji inhibira daljnju oksidaciju azitromicina. Međutim, paralelno uz reakciju protoniranja odvija se i reakcija demetilacije azitromicina što ga čini idealnim kao analit za

Zhang i suradnici su modificirali elektrodu od staklastog ugljika smjesom grafenova oksida i višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (GO-MWCNT). Koristeći voltametriju s linearnom promjenom potencijala u 0,05 M NaHCO₃ kao pomoćnom elektrolitu. Detektirano linearno područje je 0,1 – 10 μM, a dok je donja granica detekcije 0,07 μM [185].

[illegible]

40

3. MATERIJALI, METODE PRIPREME I KARAKTERIZACIJA

3.1. Materijali

Popis kemikalija i njihovih proizvođača dan je u Tablica 1.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija i njihovih proizvođača.

Kemikalije	Proizvođač
nanosrebrna tinta Dycotec	Dycotec Materials Ltd. (Ujedinjeno Kraljevstvo)
razrijeđivač nanosrebrne Dycotec tinte	Dycotec Materials Ltd. (Ujedinjeno Kraljevstvo)
nanosrebrna tinta Novacentrix JS-B25HV	NovaCentrix (Texas, SAD)
grafenska tinta Sigma Aldrich	Sigma Aldrich, Co. (SAD)
poli(vinil-butiral)	Sigma Aldrich, Co. (Missouri, SAD)
etanol 99,9 %	GRAM-MOL d.o.o. (Hrvatska)
Cikloheksanon 99,9 %	VWR International S.A.S. (Francuska)
2-propanol 99,9 %	J.T. Baker Chemical Co. (New Jersey, SAD)
1,2-propandiol monometileter acetat 99 %, stabiliziran s 50 ppm butiliranom hidroksitoluenom	Thermo Fisher Scientific Inc. (Massachusetts, SAD)
srebrov nitrat	ALKALOID AD (Skopje, Sjeverna Makedonija)
natrijev klorid	GRAM-MOL d.o.o. (Hrvatska)
grafenov oksid, 2 mg/ml suspenzija	Sigma Aldrich, Co. (Missouri, SAD)
natrijev hidroksid	GRAM-MOL d.o.o. (Hrvatska)
klorovodična kiselina	GRAM-MOL d.o.o. (Hrvatska)
borna kiselina	GRAM-MOL d.o.o. (Hrvatska)
poliimidna folija, 75 µm	E.I. du Pont de Nemours & Company (Wilmington, Delaware, SAD)
azitromicin	Pliva Hrvatska d.o.o. (Hrvatska)

Popis korištenih uređaja i laboratorijske oprema naveden je u Tablica 2.

Tablica 2. Popis uređaja i njihovih proizvođača.

Uređaji	Proizvođač
A4 Flatbed industrial pisač	Gateway (Kina)
programska podrška za inkjet pisač	PartnerRIP White ver 9.0
IPL generator	XENON X-1100 (Wilmington, Massachusetts, SAD)
Fujifilm Dimatix	Fujifilm Dimatix Inc (California, SAD)
laboratorijska peć	Nabertherm GmbH. (Njemačka)
pretražni elektronski mikroskop (SEM), VEGA 3	TESCAN (Češka)
infracrveni spektroskop s Fourierovom transformacijom (FTIR)	Shimadzu Cortporation (Japan)
potencijostat PalmSens4	PalmSens BV (Nizozemska)
UV/Vis spektrofotometar UV-1280	Shimadzu Cortporation (Japan)
ultrazvučna kupelj	Sonorex (Bandelin Electronic, Berlin, Njemačka)
goniometar, OCA	DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt, Njemačka)
analitička vaga	Sartorius Croatia - Libra Elektronik d.o.o. (Hrvatska)
sonda za mjerenje otpora u četiri točke	Ossila Ltd. (Ujedinjeno Kraljevstvo)
grijača ploča MR 3001	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG (Njemačka)
peć za žarenja	Nabertherm GmbH (Lilienthal, Germany)
programska podrška Design –Expert	Stat-Ease, Inc. (Minnesota, SAD)
programska podrška CorelDRAW X8	Corel Corporation (Ottawa, Kanada)
sitoispisana ugljikova elektroda, ED-S1PE-C21	MicruX Technologies (Španjolska)
pH metar Iskra MA 5740	ISKRA d.o.o. (Ljubljana, Slovenija)
protočna pumpa s integriranom špricom	KD Scientific (Holliston, Massachusetts)

3.2. Fototermalna redukcija grafenova oksida

Fototermalna redukcija grafenova oksida provedena je pomoću sustava za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti (Xenon X-1100, Massachusetts, SAD). Da bi se utvrdilo koji kapljeviti sustav omogućava dobivanje stabilne suspenzije reduciranog grafenova oksida ispitivanje je provedeno koristeći sljedeća disperzna sredstva: deioniziranu vodu, etanol, pufer pH vrijednosti 10 i otopinu poli(vinil-butirala) u etanolu.

Vodena suspenzija grafenova oksida

Suspenzija grafenova oksida u vodi je pripravljena na način da se 25 µl grafenova oksida početne koncentracije 2 mg/ml (Sigma Aldrich, Co.,SAD) doda u tikvicu od 5 ml te se do oznake napuni deioniziranom vodom. Nakon miješanja suspenzija se dodaje u kvarcnu kivetu (4 ml) u kojoj se provodi redukcija pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti, Tablica 3.

Suspenzija grafenova oksida u etanolu

Suspenzija grafenova oksida u etanolu je pripravljena tako da se 25 µl grafenova oksida početne koncentracije 2 mg/ml (Sigma Aldrich, Co.,SAD) doda u tikvicu od 5 ml te se do oznake napuni etanolom. Suspenzija se, nakon miješanja, dodaje u kvarcnu kivetu (4 ml) u kojoj se provodi redukcija pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti, Tablica 3.

Suspenzija grafenova oksida u puferu pH= 10

Pufer pH vrijednosti 10 pripremljen je prema formuli:

$$20 \text{ ml A} + X \text{ ml B} + (80-X) \text{ ml H}_2\text{O}.$$

Pri čemu A predstavlja standardni pufer pripremljen tako da se 100 ml citratne kiseline koncentracije 0,33 M, 100 ml fosfatne kiseline koncentracije 0,33 M, 3,54 g borne kiseline i 343 ml natrijeva hidroksida koncentracije 1 M dodaje u tikvicu od 1000 ml te do oznake nadopuni deioniziranom vodom. Dok B predstavlja 0,1 M klorovodičnu kiselinu, a X ovisi o potrebnoj vrijednosti pH. Za pH vrijednost 10 X iznosi 16,5 ml. Uvrštavanjem te vrijednosti dobije se konačni izraz: 20 ml A + 16,5 ml B + 63,5 ml H₂O. Korištenjem pH metra Iskra MA 5740 (ISKRA d.o.o., Ljubljana, Slovenija) izmjerena je točna pH vrijednost od 10,03.

Suspenzija grafenova oksida u puferu pH vrijednosti 10 pripravljena tako da se 25 µl grafenova oksida početne koncentracije 2 mg/ml (Sigma Aldrich, Co., SAD) doda u tikvicu od 5 ml te se do oznake napuni puferom kako bi se dobila koncentracija od 0,01 mg/ml. Suspenzija se potom dodaje u kvarcnu kivetu (4 ml) u kojoj se provodi redukcija pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti prema uvjetima navedenima u Tablica 3.

Suspenzija grafenova oksida u otopini poli(vinil-butirala)

Suspenzija je pripravljena dispergiranjem 25 µl grafenova oksida (2 mg/ml, Sigma Aldrich, Co., SAD) u otopini 0,01 mg/ml poli(vinil-butirala) u etanolu ukupnog volumena 5 ml. Nakon dispergiranja provedena je redukcija intenzivnom pulsirajućom svjetlošću u kiveti volumena 4 ml, Tablica 3.

Tablica 3. Uvjeti redukcije suspenzija grafenova oksida pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Broj pulseva	Napon	Energija	Broj pulseva	Napon	Energija	Broj pulseva	Napon	Energija
5 pulseva	2000V	800J	10 pulseva	2000V	800J	20 pulseva	2000V	800J
	2500V	1100J		2500V	1100J		2500V	1100J
		1700J			1700J			1700J
		1400J			1400J		3000V	1400J
	3000V	2000J		3000V	2000J			2000J
		2400J			2400J			2400J

Nakon fototermalne redukcije snimljeni su UV/Vis apsorpcijski spektri koristeći spektrofotometar UV-1280 (Shimadzu Corporation, Japan) u rasponu valnih duljina od 200 nm do 300 nm.

3.3. Fototermalna redukcija srebrova klorida

Kao i u slučaju redukcije grafenova oksida postupak je proveden sustavom za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti (Xenon X-1100, Massachusetts, SAD). U prvom koraku pripremljena je otopina poli(vinil-butirala) tako da se 791 mg poli(vinil-butirala) otopi u 10 ml etanola. Homogenizacija je trajala 45 minuta u ultrazvučnoj kupelji Sonorex (Bandelin Electronic, Berlin, Njemačka). U drugom koraku se 250 mg natrijeva klorida i 250 mg srebrova nitrata homogenizira u 10 %-tnoj otopini poli(vinil-butirala), također u ultrazvučnoj kupelji na 45 minuta, uz uvjet da bočica u kojoj se nalazi smjesa bude zaštićena od sunčevog zračenja.

Obrada intenzivnom pulsirajućom svjetlošću je vršena pri naponu od 2500 V i energijama 800 J i 1400 J te naponu od 3000 V i energijama od 1800 J te 2400 J (Tablica 4) u petrijevoj zdjelici na udaljenosti od 3 cm od izvora zračenja.

Nastanak klastera srebro-srebrov klorid praćeno je UV-Vis spetktrofotometrom Shimadzu UV-1280 (Shimadzu Cortporation, Japan). UV-Vis apsorpcijski spektri su snimljeni na uzorku koji nije tretiran IPL-om te nakon svakog tretiranja u rasponu valnih duljinja od 300 nm do 800 nm. Smjesa za analizu je pripremljena tako da se 10 μ l AgCl smjese razrijedi u 4 ml etanola i doda u kvarcnu kivetu.

Tablica 4. Uvjeti redukcije srebrova klorida intenzivnom pulsirajućom svjetlošću.

Napon / V	Energija / J
2500	800
	1400
3000	1800
	2400

3.4. Optimiranje parametara *inkjet* ispisa tinti baziranih na nanomaterijalima

Proces *inkjet* ispisa proveden je pomoću A4 Flatbed industrial pisaća s Epson L800 glavom sa šest neovisnih kanala od po 160 mlaznica, Slika 18. Proces ispisa kontroliran je pomoću programske podrške PartnerRIP White ver 9.0. Kako bi se optimirali parametri ispisa, pomoću CorelDRAW X8 programske podrške generirani su testni primjerci kvadrata dimenzija 10 mm x 10 mm. Pisać omogućava promjenu rezolucije te veličinu kapljica kako bi se ostvario homogen ispis materijala, Tablica 5, Tablica 6.

Tablica 5. Prikaz kombinacije rezolucija tijekom ispisa.

Rezolucija
720 x 720 DPI
720 x 1440 DPI
1440 x 1440 DPI
1440 x 5760 DPI
5760 x 5760 DPI

Tablica 6. Prikaz kombinacija veličine kapljice tijekom ispisa.

Veličina kapljice
mala
mala + srednja
srednja
srednja + velika
velika

Povećanjem rezolucije ispisa usporava se proces tiskanja. Stoga je potrebno odrediti onu rezoluciju koja daje homogen ispis uz zadovoljavajuću brzinu. Ovisno o reološkim svojstvima tinte te energiji površine podloge na koju se vrši ispis odabrat će se najpogodnija opcija veličine kapljice tijekom ispisa.



Slika 18. Fotografija inkjet printera korištenog za ispis uzoraka.

Ispis Novacentrix nanosrebrne tinte

Komercijalna Novacentrix (JS-B25HV) nanosrebrna tinta je homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji Sonorex (Bandelin Electronic, Berlin, Njemačka) uz dodatak leda u trajanju od 30 min. 6 ml tinte je špricom uvučeno u spremnik tinte te spojena na kanal koji je odgovarao plavoj boji u programskoj podršci PartnerRIP White ver 9.0. Ispisivani su kvadrati dimenzija 10 mm x 10 mm na poliimidnu podlogu (Kapton, E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, SAD) u 3, 4 i 5 slojeva. Isprobane su različite kombinacije rezolucija i veličine kapljice. Vizualnom kontrolom pregledane su pokrivenost ispisa, homogenost i dimenzije uzoraka.

Ispis Dycotec nanosrebrne tinte

Komercijalna Dycotec nanosrebrna tinta (DM-SIJ-3201-DT) razrijeđena je Dycotec razrijeđivačem u omjeru 1:1 te homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji Sonorex (Bandelin Electronic, Berlin, Germany) 30 min. Otprilike 6 ml tinte je uvučeno u spremnik za tintu te su ispisani kvadrati dimenzija 10 mm x 10 mm u 1, 2, 3 i 4 sloja na poliimidnu podlogu (E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, SAD). Da bi se dobila zadovoljavajuća homogenost ispisa optimirana je rezolucija i veličina kapljice.

Ispis amfifilne nanosrebrne tinte

Ivanišević i sur. razvili su tintu temeljenu na amfifilnim nanočesticama srebra [161]. Sinteza nanočestica srebra vršena je u dva koraka. Prvo su pripremljene nanočestice srebra stabilizirane poli(akrilnom kiselinom) nakon čega je uslijedila reakcija amidacije 3-morfolinopropilaminom što u konačnici povećava lipofilnost nastalih nanočestica. Dobiveni nanoprah dispergirani je u smjesi otapala voda, etanol, etilen glikol (0,45 : 0,45 : 0,1 vol. omjera). Homogenizacija suspenzije je vršena pomoću ultrazvučne kupelji Sonorex (Bandelin Electronic, Berlin, Njemačka) uz dodatak leda i u trajanju od 30 min te ultrazvučne sonde MS-72 (Sonoplus 2000.2 Bandelin Electronic, Berlin, Njemačka) u ledenoj kupelji u trajanju od 5 min.

Sam proces ispisa vrši se tako da se minimalno 6 ml prethodno homogenizirane tinte špricom uvuče u spremnik za tintu te se spoji s glavom printera (Epson L800) kanal je odgovarao crnoj boji u programskoj podršci PartnerRIP White ver 9.0. Tijekom ispisa isprobane su različite kombinacije rezolucija i veličine kapljice, a kao podloga korišten je poliimidni film, poli(etilen-tereftalatna) podloga te 3D poli(vinil-butiralna) podloga s različitim brojem ispisanih slojeva od 3 do 5. Manji broj slojeva nije osigurao zadovoljavajuću pokrivenost površine. Kvaliteta

ispisa vršena je vizualnom kontrolom koja podrazumijeva odgovarajuću homogenost nanese tinte te iste dimenzije koje su generirane u programskoj podršci CorelDRAW X8.

Ispis Sigma Aldrich grafenske tinte

Komercijalna grafenska tinta (Sigma Aldrich, Co.) ispisana je u jednom sloju na poliimidnu podlogu (E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, SAD). Prije toga provedena je homogenizacija u ultrazvučnoj kupelji Sonorex (Bandelin Electronic, Njemačka). U špricu od 1 ml uvučena je ista količina Sigma Aldrich grafenske tinte s cilindričnim, gumenim nastavkom unutarnjeg promjera 3 mm te spojena direktno na glavu printera. Kanal kojim je vršen ispis odgovarao je žutoj boji u programskoj podršci PartnerRIP White ver 9.0. Kvaliteta prekrivenosti površine vršena je vizualnom kontrolom nakon svake kombinacije rezolucije i veličine kapljice.

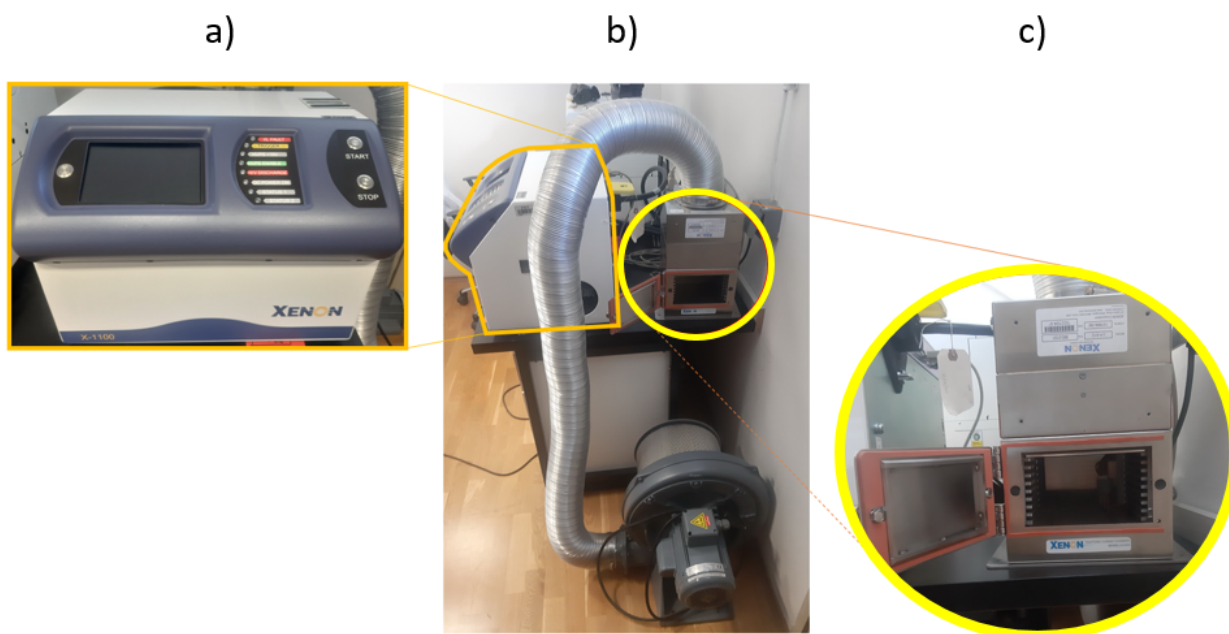
3.5. Optimiranje parametara IPL obrade *inkjet* ispisanih tinti baziranih na nanomaterijalima

Nakon *inkjet* ispisa tinte na podlogu provedena je optimizacija obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću pomoću generatora Xenon X-1100 (Wilmington, Massachusetts, SAD), (Slika 19). Xenon lampa emitira elektromagnetsko zračenje od 190 do 1100 nm. Intenzitet emitirane svjetlosti moguće je mijenjati prilagođavanjem energije i broja pulseva. Cilj optimizacije je dobiti sloj *inkjet* ispisanog materijala najmanjeg električnog otpora. Dizajn eksperimenata, statistička analiza i optimiranje je provedeno pomoću programske podrške za analizu podataka Design-Expert (Stat-Ease Inc. Minnesota, SAD). Tijekom procesa optimizacije napon koji se dostavljao pločama kondenzatora držao se konstantnim i on je iznosio 2500 V. Raspon energije pulsa, koji je jedna od ulaznih veličina za dizajniranje eksperimenata određivan je preliminarnim ispitivanjima prema Tablica 7. U procesu preliminarnih ispitivanja obrađivani su uzorci ispisani u tri sloja i podvrgnuti su samo jednom bljesku.

Tablica 7. Prikaz vrijednosti energija korištenih pri preliminarnim ispitivanjima za svaki uzorak.

Tinta	Podloga	Energija (J)
amfifilna nanosrebrna tinta	PI	300; 500; 600; 900; 1200; 1400; 1600; 1800; 2100; 2400; 2500
	PET	100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800; 900; 1000; 1100
	3D PVB	100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800
Novacentrix nanosrebrna tinta	PI	400; 500; 600; 700; 800; 900; 1000; 1100; 1200; 1300; 1400
Dycotec nanosrebrna tinta	PI	100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800
Sigma Aldrich grafenska tinta	PI	100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800; 900

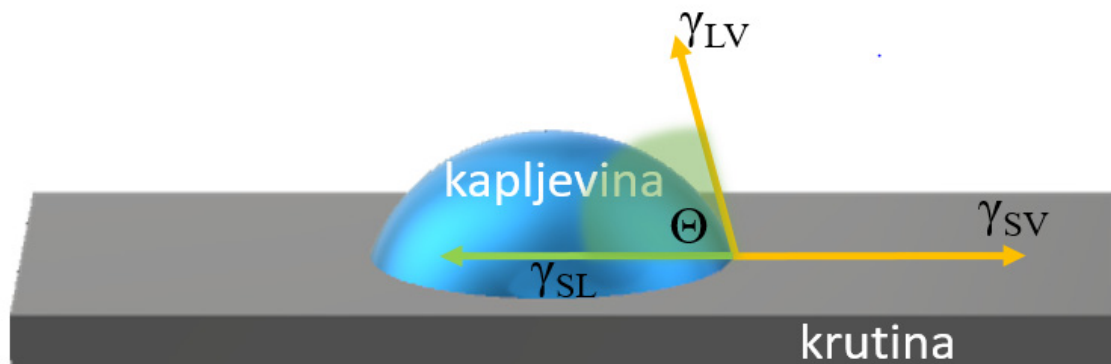
Nakon što je utvrđen raspon energija za svaku pojedinu kombinaciju tinte i podloge provedeno je optimiranje kako bi se pronašli oni uvjeti energije, broja pulseva i broja slojeva koji rezultiraju minimalnim električnim otporom, uz uvjet da sloj tinte ostane neoštećen. U Design-Expert, osim raspona energije kao prvog parametra optimizacije, unesena je vrijednost broja pulseva koji je druga ulazna veličina, a iznosio je 1 - 3 za sve tinte. Dok je broj slojeva bio 3 - 5 za sve nanosrebrne tinte osim za Dycotec tintu, za koju je iznosio 1, 3 i 4. Broj slojeva za Sigma Aldrich grafensku tintu nije optimiran zbog zadovoljavajuće vodljivosti nakon ispisa samo jednog sloja. Tijekom obrade uzorci su se držali na najmanjoj udaljenosti od lampe, a iznosila je 3 cm. Kao rezultat optimizacije mjeren je površinski otpor pomoću sonde za mjerenje otpora u četiri točke (Ossila Ltd. Ujedinjeno Kraljevstvo). Kontakti sonde pozicionirani su uz sve četiri stranice ispisanih kvadrata te obje dijagonale, a kao srednja vrijednost računata je aritmetička sredina svih šest mjerenja. Za dizajniranje eksperimenata korištena je metoda odzivnih površina (eng. *Response surface methodology*, RSM) te Box-Behnken plan za sve tinte osim za Sigma Aldrich grafensku tintu za koju je korišten plan trirazinskih faktorijskih (eng. *three level factorial*).



Slika 19. Sustav za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti: a) kontrolna jedinica, b) sustav za hlađenje, c) komora za uzorke.

3.6. Ispitivanje utjecaja IPL obrade na površinska svojstva nanomaterijala

Kapljica kapljevine položena na krutinu, ovisno o afinitetu prema toj površini može u potpunosti prekriti tu površinu ili tvoriti kuglu. Ako se iz točke granice faza krutina – kapljevina – zrak povuče tangenta ona zajedno s međupovršinom krutina – kapljevina zatvara kut koji se naziva kontaktni kut (θ), Slika 20. U ravnotežnom stanju zbroj svih energija na graničnim površinama (γ_{sl} , γ_{lv} , γ_{vs}) biti će jednak 0.



Slika 20. Prikaz kapljice na čvrstoj površini [162].

Ukoliko je kontaktni kut, θ manji od 90° tada kapljevina dobro vlaži podlogu, odnosno ima visok afinitet prema njoj, a kut veći od 90° upućuje na slab afinitet kapljevine prema podlozi. Jednadžba koja daje ovisnost ravnotežnog kontaktnog kuta i komponenta površinskih napetosti naziva se Youngova jednadžba.

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (9)$$

Prema tome, termodinamički rad adhezije možemo definirati izrazom:

$$W_a = \gamma_{lv}(1 - \cos \theta) \quad (10)$$

Temelj za razvitak teorije kontaktnog kuta je pretpostavka da je površina krutine idealna, kemijski inertna, savršeno glatka i homogena. Ipak, u realnim sustavima, površine su heterogene i hrapave. Kontaktni kut idealne, glatke površine neće biti jednak kontaktnom kutu hrapave površine istog materijala. Hrapavost površine pozitivno će utjecati na povećanje kontaktnog kuta.

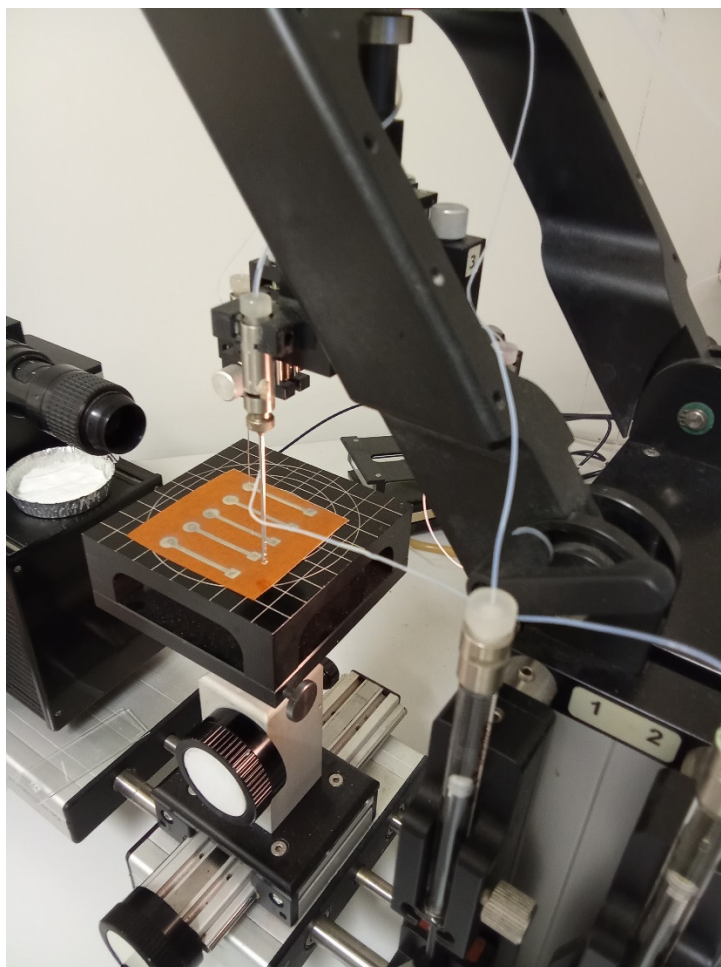
Realne površine su uglavnom heterogene i sadrže određene nečistoće stoga je za određivanje slobodne energije površine potrebno uključiti određene aproksimacije. Modeli za procjenu energije površine temeljeni su na pretpostavci da se ukupna slobodna energija površine

određene faze sastoji od polarne i disperzijske komponente što matematički možemo prikazati izrazom:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (11)$$

Disperzijska i polarna komponenta ukupne energije ukazuje na kemijski karakter površine. Na postojanje vodikovih veza, odnosno polarnih interakcija upućuje polarna komponenta. Disperzijska komponenta ukazuje na postojanje Van der Waalsovih veza. Za provođenje eksperimenta korišten je Dataphysics OCA 20 goniometar.

Kako bi se ispitaio utjecaj metode obrade na površinska svojstva materijala te posljedično adheziju između podloge (poliimida) i grafenske tinte (Sigma Aldrich) određivan je kontaktni kut, prvo na čistom poliimidu koji je korišten kao podloga za *inkjet* ispis. U sljedećem slučaju mjereno je kontaktni kut *inkjet* ispisane i toplinski obrađene grafenske tinte. U posljednjem slučaju *inkjet* ispisani grafen obrađen je intenzivnom pulsirajućom svjetlošću pri 539 J, 2500 V i tri bljeska podvrgnut je mjerenju kontaktnog kuta. Proces mjerenja je vršen pomoću goniometra Dataphysics, OCA (eng. *contact angle system*), Slika 21. U svrhu određivanja energije površine *inkjet* ispisanog grafena mjereno je kontaktni kut između krute faze i dviju različitih kapljevina (voda i dijodometan) volumena 1 μl . Young-Laplaceova metoda izračuna je korištena za određivanje kontaktnog kuta za oba sustava. Za izračun srednje vrijednosti izvršeno je 5 uzastopnih mjerenja za svaku kapljevinu.



Slika 21. Prikaz mjerenja kontaktnog kuta goniometrom Dataphysics OCA 20.

Owens-Wendtov model

Molekula kapljevine koja se nalazi na granici faza krutina-kapljevina biti će pod utjecajem kohezijskih sila ud strane molekula u masi kapljevine i adhezijskih sila od strane molekula na površini krutine. Owens i Wendt su, za razliku od Fowkesa, smatrali da osim Londonovih disperzijskih sila i polarne sile također doprinose zadržavanju molekule kapljevine na površini krutine te su predložili sljedeći izraz:

$$\Delta E_L = \gamma_{LV} - \sqrt{(\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d)} - \sqrt{(\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p)} \quad (12)$$

Za molekulu krutine na granici faza krutina-kapljevina vrijedi sljedeći izraz:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\sqrt{(\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d)} - \sqrt{(\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p)} \quad (13)$$

U konačnici dobijemo izraz:

$$\gamma_{SL}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{(\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d)} - \sqrt{(\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p)} \quad (14)$$

Gornji izraz se sastoji od dvije nepoznate veličine γ_{SV}^d i γ_{SV}^p . Stoga se za mjerenje kontaktnog kuta koriste najmanje dvije kapljevine s poznatim vrijednostima γ_{LV}^d i γ_{LV}^p . Jedna kapljevina treba biti polarna (npr. voda), a druga nepolarna (npr. dijodometan) kako bi se mogao koristiti izraz:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (15)$$

Wuov model

Za razliku od Owensa i Wendta S. Wu i K. J. Brzozowski su predložili recipročnu ili harmonijsku sredinu za određivanje slobodne energije površine, smatrajući da pristup geometrijske sredine nije primjenjiv na polarno-polarno sustave [163]. U ovom slučaju, energija za stvaranje nove površine dana je izrazom:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \right] \quad (16)$$

Ukoliko uvrstimo izraz $\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ dobije se jednadžba:

$$\gamma_{SL}(1 + \cos \theta) = 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \right] \quad (17)$$

Adhezijski parametri na međupovršini između podloge (S) u ovom slučaju poliimida i ispisane grafenske tinte (L) su: red adhezije, energija međupovršine i koeficijent vlaženja.

RAD ADHEZIJE

Rad adhezije računa se prema izrazu:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (18)$$

Optimalna adhezija se ostvaruje ukoliko je rad adhezije maksimalan.

ENERGIJA MEĐUPOVRŠINE

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \left[\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right] \quad (19)$$

Za postizanje efektivne adhezije cilj je da energija međupovršine između polimida i *inkjet* ispisanog grafena ima vrijednost blizu 0.

KOEFICIJENT VLAŽENJA

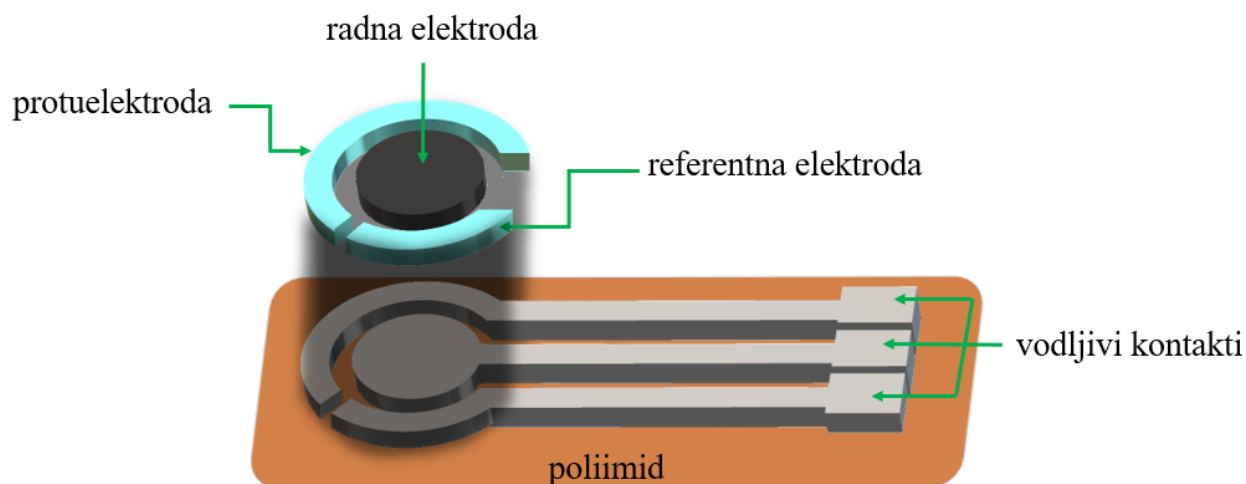
$$S_{SL} = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (20)$$

Za postizanje optimalne adhezije, koeficijent vlaženja bi trebao biti pozitivan (> 0).

3.7. Razvoj elektrokemijskog senzora za detekciju azitromicina

Na temelju prikupljenih podataka i optimizacije *inkjet* ispisa i IPL obrade različitih tinti proveden je ispis troelektrodnog sustava, Slika 22. Shema je izrađena koristeći programsku podršku CorelDRAW (Ottawa, Kanada). Proces *inkjet* ispisa je proveden pomoću PartnerRIP White ver 9.0 programske podrške i printera s Epson L800 glavom. U prvom koraku, proveden je ispis Sigma Aldrich grafenske tinte (90695) u jednom sloju, pri optimiranoj rezoluciji od 1440 x 1440 kapi po inchu te veličini kapljice „srednja+velika“. Ispis je proveden na polimidnoj foliji DuPont (SAD) dimenzija 304 x 200 x 0,05 mm te je nakon sušenja pri sobnoj temperaturi u trajanju od 60 minuta proveden ispis Dycotec nanosrebrne tinte na područje vodljivih kontakata i kvazireferentne elektrode pri rezoluciji 1440 x 1440 kapi po inchu i veličini kapljice „srednja+velika“. Prije procesa ispisa Dycotec nanosrebrna tinta razrijeđena je komercijalnim razrijeđivačem DM-SIJ-3201-DT (Dycotec Materials Ltd., Ujedinjeno Kraljevstvo) u omjeru 1:1. Obrada troelektrodnog sustava je provedena intenzivnom pulsirajućom svjetlošću Xenon X-1100 sustavom s Xenon lampom LH-912, pri optimalnim uvjetima koji su iznosili 539 J te 3 bljeska uz napon od 2500 V.

Nakon IPL obrade troelektrodnog sustava provedeno je kloriranje kvazireferentne elektrode 0,05 M željezovim(III) kloridom na način da se 5 μ l otopine nanese na područje kvazireferentne elektrode te obilno ispere deioniziranom vodom nakon 5 sekundi.



Slika 22. Shematski prikaz troelektrodnog sustava za detekciju azitromicina.

Morfološka i spektroskopska analiza troelektrodnog sustava za detekciju azitromicina

Struktura *inkjet* ispisanе elektrode je određena korištenjem pretražnog elektronskog mikroskopa VEGA 3 (TESCAN, Češka) pri uvećanju od otprilike 8500 puta te 48000 puta uz radnu udaljenost, WD od 4,8 mm. Uspoređena je struktura toplinski obrađenog uzorka *inkjet* ispisanog grafena te IPL obrađenog *inkjet* ispisanog grafena. Korištenjem infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom IRTracer-100 (Shimadzu, Japan) snimljeni su spektri u raponu od 4000 do 400 cm^{-1} . Analizirani su uzorci neobrađenog grafena, toplinski obrađenog grafena te IPL obrađenog grafena.

Elektrokemijska karakterizacija troelektrodnog sustava za detekciju azitromicina

Korištenjem potenciostata PalmSens4 (PalmSens BV, Nizozemska) provedene su elektrokemijska i analitička karakterizacija *inkjet* ispisanog i IPL obrađenog senzora za detekciju azitromicina. Kako bi se usporedila svojstva različitih metoda ispisa i vrsta obrade rezultati su uspoređeni s termalno obrađenim sensorom te sa sitotiskanom komercijalnom ugljikovom elektrodom ED-S1PE-C21 (MicruX Technologies, Španjolska). Elektrokemijska karakterizacija je provedena koristeći elektrokemijsku ćeliju kapaciteta 1 ml (Batch Cell PMMA) proizvođača MicruX Technologies (Španjolska). Konstanta brzine izmjene elektroda je procijenjena matematički iz snimljenih cikličkih voltamograma u vodenoj otopini 0,001 M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i 1 M KCl u rasponu brzina promjene potencijala od 10 mV/s do 250 mV/s te rasponu potencijala od -0,2 V do 0,8 V.

Analitička karakterizacija troelektrodnog sustava za detekciju azitromicina

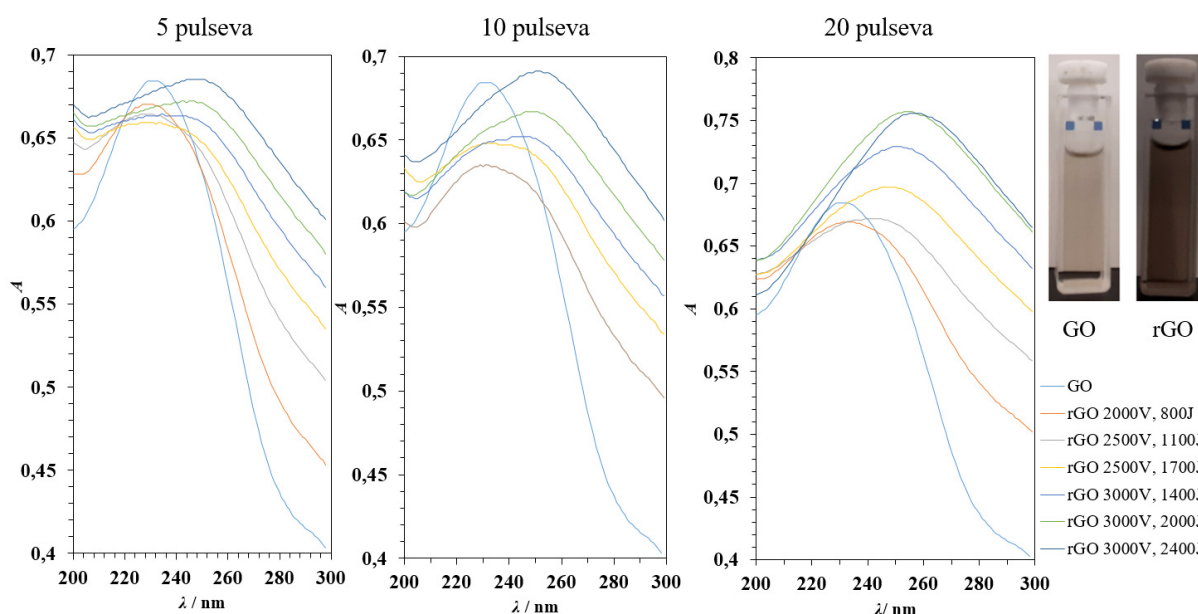
Metodom diferencijalne pulsne voltametrije PalmSens4 (PalmSens BV, Nizozemska) snimljeni su voltamogrami pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s pri čemu je $E_{\text{pulse}} = 0,2 \text{ V}$ i $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ s}$. Korištena je ćelija kapaciteta 1 ml (MicruX Technologies, Španjolska) dok je koncentracija azitromicina mijenjana u sljedećim intervalima 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 μM . Kao pomoćni elektrolit korištena je otopina 0,05 M natrijevog hidrogenkarbonata. Provedena je kalibracija komercijalnog sitoispisanog ugljikovog senzora ED-S1PE-C21 (MicruX Technologies, Španjolska), termalno obrađenog senzora te IPL obrađenog senzora.

Kontinuirano praćenje koncentracije azitromicina pomoću *inkjet* ispisanog i IPL obrađenog troelektrodnog sustava provedeno je u Micrux PMMA protočnoj ćeliji uz kontinuirani protok od 1 ml/min. Protok je osiguravala pumpa s integriranom špricom (KD Scientific, Holliston, Massachusetts) od 10 ml, a korištena metoda je kronoamperometrija pri 0,6 V. Kalibracija je vršena pri identičnim koncentracijama azitromicina, uz prisutnost 0,05 M natrijevog hidrogenkarbonata, kao i u šaržnim mjerenjima.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fototermalna redukcija grafenova oksida

Na proces fototermalne redukcije grafenova oksida osim intenzivne pulsirajuće svjetlosti znatan utjecaj ima i medij u kojem je grafenov oksid dispergirani. Iz tog razloga identičan postupak je proveden koristeći četiri različita otapala: vodu, etanol, pufer pH vrijednosti 10 i otopinu poli(vinil-butila) u etanolu. Kako bi se potvrdila redukcija grafenova oksida u disperznim sredstvima snimani su apsorpcijski spektri prije izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti te nakon izlaganja. Slika 23 prikazuje promjenu vrijednosti apsorbancije pri različitim brojevima pulseva tijekom procesa fototermalne redukcije.



Slika 23. Prikaz spektara suspenzije grafenova oksida u vodi nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

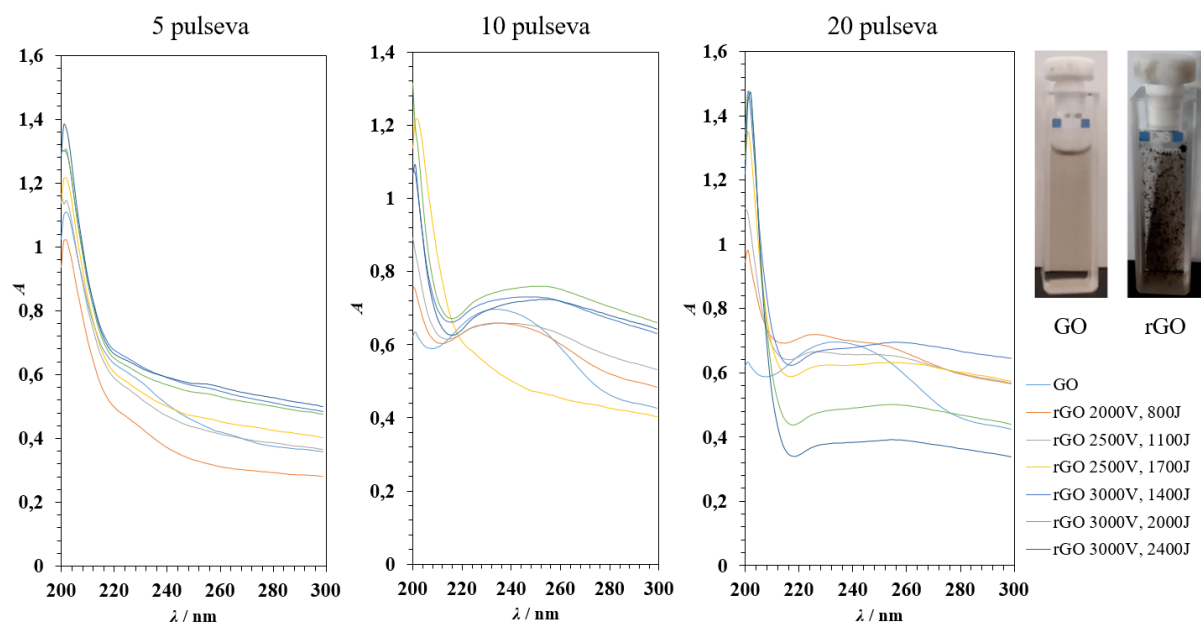
Promjena valne duljine maksimuma apsorbancije prema višim vrijednostima (eng. *redshift*) ukazuje na pojavu konjugirane dvostruke veze, odnosno potvrđuje redukciju grafenova oksida. Naime u procesu redukcije pucaju veze između sp^3 hibridiziranog ugljika i funkcionalnih skupina pri čemu nastaje sp^2 hibridizirani atom ugljika. Slobodni elektron u p orbitali tvori π vezu sa susjednim atomom ugljika stoga je razlika između energije najniže nepopunjene molekulske orbitale i najviše popunjene orbitale manja nego kada je ugljikov atom sp^3

hibridiziran [164, 165]. To znači da je za pobuđenje elektrona potrebna manja količina energije, a to se manifestira pomicanjem maksimuma apsorpcije prema višim valnim duljinama. Tu pojavu može se primijetiti i vizualnim promatranjem, naime konjugirani sustavi su uglavnom intenzivnije obojeni od nekonjugiranih. Analizom vrijednosti maksimuma apsorpcije i pripadajućih valnih duljina vidimo kako broj pulseva utječe na krajnji rezultat postupka (Tablica 8). Ukoliko usporedimo vrijednosti valnih duljina pri maksimalnoj apsorpciji nakon obrade IPL-om pri 3000 V i 2400 J nakon 5 bljeskova ona iznosi 248 nm dok je nakon 10 i 20 bljeskova ona znatno viša, odnosno iznosi 251 nm i 257 nm. Također, apsorpcijski spektri nakon obrade pri 3000 V i 2000 J te pri 3000 V i 2400 J i 20 bljeskova se gotovo poklapaju što sugerira postizanje maksimalne reduciranosti grafenova oksida u danom mediju pri uvjetima IPL-a od 3000 V i 2000 J.

Tablica 8. Vrijednosti valnih duljina pri maksimumu apsorpcije suspenzije grafenova oksida u vodi nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Uvjeti	broj bljeskova	λ / nm	A	broj bljeskova	λ / nm	A	broj bljeskova	λ / nm	A
GO	5	231	0,684	10	231	0,684	20	234	0,689
2000V, 800J		233	0,669		229	0,639		242	0,672
2500V, 1100J		229	0,664		232	0,635		248	0,697
2500V, 1700J		230	0,659		233	0,648		251	0,729
3000V, 1400J		235	0,664		244	0,652		255	0,716
3000V, 2000J		233	0,669		249	0,667		257	0,756
3000V, 2400J		248	0,685		251	0,691		257	0,757

U sljedećem slučaju je provedena fototermalna redukcija grafenova oksida dispergiranog u etanolu. Nakon postupka obrade pri 5 bljeskova i snimanja UV-Vis spektara vidimo kako se ne mogu detektirati karakteristični pikovi grafenova oksida pri valnoj duljini od 230 nm (Slika 24). Uzrok tome je nestabilnost sustava zbog nepolarosti etanola. Nanočestice grafenova oksida nakon kratkog vremena u etanolu počinju aglomerirati i taložiti te ne apsorbiraju elektromagnetsko zračenje u tom području.



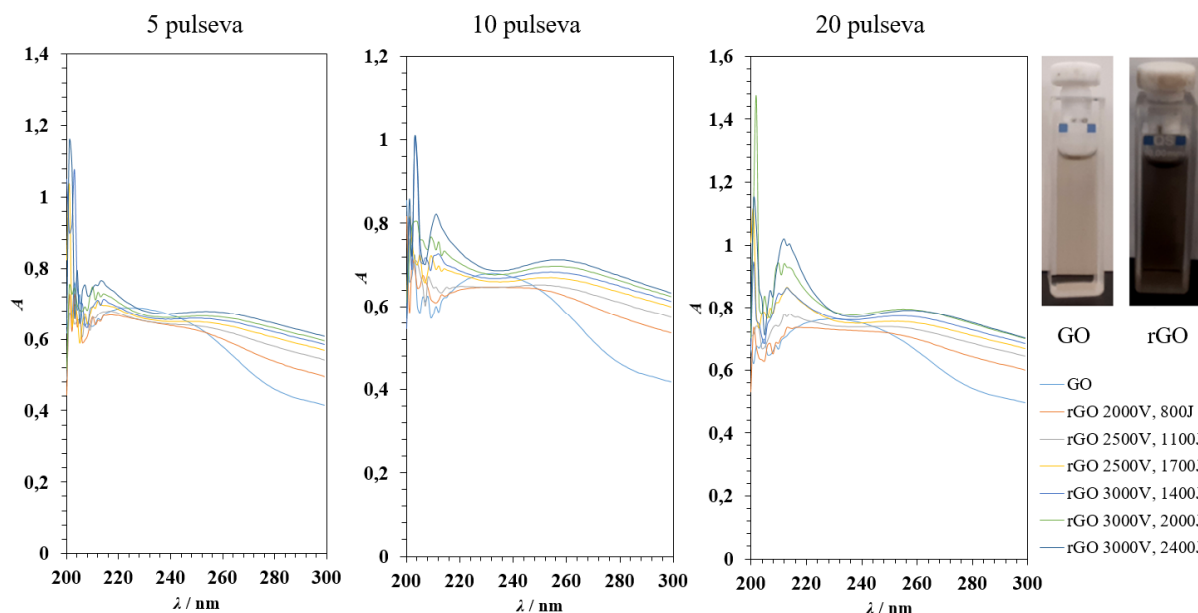
Slika 24. Prikaz spektara suspenzije grafenova oksida u etanolu nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Tablica 9 prikazuje maksimume apsorpcije i pripadajuće valne duljine za reducirani grafenov oksid nakon 5, 10 i 20 bljeskova. Pri niskim intenzitetima svjetlosti (5 bljeskova) nije moguće očitati vrijednosti maksimuma apsorpcije. Zbog izuzetno brze aglomeracije i nestabilnosti sustava možemo zaključiti da etanol nije najpogodniji medij za proces fototermalne redukcije grafenova oksida.

Tablica 9. Vrijednosti valnih duljina pri maksimumu apsorpcije suspenzije grafenova oksida u etanolu nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Uvjeti	broj bljeskova	λ / nm	A	broj bljeskova	λ / nm	A	broj bljeskova	λ / nm	A
GO	5	223	0,618	10	234	0,696	20	238	0,709
2000V, 800J		223	0,478		234	0,658		238	0,665
2500V, 1100J		223	0,568		237	0,659		232	0,625
2500V, 1700J		223	0,587		238	0,508		256	0,696
3000V, 1400J		223	0,661		240	0,729		255	0,502
3000V, 2000J		223	0,635		251	0,76		255	0,393
3000V, 2400J		223	0,651		254	0,724		226	0,719

Fototermalna redukcija grafenova oksida je, također, provedena i u alkalnom mediju ($\text{pH} = 10$). Slika 25 prikazuje promjenu apsorpcije tijekom procesa redukcije za 5, 10 i 20 bljeskova. Također, pri uvjetima energije od 2000 J i napona od 3000 V te pri 2400 J i 3000 V postižu se iste vrijednosti maksimuma apsorpcije što rezultira poklapanjem apsorpcijskih spektara. To potvrđuje postizanje maksimalne reduciranosti sustava u danom mediju.



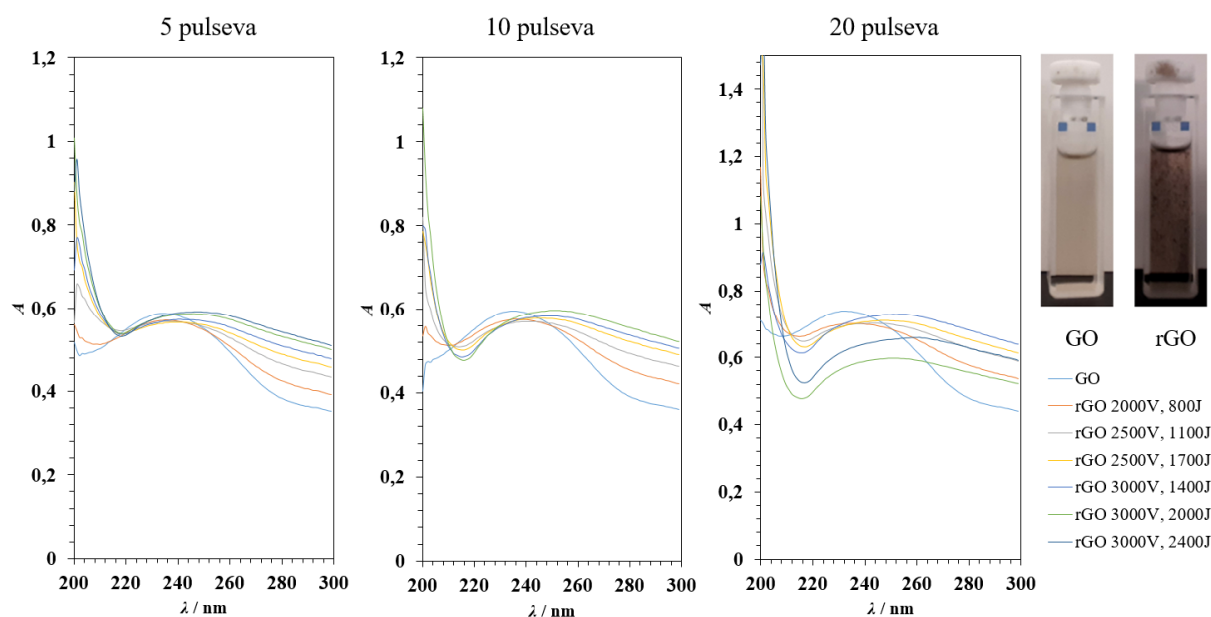
Slika 25. Prikaz spektara suspenzije grafenova oksida u puferu $\text{pH} = 10$ nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Grafenov oksid sadrži različite funkcionalne skupine, između ostalog i $-\text{COOH}$ grupu. U alkalnim uvjetima odvija se ionizacija karboksilne skupine koja djeluje kao elektrostatički stabilizator što sprječava aglomeraciju nastalog reduciranog grafenova oksida [166]. Tablica 10 prikazuje vrijednosti maksimuma apsorpcije pri različitim intenzitetima intenzivne pulsirajuće svjetlosti koja je definirana naponom, energijom i brojem bljeskova. Pri uvjetima od 3000 V, 2000 J i pri 3000 V te 2400 J za 20 bljeskova, vrijednosti valnih duljina su međusobno identične kao i vrijednosti apsorpcije što potvrđuje stabilnost sustava kao i postizanje maksimalne reduciranosti grafenova oksida.

Tablica 10. Vrijednosti valnih duljina pri maksimumu apsorbancije suspenzije grafenova oksida u puferu pH = 10 nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Uvjeti	broj bljeskova	λ / nm	A	broj bljeskova	λ / nm	A	broj bljeskova	λ / nm	A
GO	5	224	0,689	10	232	0,680	20	230	0,764
2000V, 800J		217	0,669		233	0,646		231	0,729
2500V, 1100J		217	0,680		250	0,652		247	0,739
2500V, 1700J		245	0,649		254	0,670		252	0,754
3000V, 1400J		250	0,659		254	0,684		254	0,774
3000V, 2000J		252	0,666		256	0,697		257	0,794
3000V, 2400J		254	0,679		257	0,712		257	0,792

Prethodno provedena redukcija grafenova oksida u etanolu pokazala se neuspješnom zbog nestabilnosti nanočestica u nepolarnom disperznom sredstvu. Stoga je u etanol, u svrhu stabilizacije nanomaterijala dodan poli(vinil-butiral), PVB. Osim stabilizacije suspenzije, PVB ima mogućnost vezanja na velik broj podloga te potencijalno sprječava migraciju nanočestica iz ispisanih filmova u otopinu [167]. Obrada je provedena pri uvjetima navedenim u Tablica 11. Jasno je uočljiv pomak maksimuma apsorpcije prema višim valnim duljinama što je potvrda redukcije grafenova oksida, Slika 26.



Slika 26. Prikaz spektara suspenzije grafenova oksida u otopini 0,01 mg/ml PVB-a u etanolu nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Usporedimo li maksimum apsorpcije i pripadajuće valne duljine vidimo kako se obradom pri 20 bljeskova za istu energiju od 2400 J pri 3000 V dobije nešto veći pomak valne duljine (255 nm) nego pri nižem broju pulseva (251 nm).

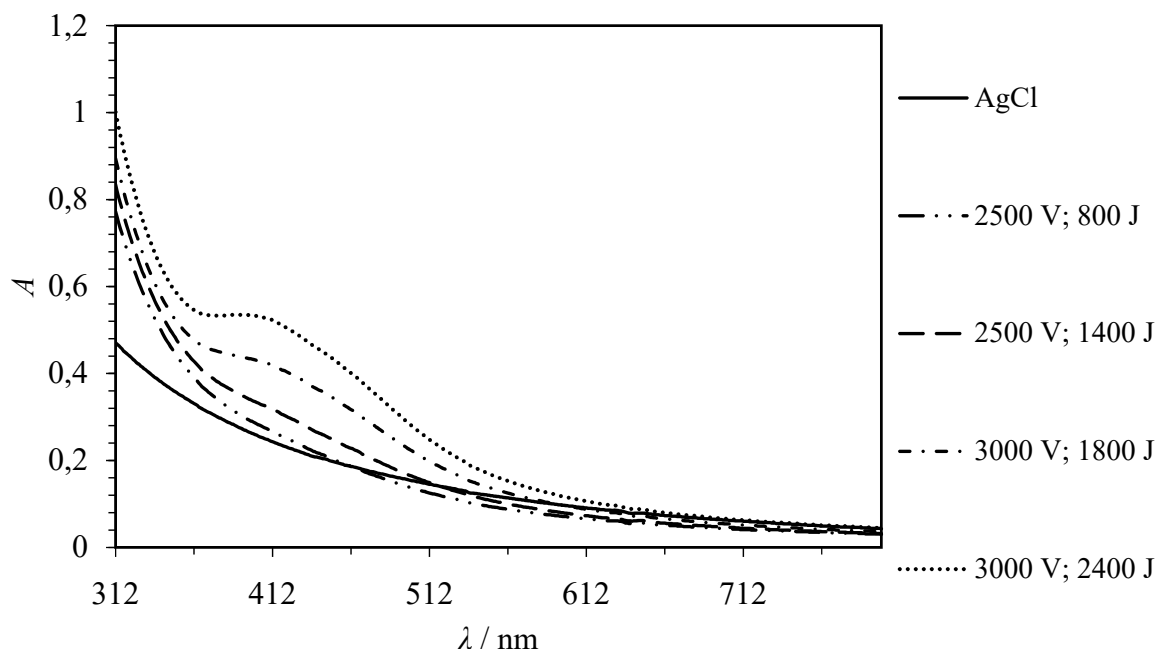
Tablica 11. Vrijednosti valnih duljina pri maksimumu apsorbancije suspenzije grafenova oksida u otopini poli(vinil-butirala) nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Uvjeti	broj bljeskova	λ / nm	A	broj bljeskova	λ / nm	A	broj bljeskova	λ / nm	A
GO	5	234	0,558	10	235	0,556	20	232	0,740
2000V, 800J		236	0,552		236	0,558		235	0,598
2500V, 1100J		237	0,558		241	0,564		244	0,660
2500V, 1700J		240	0,561		245	0,577		248	0,702
3000V, 1400J		241	0,571		249	0,585		251	0,703
3000V, 2000J		246	0,585		251	0,598		255	0,711
3000V, 2400J		248	0,592		252	0,601		261	0,729

4.2. Fototermalna redukcija srebrova klorida

64

Prisutnost nanočestica srebra pri uvjetima obrade od 2500 V, 1400 J i 1 bljesku potvrđena je pojavom apsorpcijskog pika pri valnoj duljini od 410 nm, Slika 28. Prema literaturi upravo je to karakteristična valna duljina pri kojoj apsorbiraju nanočestice srebra [169].



Slika 28. UV/Vis spektri srebrova klorida obrađenog intenzivnom pulsirajućom svjetlošću.

Dobivena smjesa nanočestica srebra i srebrova klorida u poli(vinil-butiralnoj) matrici pri obradi IPL-om (2000 V i 100 J) može se primijeniti u izradi čvrstofazne referentne elektrode [170]. Krivačić i sur. su demonstrirali da se Ag/AgCl klasteri imobilizirani u poli(vinil-butiralnoj) matrici mogu nakapati na različite vodljive materijale poput fleksibilne *inkjet* ispisane srebrne elektrode i elektrode od staklastog ugljika (GC). Tako dobivene elektrode imaju zadovoljavajuću stabilnost potencijala u prisutnosti natrijeva klorida, kalijevog klorida, kalcijevog klorida i natrijevog nitrata. U usporedbi s GC elektrodom *inkjet* ispisana ima znatno porozniju površinu (Slika 37) što za posljedicu ima bolju adheziju te konačno, stabilniji potencijal.

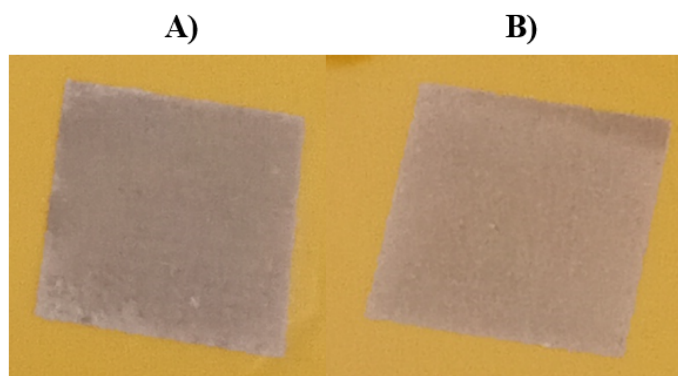
4.3. *Inkjet* ispis i IPL obrada nanosrebrnih tinti

Optimizacija parametara *inkjet* ispisa vrši su u svrhu pronalaska rezolucije i veličine kapljice te kombinacije nanosrebrne tinte i podloge koje rezultiraju homogenim filmom.

4.3.1. *Inkjet* ispis nanosrebrnih tinti

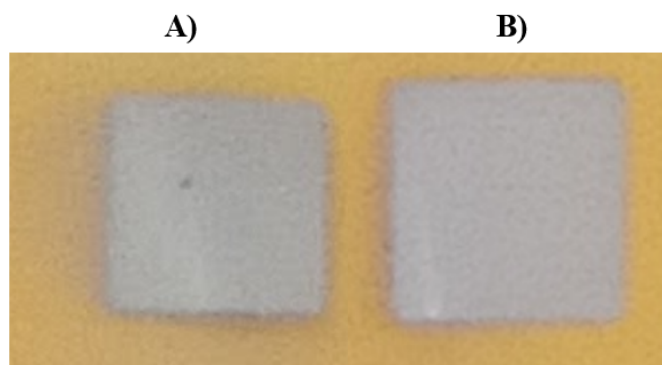
Proces *inkjet* ispisa različitih nanosrebrnih tinti proveden je na nekoliko podloga. Korišteni pisač ima mogućnost promjene rezolucije te veličine kapljice. Kvaliteta ispisa provjeravana je vizualnom kontrolom. Uvjet za zadovoljavajuću ocjenu procesa ispisa je homogenost površine te zadržavanje dimenzija od 10 x 10 mm.

Inkjet ispis komercijalnih nanosrebrnih tinti proveden je prema uputama proizvođača. Novacentrix nanosrebrna tinta uspješno je ispisana na poliimidnu podlogu pri svim rezolucijama od 720 kapi po inchu do 5760 kapi po inchu. Međutim, ispis nije bilo moguće provesti pri veličinama kapi manjima od kombinacije „srednja + velika“ kap. Slika 29 prikazuje rezultate A) nehomogenog ispisa te B) uspješnog procesa ispisa Novacentrix nanosrebrne tinte.



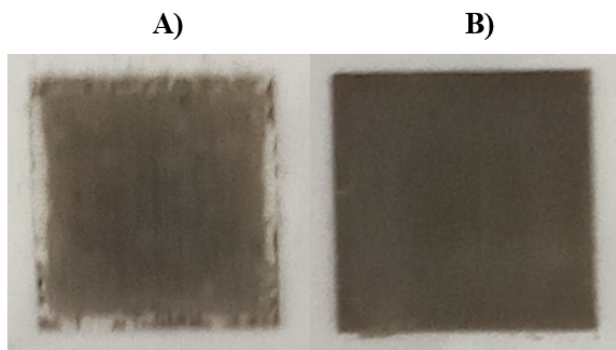
Slika 29. Prikaz rezultata ispisa Novacentrix nanosrebrne tinte na poliimidu nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Komercijalna Dycotec nanosrebrna tinta je *inkjet* ispisana na poliimidnu podlogu pri rezoluciji od 1440 x 1440 kapi po inchu te veličini kapi „srednja + velika“ jedino u toj kombinaciji dobije se homogeni film s jasno definiranim rubovima, Slika 30 B). Smanjenjem veličine kapi rubovi *inkjet* ispisanog kvadrata postaju slabije definirani te se šire u smjeru gibanja mlaznica pisača, Slika 30 A).



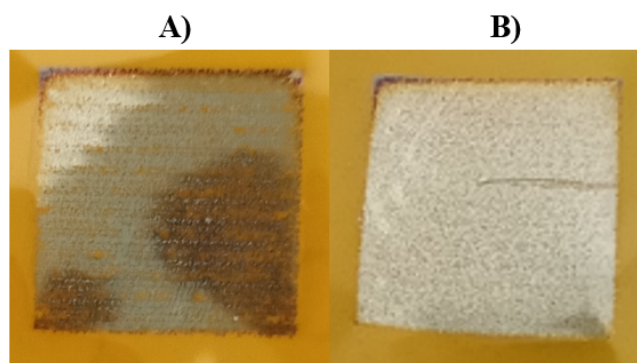
Slika 30. Prikaz rezultata ispisa Dycotec nanosrebrne tinte na poliimidu nakon nespješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Slika 31 prikazuje rezultat *inkjet* ispisa *in house* amfifilne nanosrebrne tinte na poli(etilen-tereftalatu). Optimalni uvjeti ispisa dobiveni su kombinacijom veličine kapi: „srednja + velika“ te rezolucije: 1440 x 1440 kapi po inču. Ostale kombinacije nisu dale zadovoljavajući rezultat ili proces *inkjet* ispisa nije bio moguć.



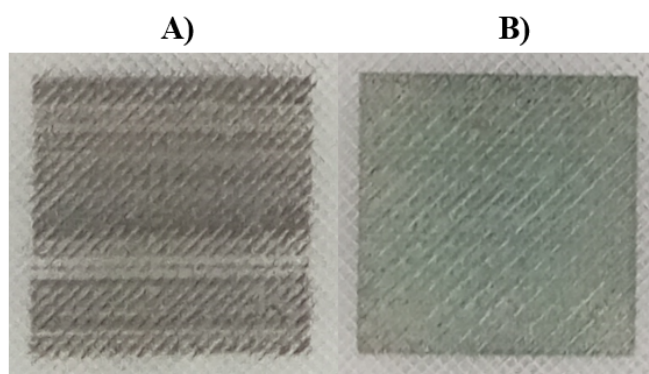
Slika 31. Prikaz rezultata ispisa amfifilne nanosrebrne tinte na poli(etilen-tereftalatu) nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

U sljedećem slučaju optimiran je *inkjet* ispis amfifilne nanosrebrne tinte na poliimidnu podlogu, Slika 32. Najhomogeniji ispis postiže se pri rezoluciji od 1440 x 1440 kapi po inču te „srednja + velika“ kap.



Slika 32. Prikaz rezultata ispisa amfifilne nanosrebrne tinte na poliimidu nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Osim fleksibilnih izvedbi senzora sve veću pažnju znanstvene zajednice privlače mikrofluidički 3D ispisani uređaji [171]. Stoga je provedena optimizacija ispisa amfifilne nanosrebrne tinte na 3D poli(vinil-butiralnu) podlogu debljine 1 mm. Zbog tehnike 3D ispisa površina nije savršeno glatka što se manifestira brazdama na površini podloge, Slika 33. Rezultat toga je slabija pokrivenost površine nakon *inkjet* ispisa. Međutim taj problem moguće je minimizirati povećanjem broja slojeva nanosrebrne tinte. Optimum za amfifilnu nanosrebrnu tintu na 3D poli(vinil-butiralnoj) površini postiže se pri veličini kapi „srednja + velika“ kap te rezoluciji 1440 x 1440 kapi po inchu.



Slika 33. Prikaz rezultata ispisa amfifilne nanosrebrne tinte na 3D poli(vinil-butiralu) nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

4.3.2. IPL obrada nanosrebrnih tinti

Nakon procesa *inkjet* ispisa sve kombinacije tinti i podloga podvrgnute su optimizaciji obrade pomoći intenzivne pulsirajuće svjetlosti. Kako bi se pronašli uvjeti energije, broja bljeskova te broja *inkjet* ispisanih slojeva korištena je statistička programska podrška Design-Expert.

4.3.2.1. Novacentrix nanosrebrna tinta *inkjet* ispisana na poliimidu

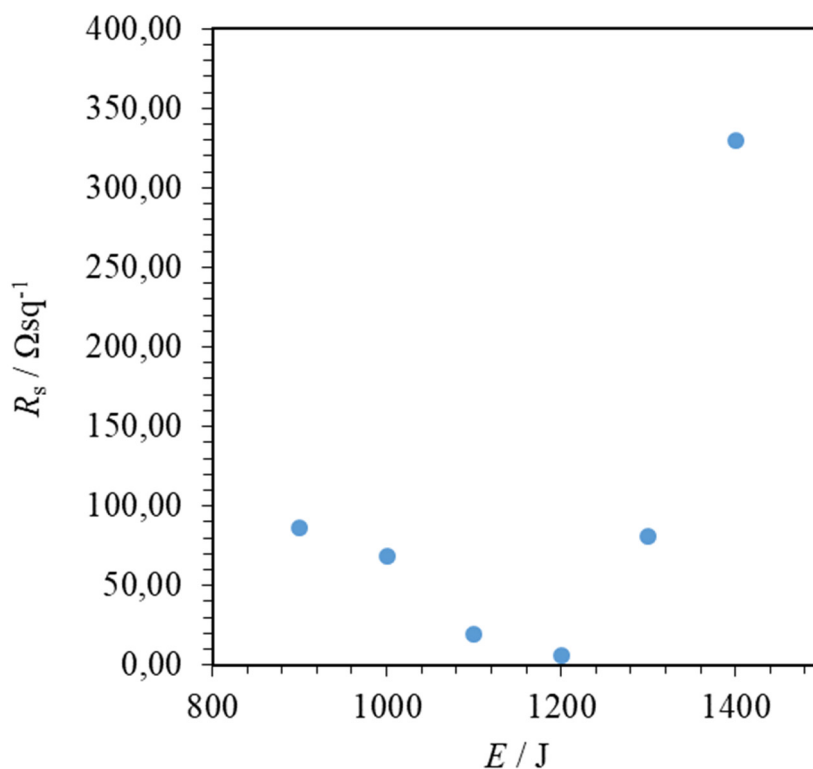
Rezultati preliminarnih ispitivanja kojima se utvrđivao raspon energije za dizajniranje plana eksperimenata dan je u Tablica 12. Uzorak s 3 *inkjet* ispisana sloja na poliimidu imao je površinski otpor izvan mjernog raspona sonde za mjerenje otpora u četiri točke (Ossila Ltd. Ujedinjeno Kraljevstvo) pri energijama manjima od 600 J. Minimalne vrijednosti površinskog otpora postižu se pri izlaganju pulsu energije između 900 J i 1300 J, Slika 34. Pri energijama iznad 1300 J zapažen je porast površinskog otpora koji je uzrokovan degradacijom *inkjet* ispisane nanosrebra.

Tablica 12. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade Novacentrix nanosrebrne tinte *inkjet* ispisane na poliimidu.

Substrat	Tinta	E/V	E/J	broj pulseva	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	stdev	RSD/%
3D PVB	Amfifilna nanosrebrna tinta	0	0	0	-	-	-
		2500	400	1	-	-	-
		2500	500	1	-	-	-
		2500	600	1	-	-	-
		2500	700	1	53451,19	27024,69	50,56
		2500	800	1	4988,35	3765,46	75,49
		2500	900	1	86,49	37,51	43,37
		2500	1000	1	68,13	29,51	43,32
		2500	1100	1	19,86	6,79	34,21
		2500	1200	1	6,49	2,00	30,83
		2500	1300	1	81,14	73,18	90,19
		2500	1400	1	329,31	258,92	78,62

Upravo je raspon energije od 900 J do 1300 J odabran kao ulaz za dizajniranje plana eksperimenata u programskoj podršci Design-Expert, korištenjem metode odzivnih površina uz

Box Behnken dizajn dok je napon kojim su se nabijale ploče kondenzatora iznosio 2500 V. Broj pulseva je iznosio 1-3, a broj *inkjet* ispisanih slojeva 3-4. *Inkjet* ispis jednog i dva sloja rezultirao je uzorkom niske pokrivenosti i nezadovoljavajuće homogenosti.



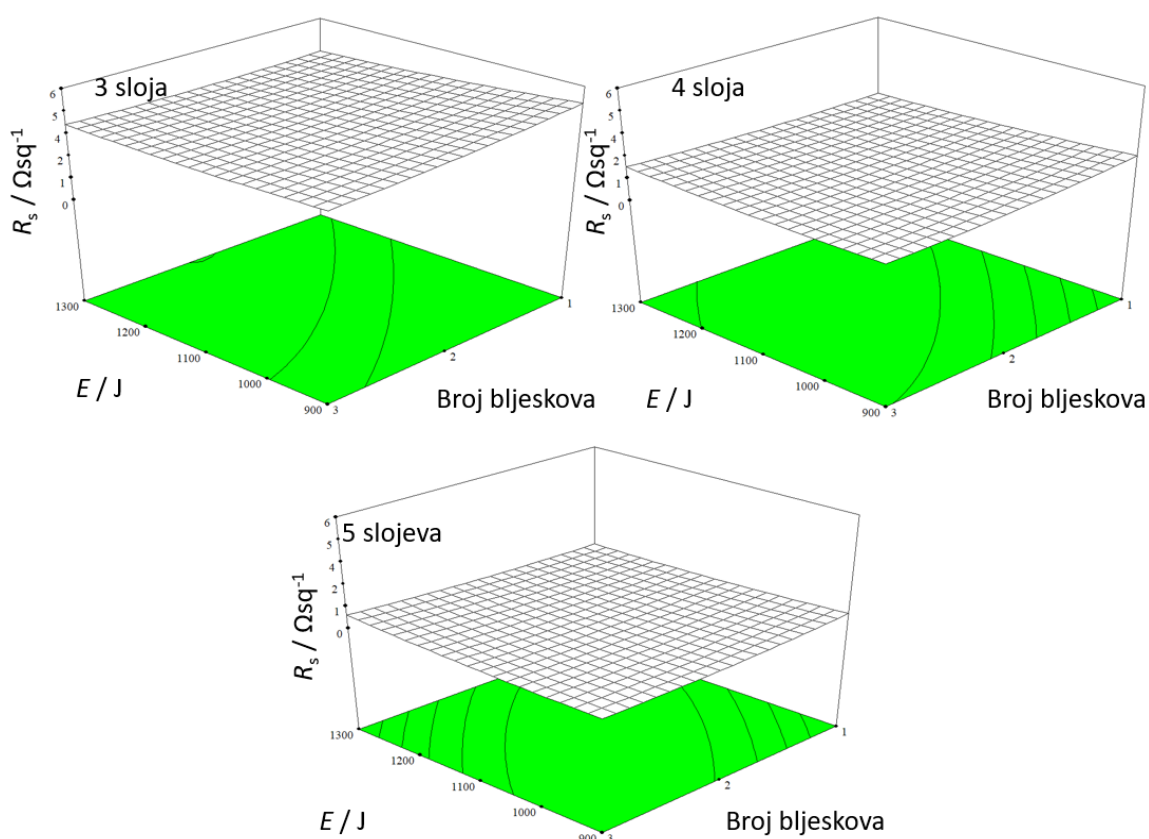
Slika 34. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade Novacentrix nanosrebrne tinte *inkjet* tisakne na poliimidu.

U Novacentrix nanosrebrna tinta

Tablica 39 (Prilog 1) je dan plan eksperimenata prema Box-Behnken planu (RSM). Nakon izlaganja svih uzoraka zadanim parametrima intenzivne pulsirajuće svjetlosti vršeno je mjerenje površinskog otpora pomoću sonde za mjerenje otpora u četiri točke (Ossila Ltd. Ujedinjeno Kraljevstvo). Analizom je utvrđeno kako eksperimentalne rezultate najbolje opisuje kvadratni model za koji je F-vrijednost 70,19, a p-vrijednost ispod 0,0001. Visoka F-vrijednost upućuje kako je varijanca između srednjih vrijednosti uzoraka veća od varijance unutar uzorka. Što govori da ulazni parametar ima znatan učinak na odziv te kako rezultat nije posljedica šuma ili slučajnosti. U

Tablica 40 (Prilog 1) vidimo kako p-vrijednost manju od 0,05 ima samo parametar B koji predstavlja broj slojeva. Ujedno to je jedini parametar koji u zadanom rasponu ima znatan učinak na površinski otpor. Usporedimo li eksperimentalno dobivene rezultate svih 17 eksperimenata s rezultatima predviđenim modelom uočljiva je vrlo niska vrijednost ostatka, Tablica 41 (Prilog 1). Također, kao potvrda dobrog opisivanja kvadratnog modela vrijednost-t ne prelazi $\pm 3,500$ za nijedan od provedenih eksperimenata.

Slika 35 prikazuje ovisnost površinskog otpora o energiji i broju pulseva za 3, 4 i 5 slojeva *inkjet* ispisane Novecentrix nanosrebrne tinte. Površina koja predstavlja odziv najznačajnije se mijenja pri različitim vrijednostima broja slojeva.



Slika 35. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva *inkjet* ispisane Novacentrix nanosrebrne tinte na poliimidu.

Odabir optimalnih parametara za obradu Novacentrix nanosrebrne tinte vršen je uz uvjete zadane u Tablica 13. Svi parametri ograničeni su zadanim rasponom, dok je površinski otpor težio da ostvari minimalnu vrijednost.

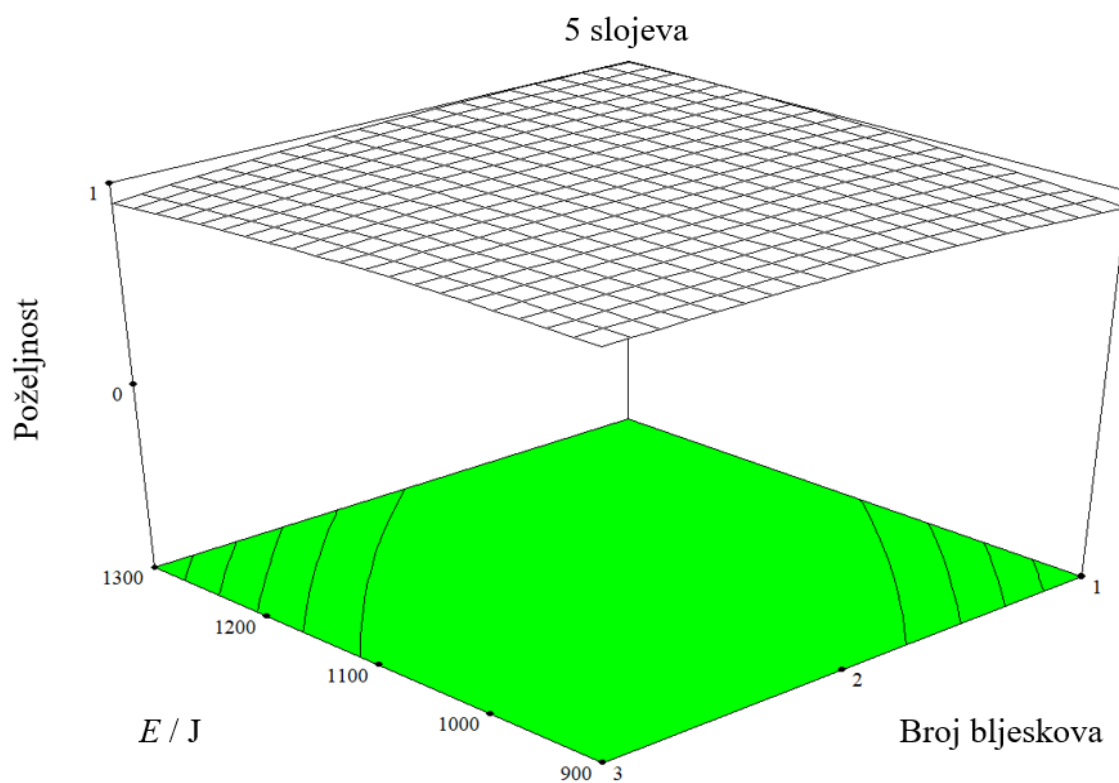
Tablica 13. Kriteriji optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu Novacentrix nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Parametar	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost
Energija / J	u rasponu	900	1300	3
Broj slojeva	u rasponu	3	5	3
Broj bljeskova	u rasponu	1	3	3
Površinski otpor (Ω/sq)	minimalan	0,3253	4,5698	3

Tablica 14 prikazuje 10 optimalnih rezultata s maksimalnom poželjnošću (minimalnim površinskim otporom). Na Slika 36 uočljivo je kako gotovo cijeli raspon energija od 900 J do 1300 J te raspon od 1 do 3 bljeska uz uvjet da je ispisano 5 slojeva tinte dovodi do minimalne vrijednosti površinskog otpora.

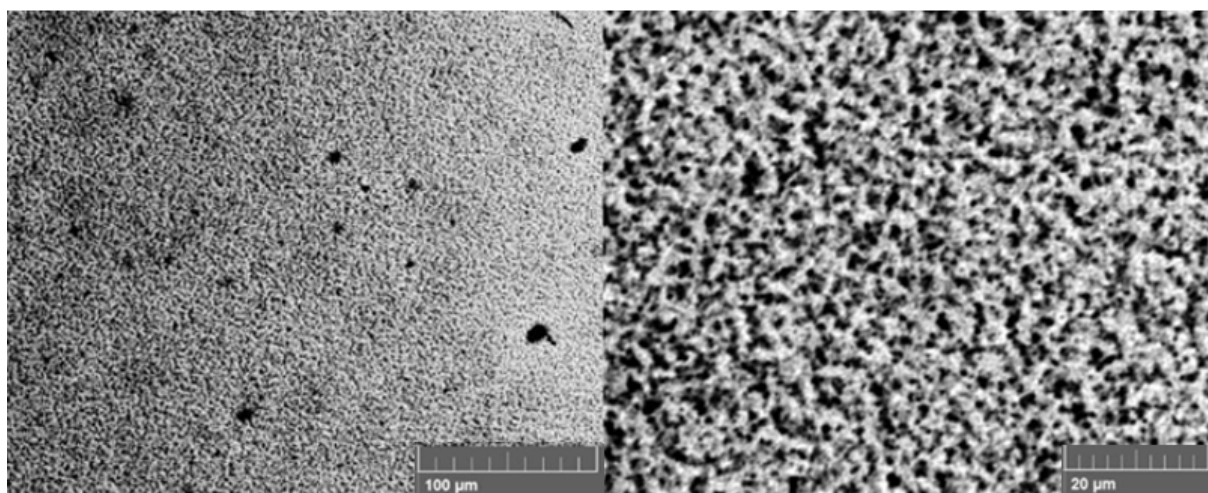
Tablica 14. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu Novacentrix nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Redni broj	Energija / J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)	Poželjnost
1	1164,35	5	1	0,2747	1
2	982,39	5	2	0,2643	1
3	1122,08	5	2	0,2878	1
4	1070,97	5	3	0,3177	1
5	1167,57	5	2	0,2828	1
6	1087,22	5	2	0,2509	1
7	1250,26	5	2	0,3172	1
8	1142,86	5	2	0,3002	1
9	1196,97	5	2	0,2895	1
10	1088,49	5	2	0,3196	1



Slika 36. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova za Novacentrix nanosrebrnu tintu *inkjet* ispisanu na poliimidu.

Slika 37 prikazuje SEM mikrografije *inkjet* ispisane Novacentrix nanosrebrne tinte. Jasno se vidi zrnata struktura sinteriranih nanosrebrnih čestica nakon IPL obrade.



Slika 37. SEM mikrografije *inkjet* ispisane Novacentrix nanosrebrne elektrode pri uvećanju od 667 x (lijevo) i uvećanju od 2670 x (desno).

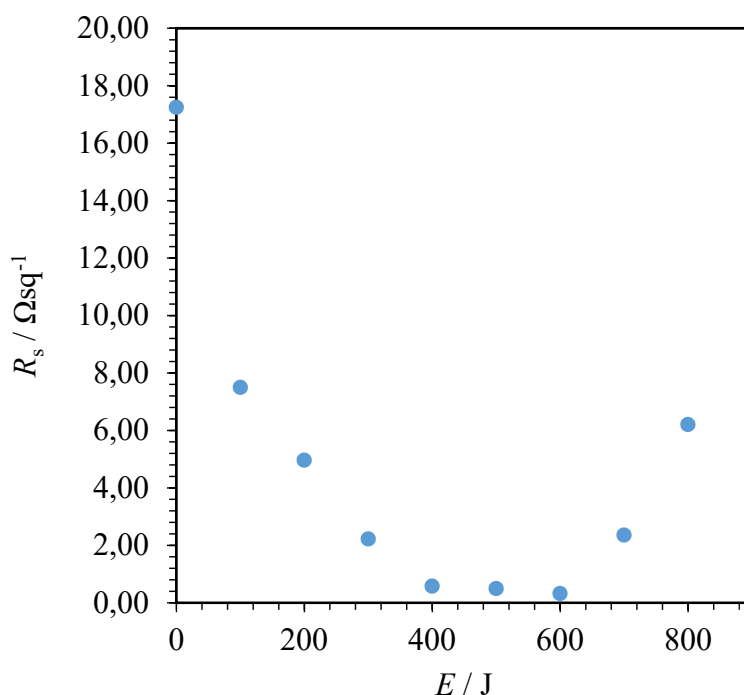
4.3.2.2. Dycotec nanosrebrna tinta inkjet ispisana na poliimidu

Iz preliminarnih ispitivanja možemo zaključiti kako se Dycotec nanosrebrna tinta može koristiti i bez dodatne obrade pri čemu njen površinski otpor ukoliko je *inkjet* ispisana u 3 sloja iznosi 17,25 Ω , Tablica 15. Međutim IPL tretman svakako doprinosi poboljšanju vodljivosti što se posebno ističe pri energijama između 100 J i 600 J. Iako je vodljivost vrlo dobra, pri energiji od 700 J dolazi do raslojavanja i pojave pukotina na *inkjet* ispisanoj površini. Stoga se ne preporuča obrada Dycotec tinte na energijama pulsa iznad 700 J.

Tablica 15. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade Dycotec nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Substrat	Tinta	E/V	E/J	broj pulseva	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	stdev	RSD/%
PI	Dycotec nanosrebrna tinta	0	0	0	17,25	2,28	13,24
		2500	100	1	7,49	3,04	40,62
		2500	200	1	4,96	1,49	30,05
		2500	300	1	2,22	1,55	69,97
		2500	400	1	0,58	0,28	48,69
		2500	500	1	0,49	0,41	84,79
		2500	600	1	0,32	0,36	112,30
		2500	700	1	2,35	0,59	25,01
		2500	800	1	6,20	3,55	57,31

Kao ulaz za dizajniranje plana eksperimenata u programskoj podršci Design-Expert, korištenjem metode odzivnih površina uz Box-Behnken plan odabran je raspon energija od 100 J do 600 J, a obrada je vršena pri konstantnom naponu od 2500 V. Druga neovisna varijabla koja se definirala kao ulazna veličina je broj pulseva, a on je iznosio 1-3. Dok je treća broj slojeva, 1, 2, 3, 4. u ovom slučaju jedan sloj *inkjet* ispisane Dycotec tinte dao je zadovoljavajuću homogenost i vrlo dobru pokrivenost površine uzorka, Slika 38.



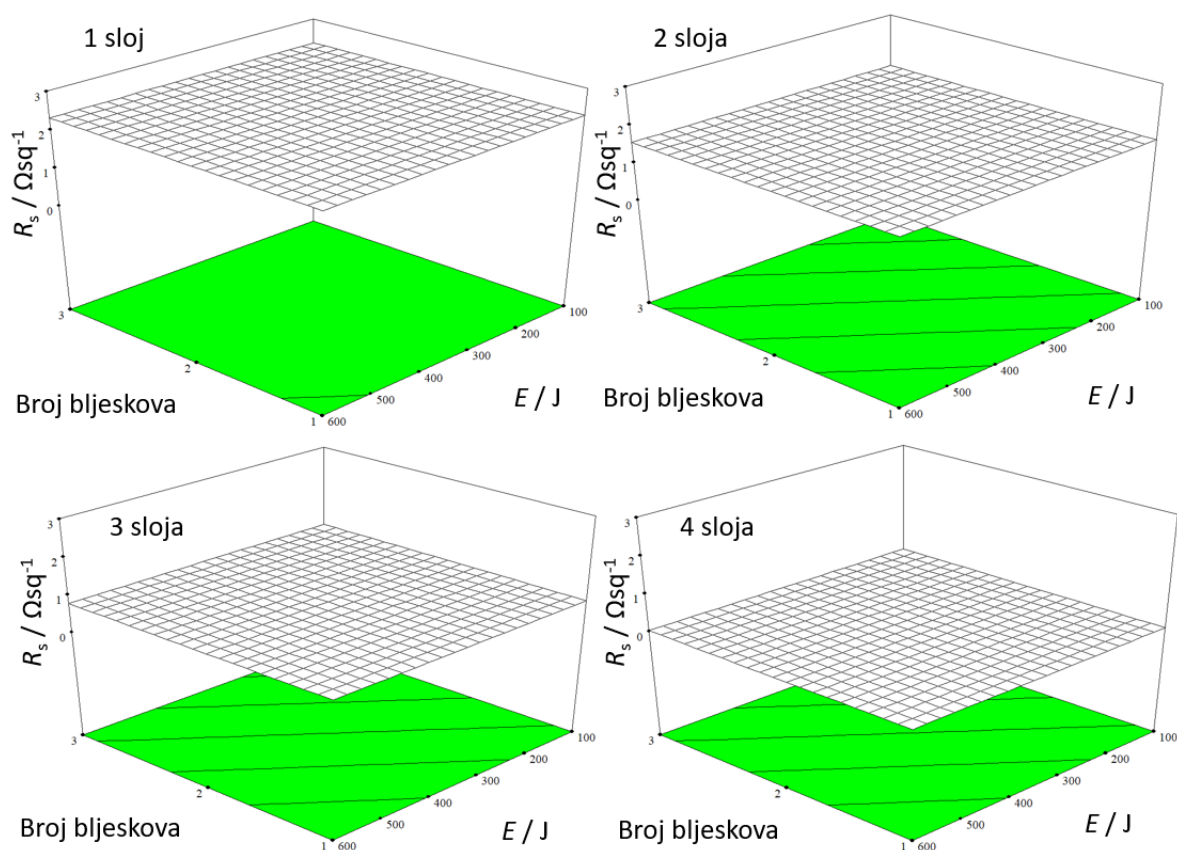
Slika 38. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade Dycotec nanosrebrne tinte *inkjet* ispisane na poliimidu.

Unosom ulaznih vrijednosti u programsku podršku Design-Expert dobiven je plan eksperimenta, njih 17, Tablica 42 (Prilog 2). Za svaku od dizajniranih kombinacija izvršeno je mjerenje površinskog otpora, ukupno šest mjerenja za svaki uzorak te su rezultati koji predstavljaju aritmetičku sredinu uneseni u programsku podršku Design-Expert. Dobivene rezultate najbolje opisuje linearni model za koji je F-vrijednost visokih 281,94,

Tablica 43 (Prilog 2). Tako visoka F-vrijednost potvrđuje da članovi linearnog modela imaju značajan utjecaj na odziv (površinski otpor). Najznačajniji parametar je B- broj slojeva čija je F vrijednost 845,56. To znači da je varijanca između različitih broja slojeva 845,56 puta veća od varijance unutar skupa podataka (ukoliko je broj slojeva konstantan). Model čija je p-vrijednost manja od 0,05 je značajan model, u ovom slučaju ta vrijednost iznosi manje od 0,0001. Također energija i broj pulseva nemaju značajan utjecaj na površinski otpor. Takav rezultat možemo zahvaliti preliminarnim ispitivanjima koja su nam omogućila odabrati raspon energije koji će u svakom slučaju osigurati zadovoljavajuću vodljivost, odnosno niski površinski otpor. Usporedbom eksperimentalno dobivenih rezultata te rezultata predviđenih modelom uočljiva je izvrsna podudarnost uz nisku vrijednost ostatka,

Tablica 44 (Prilog 2). Također, vrijednost-t ne prelazi $\pm 3,500$ za nijednu od eksperimentalnih točaka što potvrđuje podudarnost modela s eksperimentalno dobivenim rezultatima.

Na Sliku 39 vidimo ovisnost površinskog otpora o broju pulseva i energiji za različit broj slojeva. Ovakav prikaz nam omogućava uvidjeti utjecaj broja slojeva na vodljivost *inkjet* ispisanog filma. Jedan sloj Dycotec nanosrebrne tinte osigurava otpor između 2 i 3 Ω/sq dok dodavanjem slojeva taj otpor pada ispod 1 Ω/sq .



Slika 39. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva *inkjet* ispisane Dycotec nanosrebrne tinte na poliimidu.

Odabir optimalnih parametara za obradu Dycotec nanosrebrne tinte vršen je uz uvjete zadane u Tablica 16. U programskom paketu Design-Expert zadani su ciljevi za parametre modela. U sva tri slučaja oni su bili u rasponu. Za površinski otpor cilj je postizanje minimalne vrijednosti.

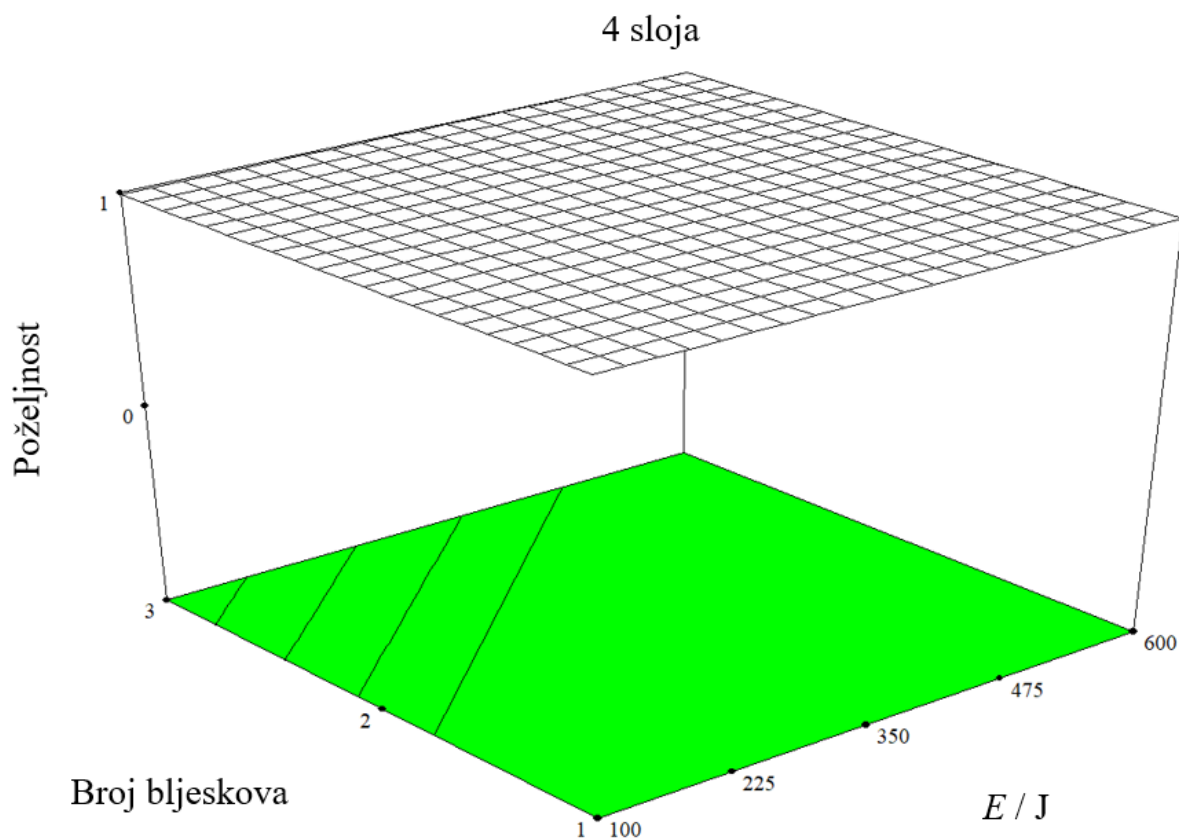
Tablica 16. Kriteriji obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu Dycotec nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Parametar	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost
Energija / J	u rasponu	100	600	3
Broj slojeva	u rasponu	1	4	3
Broj bljeskova	u rasponu	1	3	3
Površinski otpor (Ω/sq)	minimalan	0,0154333	2,50233	3

U Tablica 17 prikazani su rezultati optimizacije, ukupno 10 kombinacija. Svaka od prikazanih opcija ima maksimalnu poželjnost (1) tj. minimalni površinski otpor. Na Slika 40 je jasno vidljivo da ukoliko uzorak ima 4 *inkjet* ispisana sloja broj pulseva te energija nemaju značajan utjecaj na površinski otpor.

Tablica 17. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu Dycotec nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Redni broj	Energija / J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)	Poželjnost
1	290,70	4	1	0,0123	1
2	493,38	4	2	0,007	1
3	446,38	4	1	0,0086	1
4	594,96	4	2	0,015	1
5	577,40	4	2	0,0132	1
6	471,78	4	2	0,0043	1
7	294,38	4	2	0,0153	1
8	277,15	4	2	0,0117	1
9	274,60	4	2	0,0109	1
10	585,33	4	3	0,0124	1



Slika 40. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova za Dycotec nanosrebrnu tintu *inkjet* ispisanu na poliimidu.

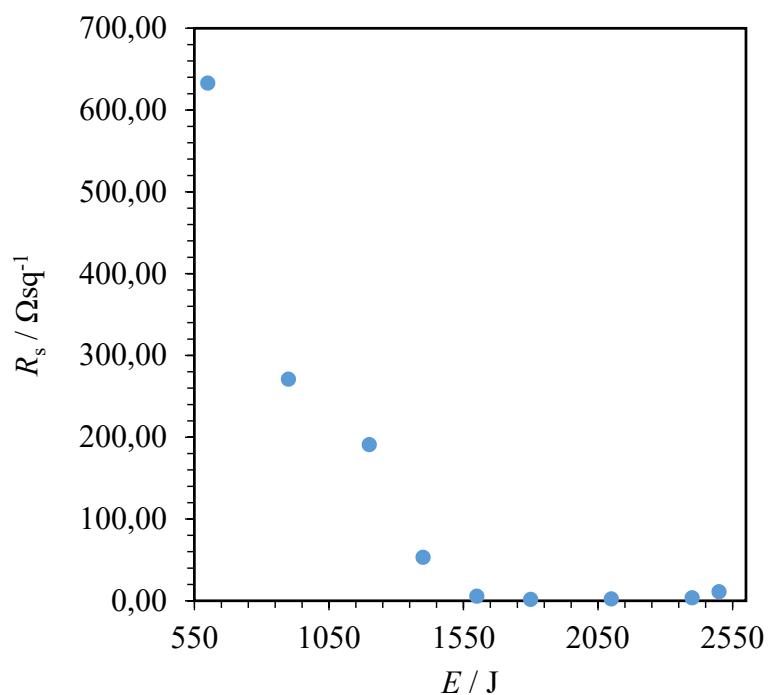
4.3.2.3. Amfifilna nanosrebrna tinta *inkjet* ispisanu na poliimidu

Preliminarni rezultati određivanja raspona za amfifilnu nanosrebrnu tintu ispisanu na poliimidu u 3 sloja dani su u Tablica 18. Minimalna energija koja rezultira zadovoljavajuće niskim površinskim otporom je 600 J. Međutim standardna devijacija iznosi visokih 49,39 % srednje vrijednosti površinskog otpora te možemo zaključiti kako obrada nije jednolika te postoje područja sa nesinteriranim nanočesticama srebra. Pri energiji od 1600 J do 2400J ostvaruje se minimalni površinski otpor, Slika 41. Pri energiji iznad 2400 J dolazi do pojave mikropukotina koji rezultiraju povećanjem površinskog otpora.

Tablica 18. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte *inkjet* tisakne na poliimidu.

Podloga	Tinta	E/V	E/J	broj pulseva	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	stdev	RSD/%
PI	Amfifilna nanosrebrna tinta	0	0	0	-	-	-
		2500	300	1	-	-	-
		2500	500	1	-	-	-
		2500	600	1	632,69	312,47	49,39
		2500	900	1	270,75	135,20	49,94
		2500	1200	1	190,64	87,97	46,15
		2500	1400	1	52,85	21,29	40,30
		2500	1600	1	5,43	4,84	89,17
		2500	1800	1	1,49	1,01	67,95
		2500	2100	1	1,99	2,80	140,91
		2500	2400	1	3,35	2,45	73,33
		2500	2500	1	10,89	11,47	105,38

Kao ulaz za dizajniranje plana eksperimenata u programskoj podršci Design-Expert, korištenjem metode odzivnih površina uz Box Behnken plan odabran je raspon energija od 1600 do 2400 J pri konstantnom naponu od 2500 V. Druga neovisna varijabla koja se optimirala je broj pulseva, a on je iznosio 1-3. Treća neovisna varijabla je broj slojeva, 3-5. Manji broj slojeva nije dao ispisani sloj zadovoljavajuće homogenosti i pokrivenosti površine.



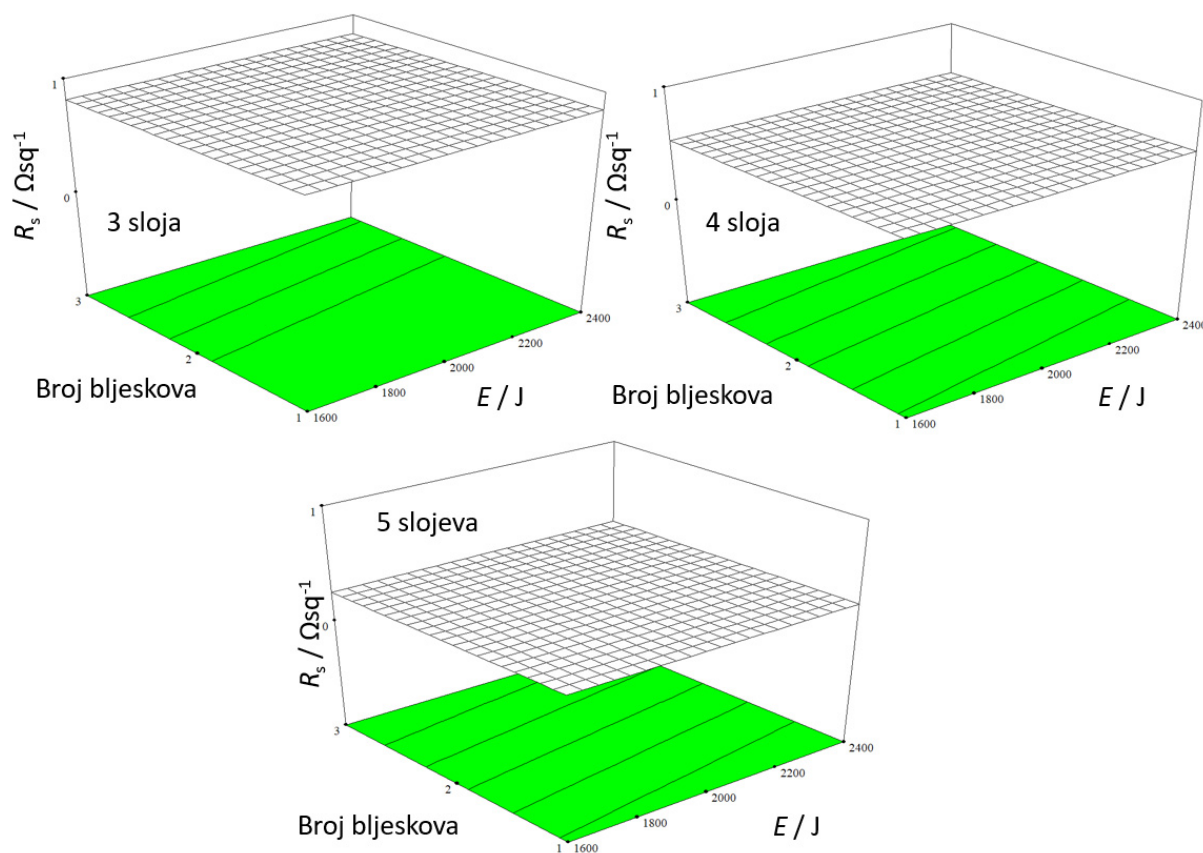
Slika 41. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte *inkjet* tisakne na poliimidu.

Unosom ulaznih vrijednosti u programsku podršku Design-Expert dobiven je plan eksperimenta prema centralno kompozitnom planu (RSM), Tablica 45 (Prilog 3). Za svaku od dizajniranih kombinacija izvršeno je mjerenje površinskog otpora te su rezultati koji predstavljaju aritmetičku sredinu šest mjerenja uneseni u programsku podršku Design-Expert.

Analizom je utvrđeno kako eksperimentalne rezultate najbolje opisuje linearni model za koji je F-vrijednost 10,39, a p-vrijednost 0,0009. Model čija je p-vrijednost manja od 0,05 je značajan model. Analizom varijance utvrđeno je, također, da energija i broj bljeskova nisu značajni parametri u kvaliteti obrade *inkjet* ispisanih slojeva. Jedini značajni parametar u procesu optimizacije, za područje raspona optimirano u ovom eksperimentu je broj slojeva te je p-vrijednost za broj slojeva manja od 0,0001,

Tablica 46 (Prilog 3). Usporedbom eksperimentalno dobivenih rezultata te rezultata predviđenih modelom uočljiva je zadovoljavajuća podudarnost uz nisku vrijednost ostatka,

Tablica 47 (Prilog 3). Također, kao potvrda dobrog opisivanja linearnog modela vrijednost-t ne prelazi $\pm 3,500$ za nijednu od eksperimentalnih točaka. Vrijednost poluge varira između 0 i 1 i predstavlja utjecaj eksperimentalnih rezultata na model. Primjerice za vrijednost poluge od 1 eksperimentalna vrijednost se podudara s vrijednošću predviđenom modelom. Slika 42 prikazuje ovisnosti površinskog otpora R_s o energiji i broju bljeskova za 3, 4 i 5 slojeva amfifilne nanosrebrne tinte ispisane na poliimidu.



Slika 42. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva *inkjet* ispisane amfifilne nanosrebrne tinte na poliimidu.

Odabir optimalnih parametara za obradu amfifilne nanosrebrne tinte vršen je uz uvjete zadane u Tablica 19. Budući da je potrošnja energije tijekom IPL obrade minimalna broj bljeskova i energija su uvjetovani rasponom koji zadovoljava uvjete vodljivosti. Dok je uvjet za površinski otpor da on bude minimalan.

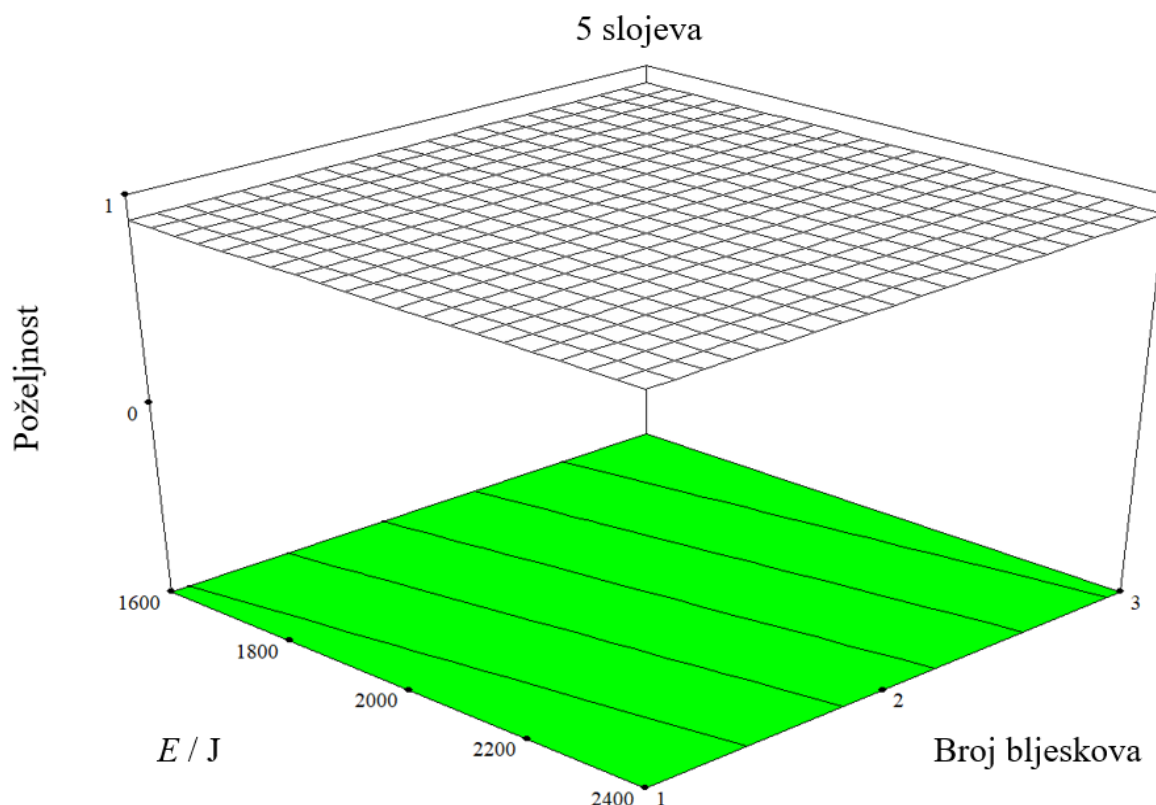
Tablica 19. Kriteriji optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Parametar	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost
Energija / J	u rasponu	1600	2400	3
Broj slojeva	u rasponu	1	3	3
Broj bljeskova	u rasponu	3	5	3
Površinski otpor (Ω/sq)	minimalan	0,1895	0,9485	3

Optimiranjem u Design-Expert programskoj podršci dobiveni su rezultati prikazani u Tablica 20. Kako je jedino broj slojeva varijabla o kojoj u ovom slučaju (pri opisanim uvjetima raspona energije i broja bljeskova) ovisi površinski otpor, gotovo pri svim energijama u rasponu od 1600 J do 2400 J i pri 1 - 3 bljeska dobije se minimalna vodljivost ukoliko je broj *inkjet* ispisanih slojeva maksimalan (5), Slika 43.

Tablica 20. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Redni broj	Energija / J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)	Poželjnost
1	1600,02	5	3	0,25	0,916
2	1782,38	5	3	0,25	0,915
3	1978,74	5	3	0,26	0,914
4	2303,23	5	3	0,26	0,911
5	1600,01	5	3	0,26	0,909
6	2400,00	5	3	0,26	0,903
7	1600,00	5	2	0,27	0,896
8	2400,00	5	1	0,28	0,881
9	2399,98	5	1	0,28	0,878
10	2399,99	5	1	0,28	0,877



Slika 43. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova amfifilnu nanosrebrnu tintu *inkjet* ispisanu na poliimidu

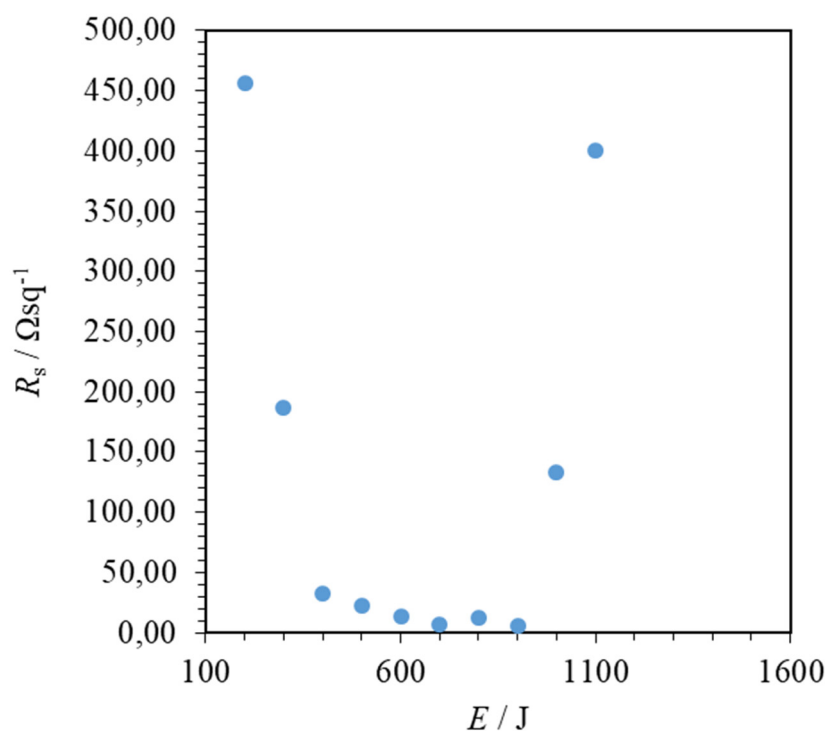
4.3.2.4. Amfifilna nanosrebrna tinta inkjet ispisanu na poli(etilen-tereftalatu)

Preliminarni rezultati određivanja raspona za amfifilnu nanosrebrnu tintu ispisanu na poli(etilen-tereftalatu) u 3 sloja dani su u Tablica 21. Nakon procesa *inkjet* ispisa amfifilna tinta nije vodljiva. Minimalna energija koja rezultira mjerljivim površinskim otporom je 200 J. Standardna devijacija iznosi 29,94 % srednje vrijednosti površinskog otpora. U rasponu energija od 500 J do 900 J postiže se minimalna vrijednost površinskog otpora, Slika 44. Povećanjem energije iznad 1000 J dolazi do lokalnih pregrijavanja uzoraka te njihovog uništavanja, a to dovodi do povećanja površinskog otpora filma.

Tablica 21. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poli(etilen-tereftalatu).

Substrat	Tinta	E/V	E/J	broj pulseva	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	stdev	RSD/%
PET	Amfifilna nanosrebrna tinta	0	0	0	-	-	-
		2500	100	1	-	-	-
		2500	200	1	456,53	136,70	29,94
		2500	300	1	186,78	97,78	52,35
		2500	400	1	32,06	23,13	72,14
		2500	500	1	22,05	9,46	42,89
		2500	600	1	13,30	6,64	49,90
		2500	700	1	6,48	6,08	93,80
		2500	800	1	12,97	4,21	32,43
		2500	900	1	5,83	53,19	61,98
		2500	1000	1	133,32	72,51	54,39
		2500	1100	1	400,54	512,23	127,89

Za dizajniranje plana eksperimenata u programskoj podršci Design-Expert, korištena je metoda odzivnih površina uz Box Behnken plan. Raspon energija koji se zadao kao ulazni parametar iznosio je 500 J - 900 J, što odgovara minimalnim vrijednostima površinskog otpora u preliminarnim rezultatima. Napon kojim su se nabijale ploče kondenzatora držao se konstantnim te je iznosio 2500 V. Broj pulseva bio je u rasponu 1-3, a broj slojeva *inkjet* ispisane amfifilne tinte na poli(etilen-tereftalatu) iznosio je 3, 4 i 5.



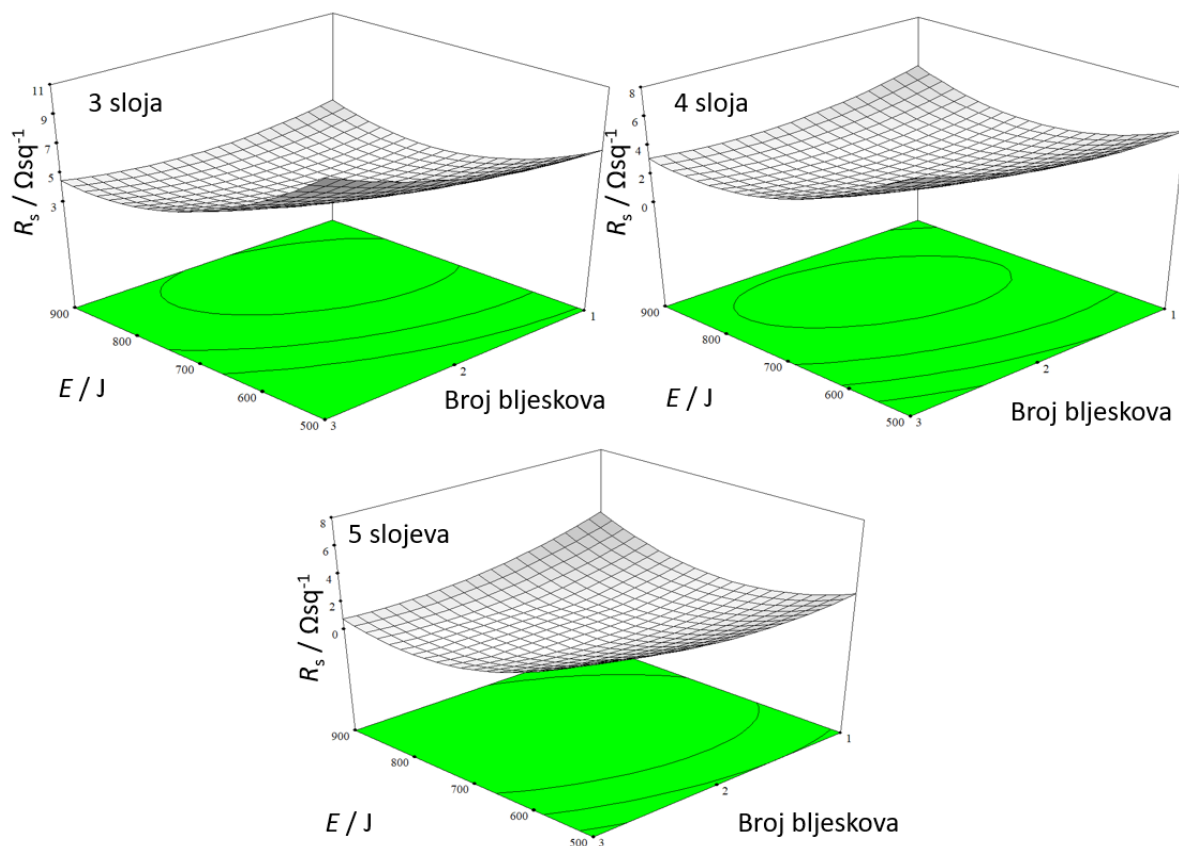
Slika 44. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poli(etilen-tereftalatu).

Unosom ulaznih vrijednosti u programsku podršku Design-Expert dobiven je plan eksperimenta, ukupno 17 kombinacija, Tablica 48 (Prilog 4). Za svaku od generiranih kombinacija izvršeno je mjerenje površinskog otpora (R_s) te su rezultati koji predstavljaju aritmetičku sredinu šest mjerenja uneseni u programsku podršku za statističku analizu (Design-Expert). Analizom je utvrđeno kako eksperimentalne rezultate najbolje opisuje kvadratni model za koji F vrijednost iznosi 16,35, dok je p-vrijednost 0,0007,

Tablica 49 (Prilog 4). Tako niska p-vrijednost upućuje na to da je model značajan. Također visoka vrijednost nedostatka podudaranja od 0,2893 potvrđuje kako dobiveni trend nije

posljedica šuma u mjerenju ili mjerne pogreške. Značajni parametri modela su A, B, A2, C2, AC.

Tablica 50 (Prilog 4) prikazuje usporedbu eksperimentalno dobivenih rezultata s rezultatima predviđenih modelom. Potvrđena je zadovoljavajuća korelacija. Vrijednost-t koja ne prelazi $\pm 3,500$ potvrđuje da niti jedna od eksperimentalnih točaka ne odstupa značajnije od kvadratnog modela. Slika 45 prikazuje ovisnost površinskog otpora o energiji i broju bljeskova pri 3, 4 i 5 inkjet ispisanih slojeva. Vidljivo je kako broj ispisanih slojeva najznačajnije utječe na površinski otpor. Dok energija i broj pulseva imaju manji utjecaj na konačni rezultat.



Slika 45. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva *inkjet* ispisane amfifilne nanosrebrne tinte na poli(etilen-tereftalatu).

Optimizacija parametara za obradu amfifilne nanosrebrne tinte *inkjet* ispisanu na poli(etilen-tereftalat) vršen je uz uvjete zadane u Tablica 22. Broj bljeskova i energija uvjetovani su rasponom koji zadovoljava uvjete vodljivosti, a površinski otpor uvjetovan je minimalnom vrijednošću.

Tablica 22. Kriteriji optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na poli(etilen-tereftalatu).

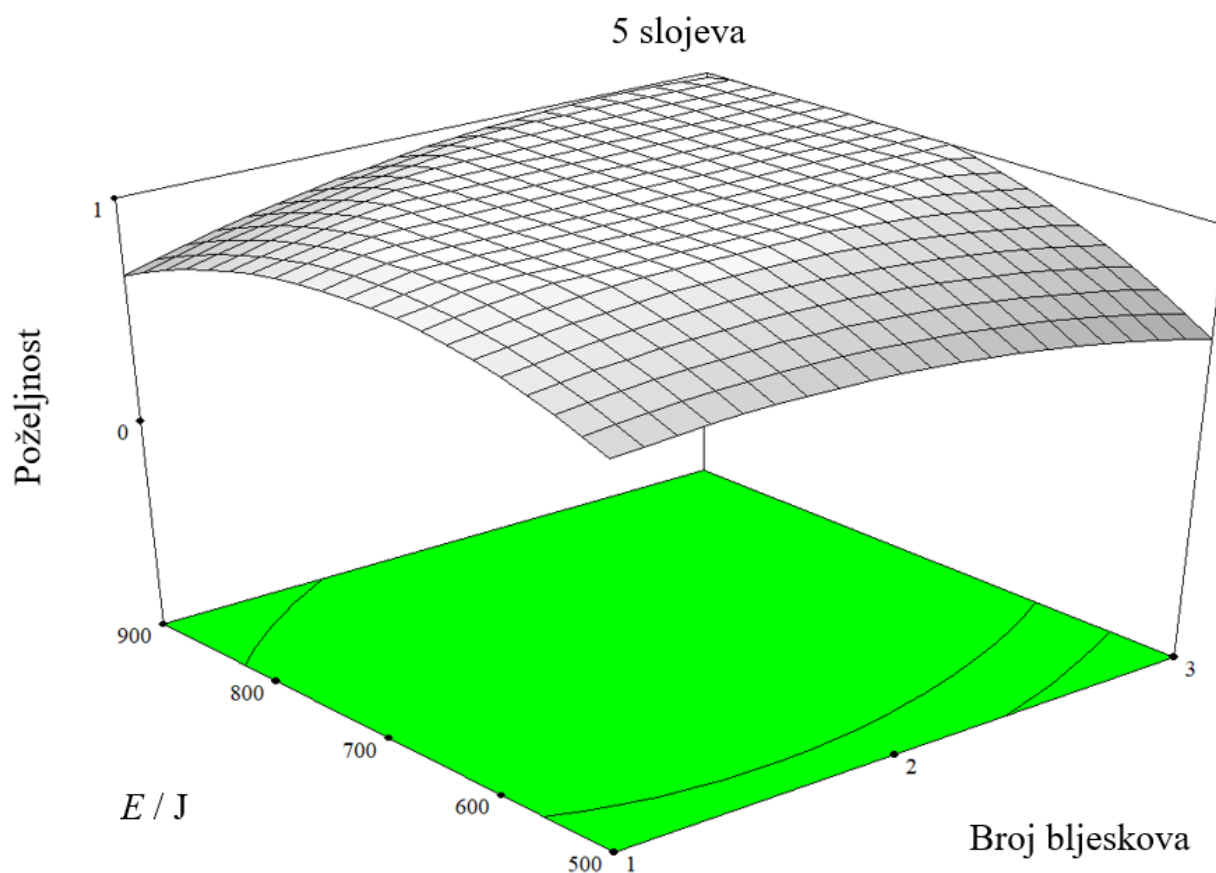
Parametar	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost
-----------	------	---------------	----------------	---------

Energija / J	u rasponu	500	900	3
Broj slojeva	u rasponu	3	5	3
Broj bljeskova	u rasponu	1	3	3
Površinski otpor (Ω/sq)	minimalan	0,56	8,53	3

Rezultati optimizacije provedene u Design-Expert programskoj podršci prikazani su u Tablica 23. Dano je 10 rezultata od kojih svaki predstavlja maksimalnu poželjnost (vrijednost 1), odnosno minimalnu vrijednost površinskog otpora. Budući da broj ispisanih slojeva najviše doprinosi smanjenu površinskog otpora nakon IPL obrade, za optimalne uvjete potrebno je ispisati 5 slojeva tinte te ju podvrgnuti energiji iznad 660 J te manju od 900 J i 2 bljeska, Slika 46.

Tablica 23. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na poli(etilen-tereftalatu).

Redni broj	Energija / J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)	Poželjnost
1	761	5	2	0,456	1
2	779	5	2	0,315	1
3	723	5	2	0,409	1
4	833	5	2	0,121	1
5	829	5	2	0,290	1
6	734	5	2	0,389	1
7	718	5	2	0,352	1
8	643	5	2	0,351	1
9	695	5	2	0,184	1
10	667	5	1	0,492	1



Slika 46. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova amfifilnu nanosrebrnu tintu *inkjet* ispisanu na poli(etilen-tereftalatu).

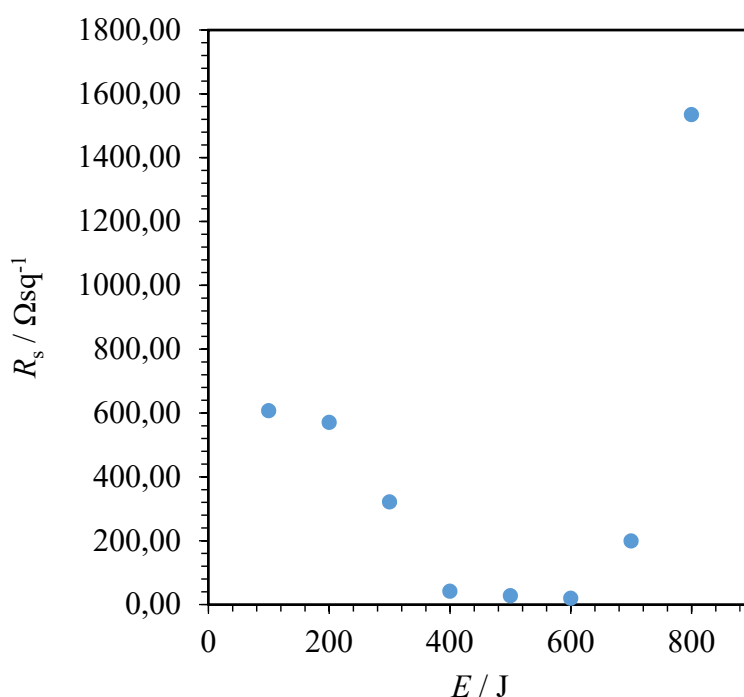
4.3.2.5. Amfifilna nanosrebrna tinta inkjet ispisana na 3D poli(vinil-butiralu)

Nakon *inkjet* ispisa amfifilne nanosrebrne tinte na 3D ispisanu poli(vinil-butiralu) podlogu provedeno je preliminarno ispitivanje kako bi se utvrdio raspon energije koji je jedan od ulaznih parametara za dizajniranje plana eksperimenta. U Tablica 24 dani su rezultati površinskog otpora troslojnog amfifilnog srebra nakon obrade. U ovom slučaju uzorak je prije same obrade pokazao otpor od nekoliko desetaka koloohma. U rasponu energije od 400 J do 600 J postiže se minimalna vrijednost otpora. Hrapavost površine 3D ispisane poli(vinil-butiralne) površine svakako doprinosi povećanju otpora te nejednolikoj pokrivenosti. Povećanjem energije bljeska iznad 700 J dolazi do pojave mikropukotina u ispisanom slojevima koje uzrokuju povećanje površinskog otpora do 1534,60 Ω . Preliminarni rezultati određivanja raspona energije pulsa za optimizaciju IPL obrade prikazani su na Slika 47.

Tablica 24. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na 3D poli(vinil-butiralu).

Substrat	Tinta	E/V	E/J	broj pulseva	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	stdev	RSD/%
3D PVB	Amfifilna nanosrebrna tinta	0	0	0	38587,01	15144,02	39,25
		2500	100	1	606,49	253,07	41,73
		2500	200	1	570,21	226,76	39,77
		2500	300	1	320,82	131,13	40,87
		2500	400	1	40,87	27,47	67,23
		2500	500	1	26,90	22,34	83,08
		2500	600	1	19,04	8,59	45,13
		2500	700	1	198,53	287,41	144,77
		2500	800	1	1534,6	934,138	60,87

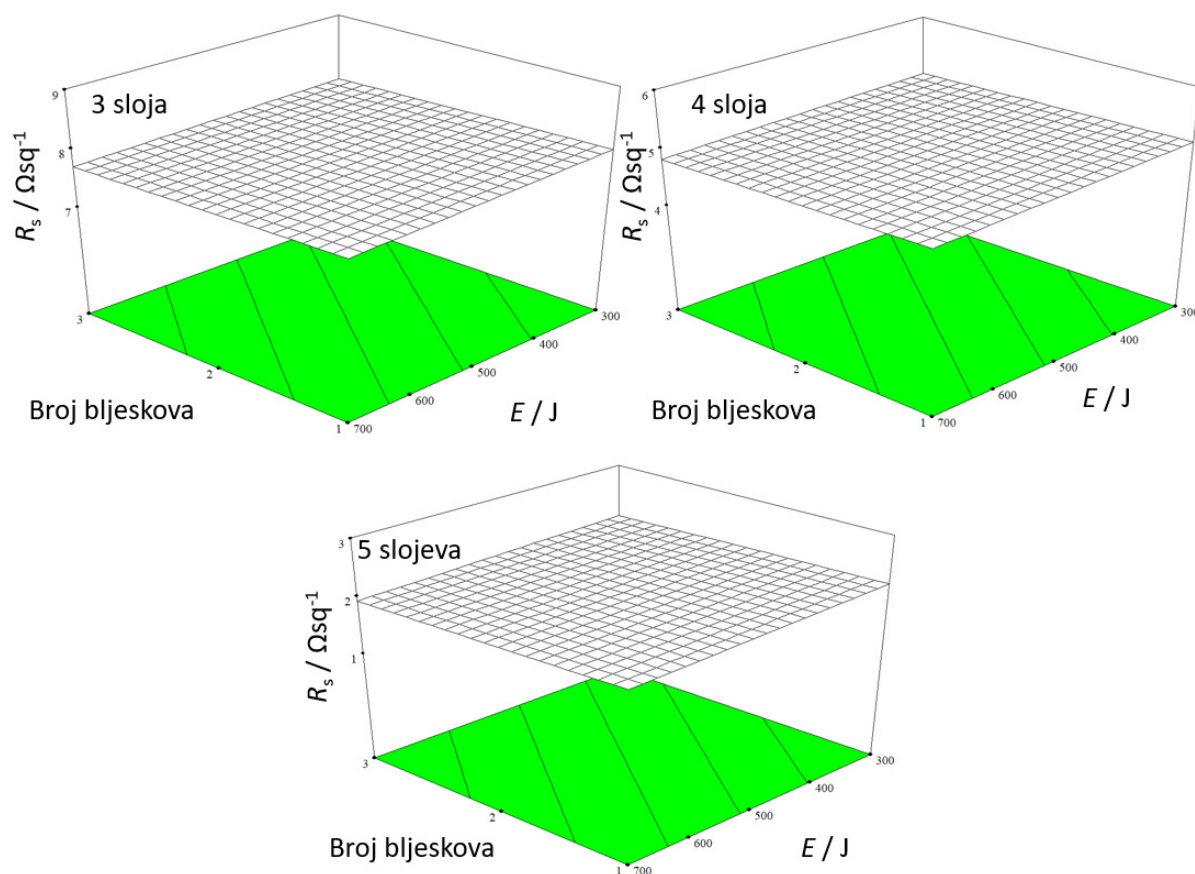
Kao ulaz za dizajniranje plana eksperimenata u programskoj podršci Design-Expert, korištenjem metode odzivnih površina uz Box-Behnken plan odabran je raspon energija od 300 do 700 J. Broj pulseva je bio u rasponu od 1 do 3, a broj slojeva 3-5. Uzorci s brojem slojeva manjim od 3 nisu bili dovoljno homogeni da bi osigurali zadovoljavajuću električnu vodljivost.



Slika 47. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte *inkjet* tisakne na 3D poli(vinil-butiralu).

Unosom ulaznih vrijednosti u programsku podršku Design-Expert dobiven je dizajn eksperimenta prema Box-Behnken planu (RSM), Tablica 51 (Prilog 5). Nakon što je izvršeno mjerenje površinskog otpora izračunata je aritmetička sredina svih šest mjerenja te su podaci uneseni u programsku podršku Design-Expert. Prema analizi u Design-Expertu utvrđeno kako eksperimentalne rezultate najbolje opisuje linearni model za koji je F vrijednost 34, a p-vrijednost manja od 0,0001. Tako niska p vrijednost potvrđuje značajnost odabranog modela. Nadalje, energija i broj bljeskova ne doprinose značajno promjeni površinskog otpora u rasponu od 300 do 700 J i 1-3 bljeska, Slika 48. Jedni značajni parametar u procesu optimizacije je broj slojeva čija je p-vrijednost ispod 0,0001. Ukoliko se usporede eksperimentalno dobiveni podaci s rezultatima predviđenim modelom uočljiva je zadovoljavajuća podudarnost uz nisku vrijednost ostatka,

Tablica 53 (Prilog 5). Svakako je potrebno provjeriti vrijednost t koja ne bi trebala prelaziti $\pm 3,500$ ukoliko nijedna od eksperimentalno dobivenih točaka ne odstupa značajnije od modela.



Slika 48. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva *inkjet* ispisane amfifilne nanosrebrne tinte na 3D poli(vinil-butiralu).

U Tablica 25 navedeni su uvjeti za proces optimiranja obrade amfifilne nanosrebrne tinte *inkjet* ispisane na 3D poli(vinil-butiralu) podlogu. Svi parametri su uvjetovani rasponom koji je zadan kao ulazna vrijednost prilikom dizajniranja eksperimenta. Jedino je površinski otpor uvjetovan minimalnom vrijednošću.

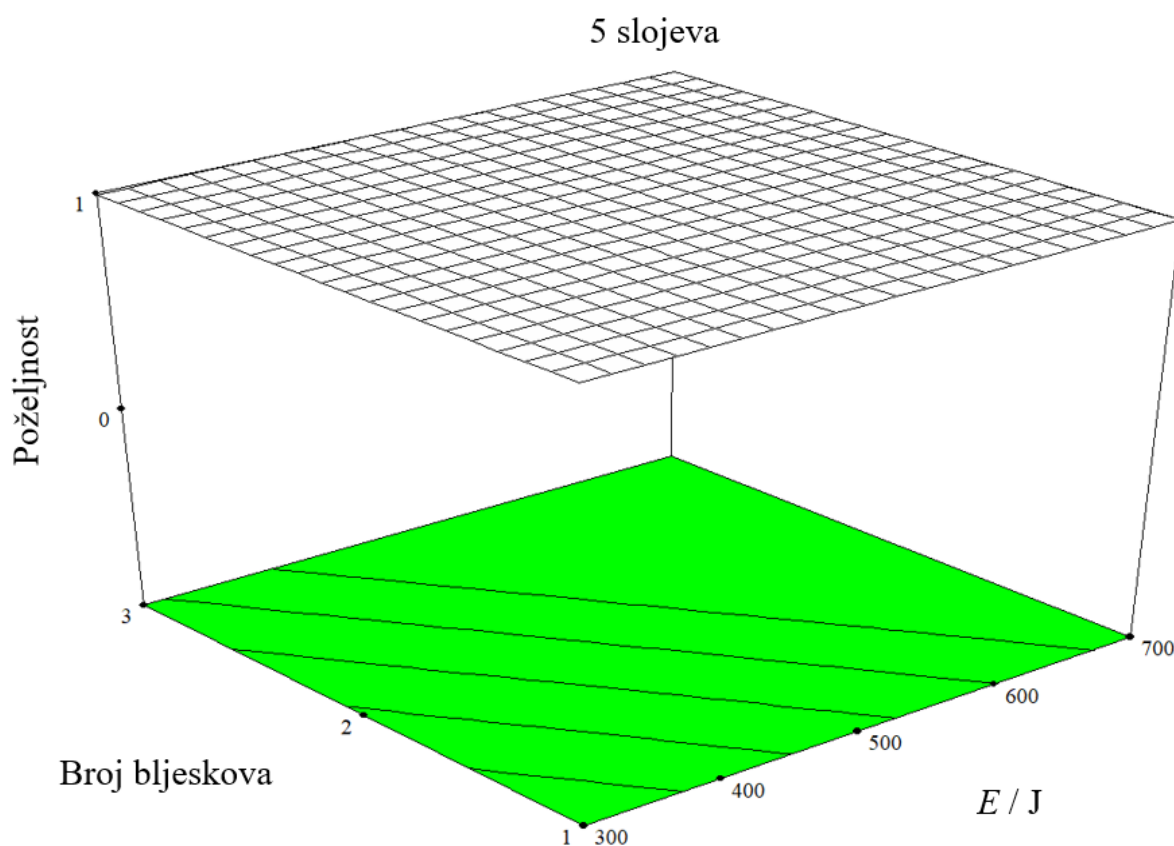
Tablica 25. Kriteriji optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na 3D poli(vinil-butiralu).

Parametar	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost
Energija / J	u rasponu	300	700	3
Broj slojeva	u rasponu	3	5	3
Broj bljeskova	u rasponu	1	3	3
Površinski otpor (Ω/sq)	minimalan	2,0145	9,2563	3

Optimiranjem u Design-Expert programskoj podršci dobiveni su rezultati optimizacije čija je poželjnost iznad 97 %, Tablica 26. Na Slika 49 uočljivo je da, ukoliko se radi o uzorku s 5 *inkjet* ispisanih slojeva, energija i broj bljeskova nemaju značajnu ulogu na ishod obrade (površinski otpor).

Tablica 26. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na 3D poli(vinil-butiralu).

Redni broj	Energija / J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)	Poželjnost
1	583,88	5	3	2,0125	1
2	618,21	5	2	2,0034	1
3	697,92	5	2	2,0144	1
4	633,36	5	3	1,9792	1
5	653,97	5	2	2,0026	1
6	649,8	5	2	2,0082	1
7	573,93	5	3	1,9977	1
8	699,98	5	1	2,0234	0,999
9	428,96	5	1	2,1310	0,984
10	300,33	5	1	2,1780	0,977

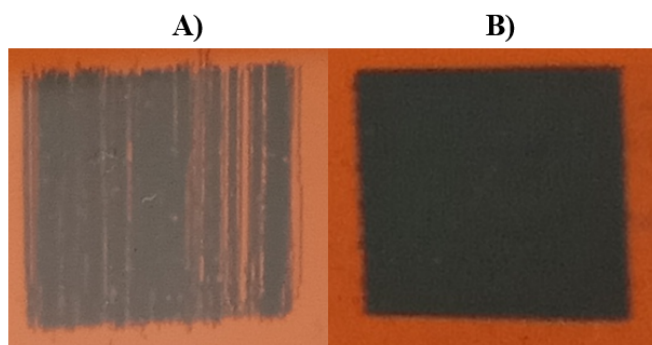


Slika 49. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova amfifilnu nanosrebrnu tintu *inkjet* ispisanu na 3D poli(vinil-butiralu).

4.4. *Inkjet* ispis grafenske tinte

U svrhu pronalaska najbolje kombinacije grafenske tinte i podloge provedena je optimizacija procesa *inkjet* ispisa i IPL obrade grafenske Sigma Aldrich tinte ispisanu na poliimidnoj podlozi. Grafenska tinta obrađena pri optimalnim uvjetima intenzivne pulsirajuće svjetlosti će se koristiti u razvoju radne i protuelektrode u troelektrodnom senzorskom sustavu.

Inkjet ispis Sigma Aldrich grafenske tinte proveden je na poliimidnoj podlogu pri rezoluciji od 1440 x 1440 kapi po inchu te „srednja + velika“ kapljica, Slika 50. Ostale kombinacije rezolucije i veličine kapi nisu dale homogen ispis ili zadovoljavajuću pokrivenost površine podloge.



Slika 50. Prikaz rezultata ispisa Sigma Aldrich grafenske tinte na poliimidu nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

4.4.1. IPL obrada grafenske tinte

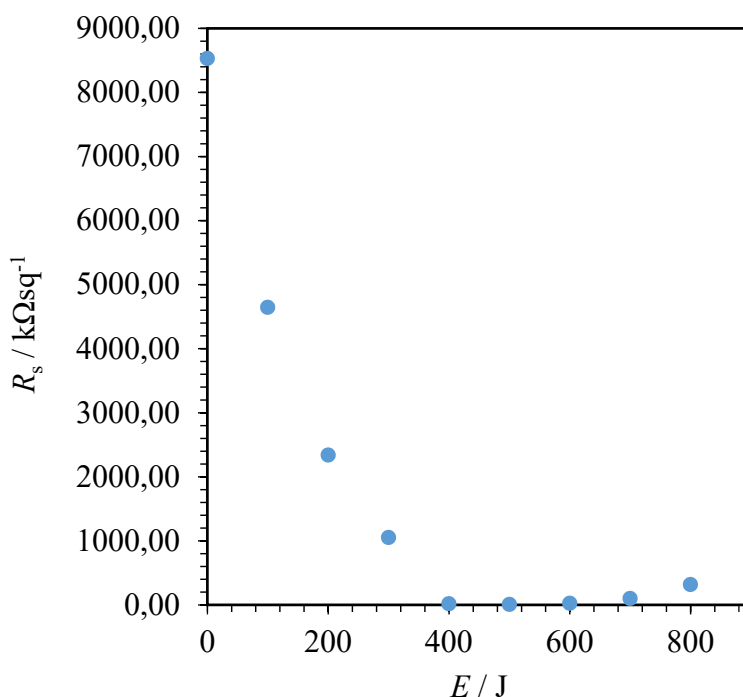
Inkjet ispisana grafenska tinta podvrgnuta je optimizaciji obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlosti, također koristeći statističku programsku podršku Design-Expert. Ispitivanje je provedeno s ciljem pronalaska najbolje kombinacije grafenske tinte i podloge za izradu troelektrodnog senzorskog sustava.

Rezultati preliminarnih ispitivanja raspona energije za Sigma Aldrich grafensku tintu *inkjet* ispisanu na poliimidu u 1 sloju dani su u Tablica 27. Prije IPL obrade grafenski sloj je pokazao megaohmski otpor. Primjenom intenzivne pulsirajuće svjetlosti taj površinski otpor se smanjuje do nekoliko kiloohma pri energijama u rasponu od 400 J do 600 J. Pri energijama iznad 800 J dolazi do uništavanja sloja grafena zbog lokalnog pregrijavanja, Slika 51.

Tablica 27. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade Sigma Aldrich grafenske tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Substrat	Tinta	E/V	E/J	broj pulseva	$R_s/k\Omega sq^{-1}$	stdev	RSD/%
PI	Sigma Aldrich grafen	0	0	0	8528,99	4439,74	52,05
		2500	100	1	4643,34	4539,10	97,76
		2500	200	1	2339,04	236,70	10,12
		2500	300	1	1052,37	445,95	42,38
		2500	400	1	18,28	8,01	43,79
		2500	500	1	5,91	2,85	48,27
		2500	600	1	24,65	17,80	72,23
		2500	700	1	98,74	152,21	154,16
		2500	800	1	316,78	469,19	148,11
		2500	900	1	1492,41	2190,02	146,74

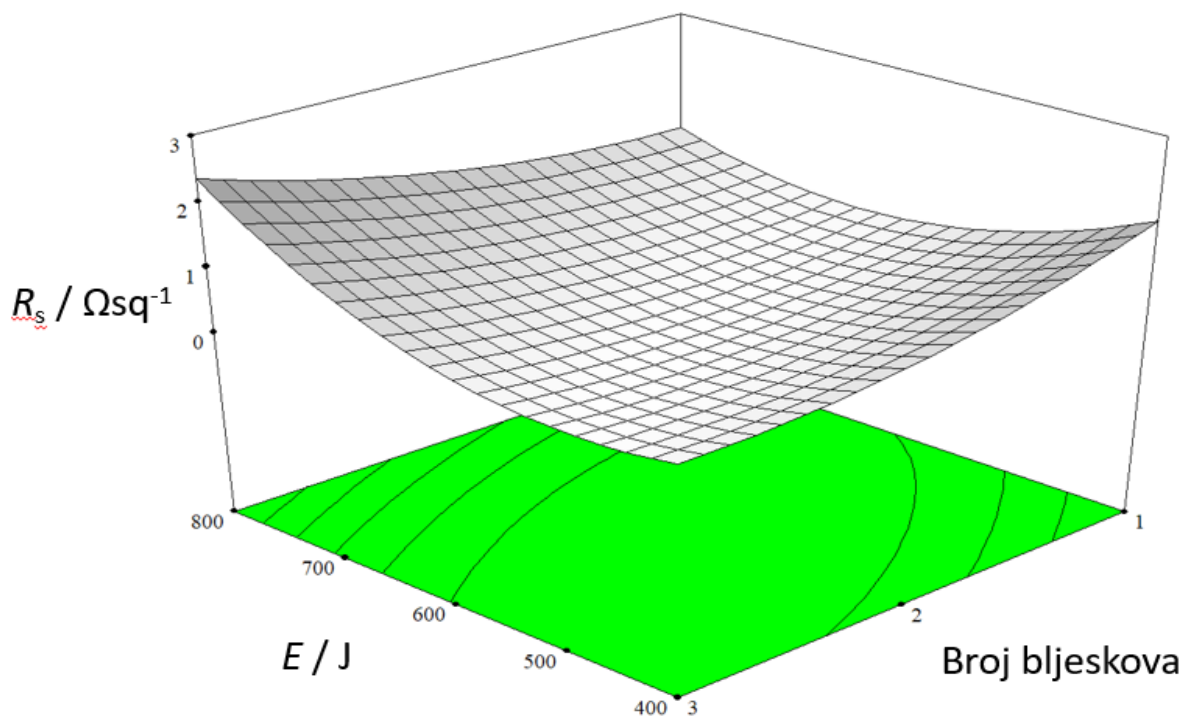
Kao ulaz za dizajniranje plana eksperimenata u programskoj podršci, korištenjem metode odzivnih površina (trorazinski faktorijel) odabran je raspon energija od 400 do 800 J pri konstantnom naponu od 2500 V. Raspon broja bljeskova je 1-3 uz konstantan broj slojeva koji je iznosio 1.



Slika 51. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade Sigma Aldrich grafenske tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Unosom ulaznih vrijednosti u programsku podršku Design-Expert dobiven je plan eksperimenta, Tablica 54 (Prilog 6). Nakon što je za svaku kombinaciju izvršeno mjerenje površinskog otpora, rezultati su uneseni u Design-Expert. Analizom je utvrđeno da eksperimentalne rezultate *inkjet* ispisane Sigma Aldrich grafenske tinte najbolje opisuje kvadratni model za koji je F-vrijednost 234,10, a p-vrijednost je manja od 0,0001, Tablica 55 (Prilog 6). Model čija je p-vrijednost manja od 0,05 dobro opisuje eksperimentalne rezultate. Analizom varijance pojedinih članova modela utvrđeno je da A, A2, B2 i AB imaju značajnu ulogu na opisani model, P-vrijednost za svakog od njih je manja od 0,05, odnosno iznosi 0,0001. Eksperimentalno dobiveni rezultati pokazuju visoku korelaciju s modelom predviđenim točkama,

Tablica 56 (Prilog 6). Za sve kombinacije eksperimentalnih podataka t-vrijednosti su u granici $\pm 3,500$.gh



Slika 52. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za *inkjet* ispisanu Sigma Aldrich grafensku tintu na poliimidu.

Optimizacija parametara za obradu Sigma Aldrich grafenske tinte inkjet ispisane na poliimidu vršen je uz uvjete zadane u Tablica 28. Svi parametri su držani u rasponu dok je površinski otpor težio postići minimum.

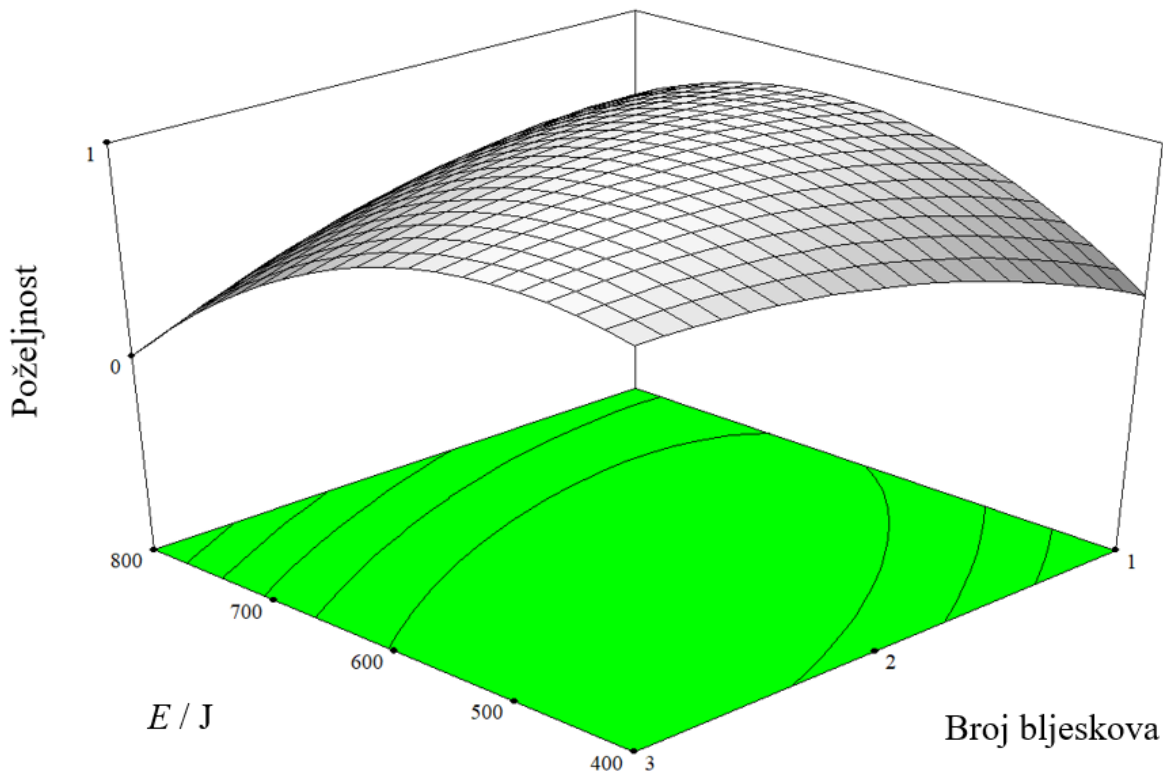
Tablica 28. Kriteriji za optimizaciju obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu Sigma Aldrich grafensku tintu na poliimidu.

Parametar	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost
Energija / J	u rasponu	400	800	3
Broj bljeskova	u rasponu	1	3	3
Površinski otpor ($k\Omega/sq$)	minimalan	0,31	2,35	3

Tablica 29 prikazuje rezultate optimizacije. U Design-Expert programskoj podršci dobivena je jedna kombinacija parametara koja daje najnižu vrijednost površinskog otpora. Najpogodnija energija je 539 J uz 3 bljeska, Slika 53.

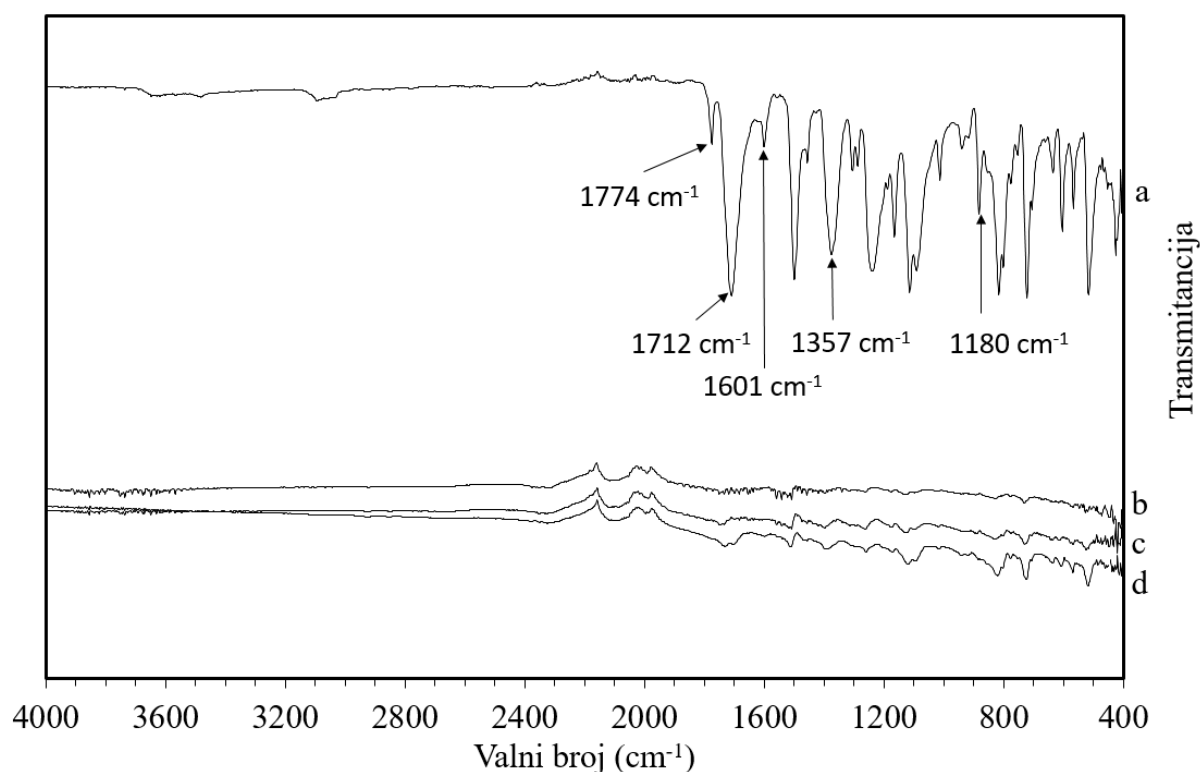
Tablica 29. Rezultat optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za *inkjet* ispisanu Sigma Aldrich grafensku tintu na poliimidu.

Redni broj	Energija / J	Broj bljeskova	Površinski otpor ($k\Omega/sq$)	Poželjnost
1	539	3	0,3524	0,979



Slika 53. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova za Sigma Aldrich grafensku tintu *inkjet* ispisanu na poliimidu.

Spektroskopska analiza termalno i IPL obrađenih grafenskih uzoraka provedena je pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama Slika 54. Budući da grafen nema karakteristične pikove pratit ćemo smanjenje intenziteta pikova poliimida. Vidimo kako neobrađeni (d) grafen slabije zasjenjuje pikove poliimida od primjerice IPL (b) obrađenog grafena ili toplinski (c) obrađenog sloja grafena. Takav rezultat upućuje nas na zaključak da obje obrade dovode do stvaranja kompaktnog sloja grafena na poliimidnoj podlozi.

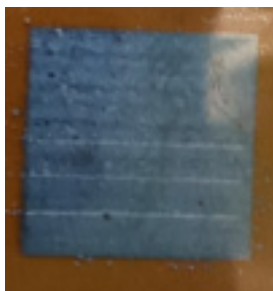


Slika 54. Prikaz FTIR spektara za a) poliimidni film, b) termalno obrađen *inkjet* ispisan grafen, c) *inkjet* ispisan grafen obrađen intenzivnom pulsirajućom svjetlošću, d) neobrađeni grafen.

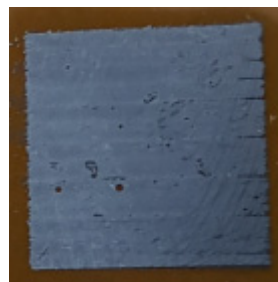
4.5. Površinska i morfološka karakterizacija nanomaterijala

Da bi se ispitao utjecaj IPL-a na površinska svojstva *inkjet* ispisanog materijala provedena je obrada grafenske, Sigma Aldrich tinte na poliimidu termalnim postupkom pri 300° C u trajanju od 30 min prema uputama proizvođača te IPL-om pri optimalnim uvjetima energije od 539 J i

3 bljeska. Optimalni uvjeti IPL obrade definirani su u poglavlju 4.4.1. Slika 55 prikazuje kvadrate dimenzija 10 mm x 10 mm nakon termalne i fototermalne obrade.



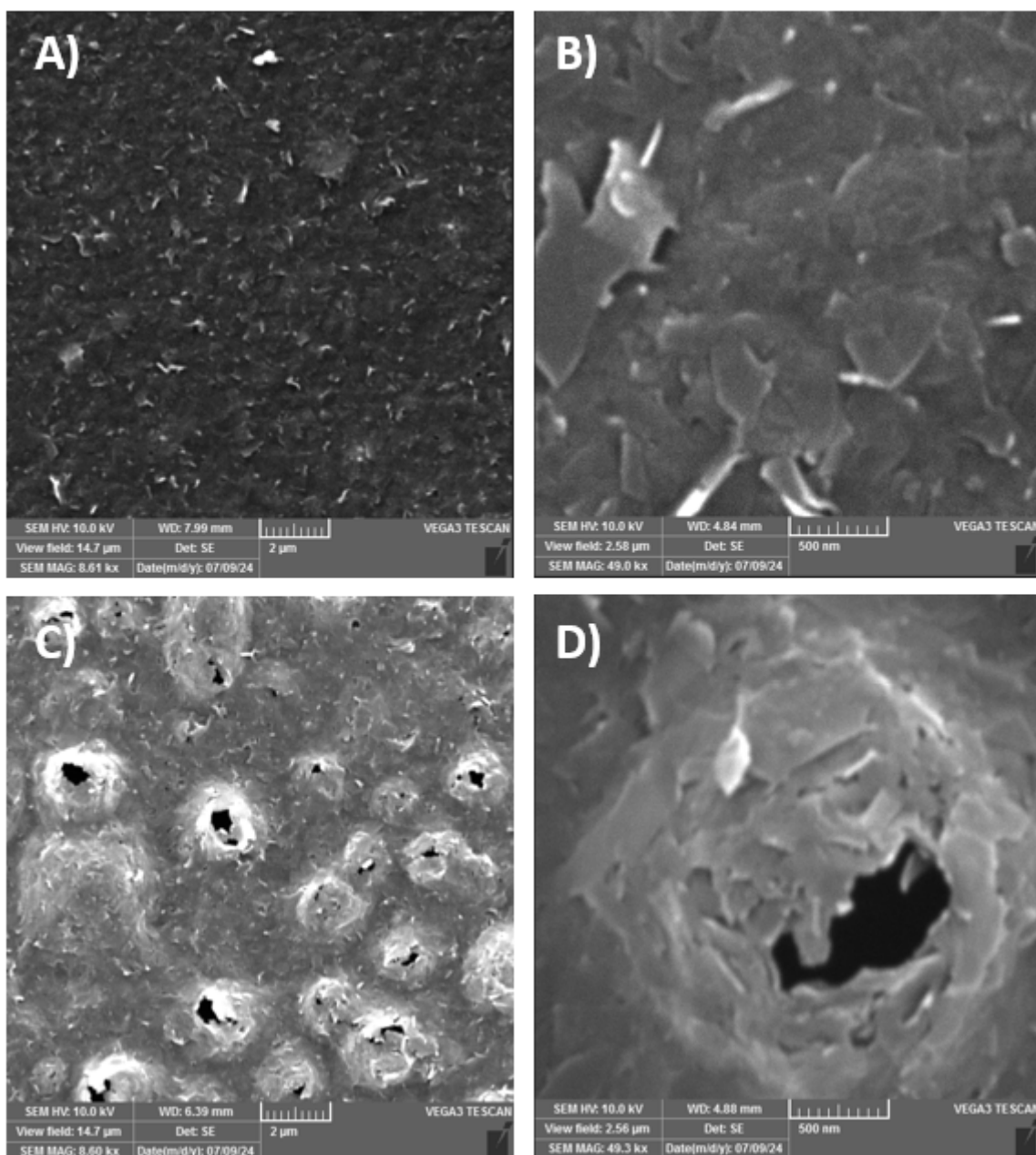
a)



b)

Slika 55. Prikaz *inkjet* ispisane Sigma Aldrich grafičke tinte ispisane na polimidu nakon:
a) termalne obrade, b) obrade pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Ukoliko promotrimo i usporedimo uzorke nakon obrade ne primjećuje se značajnija razlika. Vodoravne linije na površini su posljedica nesavršenosti procesa *inkjet* ispisa. U elektrodama za detekciju analita hrapavost površine igra značajnu ulogu. Kako bi se odredila morfologija grafičke elektrode obrađene intenzivnom pulsirajućom svjetlošću korišten je pretražni elektronski mikroskop. Dobiveni su mikrografovi za termalno obrađenu tintu i IPL obrađenu tintu pri uvećanjima od 8600 puta te 49000 puta, Slika 56. Usporedimo li mikropovršinu termalno obrađenog grafena s IPL obrađenim možemo vidjeti znatnu razliku u uniformnosti površine. IPL obrada uzrokuje stvaranje „kratera“ koji doprinose hrapavosti površine. Ta pojava moguća je uslijed naglog isparavanja zaostalog otapala između slojeva grafena koji evaporira pod utjecajem bljeska.



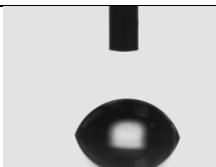
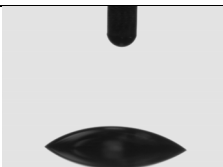
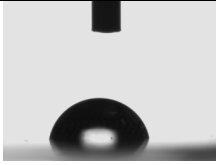
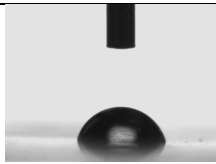
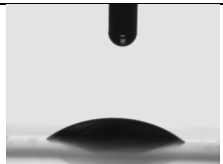
Slika 56. Prikaz SEM mikrografova za A) termalno obrađen *inkjet* ispisan sloj Sigma Aldrich grafena pri uvećanju 8610 puta te B) pri uvećanju 49000 puta, C) IPL obrađen Sigma Aldrich sloj grafena pri uvećanju od 8600 puta te D) pri uvećanju od 49300 puta.

Naime, možemo zaključiti da IPL obrada povećava aktivnu površinu što za rezultat ima poboljšanje analitičkih svojstava elektrode. Kako bi se odredio kontaktni kut za grafen obrađen na oba načina korištene su dvije kapljevine, voda i dijodometan. Njihove površinske napetosti dane su u Tablica 30. Dok Tablica 31. prikazuje rezultate mjerenja kontaktnog kuta pomoću goniometra.

Tablica 30. Površinske napetosti dijodometana i vode.

Kapljevina	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
H ₂ O	72,80	21,80	51,00
Dijodometan	50,80	50,80	0,00

Tablica 31. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta.

UZORAK	H ₂ O $\theta / ^\circ$	Dijodometan $\theta / ^\circ$
Poliimid	$73,1 \pm 1,4$	$38,2 \pm 0,8$
Inkjet ispisani grafen (termalno obrađen)	$78,6 \pm 1,9$	$38,8 \pm 2,4$
Inkjet ispisani grafen (IPL obrađen)	$74,5 \pm 3,1$	$40,1 \pm 0,6$
Poliimid		
Inkjet ispisani grafen (termalno obrađen)		
Inkjet ispisani grafen (IPL obrađen)		

Kontakti kut za poliimid (Kapton) iznosi $73,1 \pm 1,4^\circ$ što ga čini hidrofilnim isto vrijedi i za grafen obrađen termalnom metodom čiji je kontaktni kut s vodom $78,6 \pm 1,9^\circ$, a za grafen obrađen fototermalnom metodom iznosi $74,5 \pm 3,1^\circ$. Ukoliko usporedimo kontaktne kuteve između dva načina obrade fototermalno (IPL) obrađeni grafen je nešto hidrofilniji u usporedbi s toplinski obrađenim. Povećanje hidrofilnosti IPL obradom ide u prilog primjeni fototermalno tretiranog grafena u analizi vodenih sustava. Visoku vrijednost mjerne nesigurnosti od $3,1^\circ$ možemo pripisati nesavršenosti *inkjet* ispisane površine te potencijalnog začepljenja mlaznica pisača. Kontaktni kutovi s dijodometanom su značajno manji što upućuje na nepolarnost površine *inkjet* ispisanog grafena i poliimida. U svrhu procjene slobodne energije površine korištena su dva modela: Owens-Wendt i Wuov model.

Korištenjem prethodno izvedenih Owens-Wendtovog i Wuovog modela (3.6.) procijenjene su disperzijska i polarna komponenta slobodne energije površine i ukupna energija površine toplinski obrađenog grafena i grafena obrađenog intenzivnom pulsirajućom svjetlosti, Tablica 32 i Tablica 33.

Tablica 32. Slobodna energija površine poliiimida, *inkjet* ispisanog te termalno obrađenog grafena i *inkjet* ispisanog te fototermalno obrađenog grafena- Owens-Wendtov model.

UZORAK	γ^d (mNm ⁻¹)	γ^p (mNm ⁻¹)	γ^{uk} (mNm ⁻¹)
poliimid	40,53	5,82	46,35
<i>inkjet</i> ispisani grafen (termalno obrađen)	40,19	3,85	44,04
<i>inkjet</i> ispisani grafen (IPL obrađen)	39,56	5,51	45,07

Tablica 33. Slobodna energija površine poliiimida, *inkjet* ispisanog te termalno obrađenog grafena i *inkjet* ispisanog te fototermalno obrađenog grafena- Wuov model.

UZORAK	γ^d (mNm ⁻¹)	γ^p (mNm ⁻¹)	γ^{uk} (mNm ⁻¹)
poliimid	40,99	11,30	52,29
<i>inkjet</i> ispisani grafen (termalno obrađen)	40,69	8,95	49,64
<i>inkjet</i> ispisani grafen (IPL obrađen)	40,12	10,84	50,96

Možemo uočiti kako je polarna komponenta slobodne energije površine grafena nakon obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlosti (IPL) veća nego nakon toplinske obrade što ima pozitivan utjecaj na analizu vodenih medija i daje prednost IPL obradi u odnosu na termalnu obradu. U provedenom eksperimentu energija međupovršine (γ_{sl}), rad adhezije (W_{sl}) i koeficijent vlaženja (S_{sl}) izračunati su iz komponenata energije površine svakog pojedinog sustava koristeći Owens-Wendtov i Wuov model s ciljem određivanja kompatibilnosti sustava poliimid-grafen te koja je obrada pogodnija za ostvarivanje bolje adhezije, Tablica 34, Tablica 35.

Tablica 34. Slobodna energija međupovršine, rad adhezije i koeficijent vlaženja za poliidimid, inkjet ispisani termalno obrađen grafen i inkjet ispisani fototermalno obrađen grafen- Owens-Wendtov model.

UZORAK	γ_{sl} (mNm ⁻¹)	W_{sl} (mNm ⁻¹)	S_{sl} (mNm ⁻¹)
PI / Grafen T	0,40	89,99	1,91
PI / Grafen IPL	0,02	91,40	1,26

Tablica 35. Slobodna energija međupovršine, rad adhezije i koeficijent vlaženja za poliidimid, inkjet ispisani termalno obrađen grafen i inkjet ispisani fototermalno obrađen grafen- Wuov model.

UZORAK	γ_{sl} (mNm ⁻¹)	W_{sl} (mNm ⁻¹)	S_{sl} (mNm ⁻¹)
PI / Grafen T	0,27	101,65	2,38
PI / Grafen IPL	0,02	103,23	1,31

Kako bi se ostvarila dobra adhezija rad adhezije bi trebao biti što veći. Usporedimo li toplinsku i fototermalnu obradu pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti bolja adhezija se postiže nakon obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću. Energija međupovršine je znatno niža ukoliko se obrada vrši intenzivnom pulsirajućom svjetlošću (za oba modela). Primjenom intenzivne pulsirajuće svjetlosti dolazi do površinskog taljenja polimida u kontaktu s nanočesticama grafena koje djelomično penetriraju u polimer i tako osiguravaju bolju adheziju [172]. Rad kohezije procijenjen je korištenjem Owens-Wendtovog modela, Tablica 36 te Wuovog modela, Tablica 37.

Tablica 36. Rad kohezije za poliidimid, termalno obrađen grafen i fototermalno obrađen grafen- Owens-Wendtov model.

UZORAK	W_c (mNm ⁻¹)
PI	92,70
Grafen T	88,08
Grafen IPL	90,14

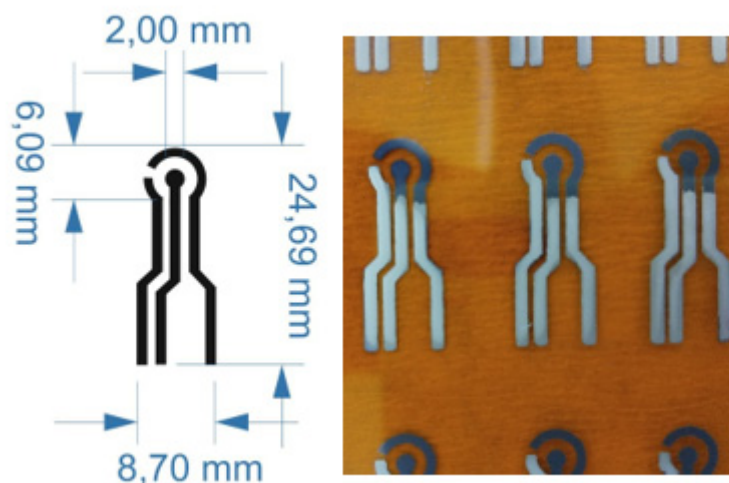
Tablica 37. Rad kohezije za poliimid, termalno obrađen grafen i fototermalno obrađen grafen-
Wuov model.

UZORAK	W_c (mNm ⁻¹)
PI	104,58
Grafen T	99,28
Grafen IPL	101,94

Rad adhezije između poliimida i *inkjet* ispisanog grafena je veći od rada kohezije grafena nakon toplinske i fototermalne obrada. Takav rezultat potvrđuje zadovoljavajuću interakciju između poliimida i grafena te s pouzdanošću možemo potvrditi primjenu IPL obrađenog sustava u sensorima za analizu vodenih otopina.

4.6. Razvoj senzora za azitromicin

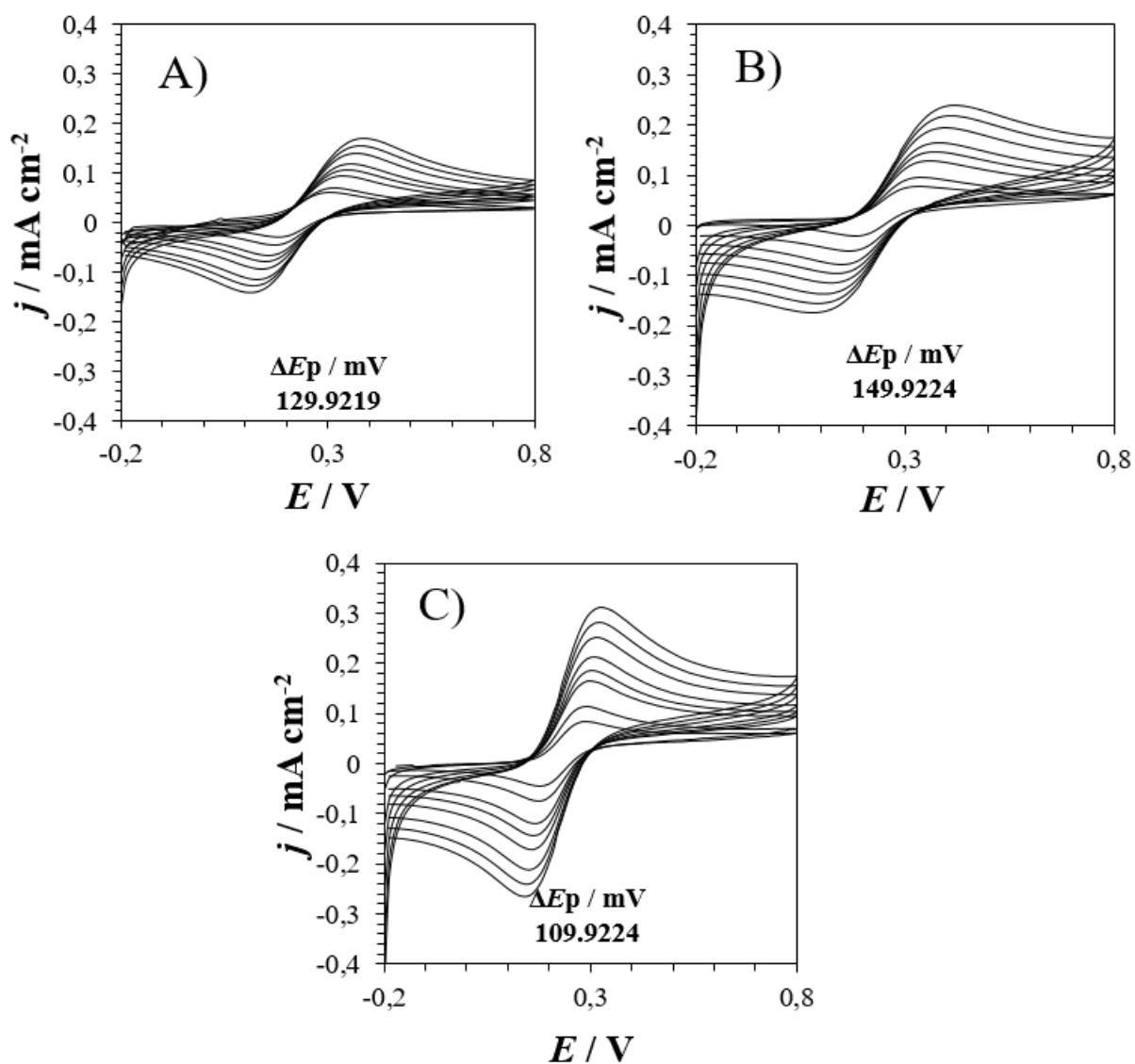
Na temelju prethodno provedenih optimizacija *inkjet* ispisa nanosrebrnih tinti na različitim podlogama te obrade pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti razvijen je elektrokemijski senzor za detekciju azitromicina. Najbolja svojstva nakon obrade IPL-om pokazala je Sigma Aldrich grafenska tinta *inkjet* ispisan na poliimidu pri uvjetima od 2500 V te 539 J i 3 bljeska. Dok je od nanosrebrnih tinti optimalna svojstva i najbolju stabilnost pokazala Dycotec nanosrebrna tinta. Slika 57 prikazuje *inkjet* ispisani i IPL obrađeni senzora za detekciju azitromicina.



Slika 57. Prikaz dizajna troelektrodnog sustava (lijevo) i *inkjet* ispisanih troelektrodnih sustava na poliimidnoj podlozi za detekciju azitromicina.

4.6.1. Elektrokemijska svojstva senzora za azitromicin

Kako bi se usporedila elektrokemijska svojstva *inkjet* ispisanog i IPL obrađenog troelektrodnog sustava s toplinski obrađenim *inkjet* ispisanim sustavom te sitotiskanom komercijalnom ugljikovom elektrodom snimljeni su ciklički voltamogrami u rasponu brzina promjena potencijala od 10 mV/s do 250 mV/s. Kao redoks proba korišten je 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ u 1M KCl kao pomoćnom elektrolitu, Slika 58. Razlika potencijala između oksidacijskog i redukcijanskog strujnog vrha najmanja je za *inkjet* ispisani sustav obrađen intenzivnom pulsirajućom svjetlošću te iznosi 109,9 mV. Dok za termalno obrađen *inkjet* ispisani sustav iznosi znatno više, 149,9 mV. Takav rezultat je u korelaciji s prethodno demonstriranim istraživanjima [173, 174].



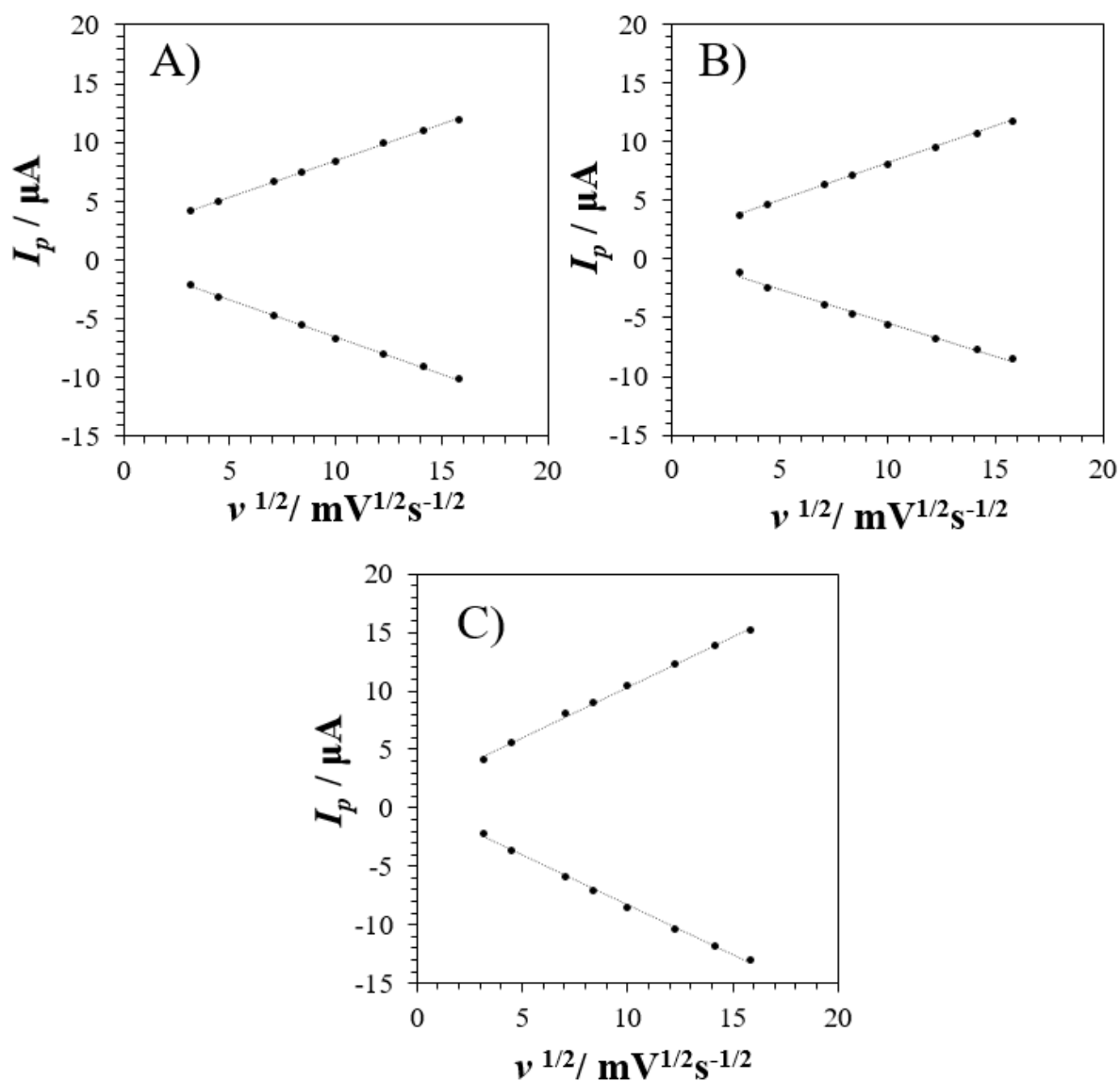
Slika 58. Ciklički voltamogrami u 0,001 M vodenoj otopini heksacijanoferata (II)/(III) i 1 M KCl-a pri brzini promjene potencijala od 10 do 250 mVs⁻¹ za A) sitoispisanu ugljikovu elektrodu (Micrux), B) *inkjet* ispisanu toplinski obrađenu grafensku elektrodu, C) *inkjet* ispisanu IPL obrađenu grafensku elektrodu.

Procjena konstante brzine izmjene elektrona (k^0) na njenoj površini izvršena je korištenjem Nicholsonove metode [175]. Iz prethodno izračunatih razlika potencijala strujnih vrhova (ΔE_p) pri različitim vrijednostima brzine promjene potencijala pomoću izraza:

$$\psi = \frac{(0,0021n\Delta E_p - 0,6288)}{(1 - 0,017n\Delta E_p)} \quad (21)$$

procijenjena je bezdimenzijska veličina Ψ [176].

Slika 59 prikazuje ovisnosti vrijednosti visine strujnih maksimuma / minimuma o korijenu brzine promjene potencijala. Ukoliko je prikazana ovisnost linearna to je indikator da je brzina procesa koji se odvija na elektrodi definiran procesom difuzije.

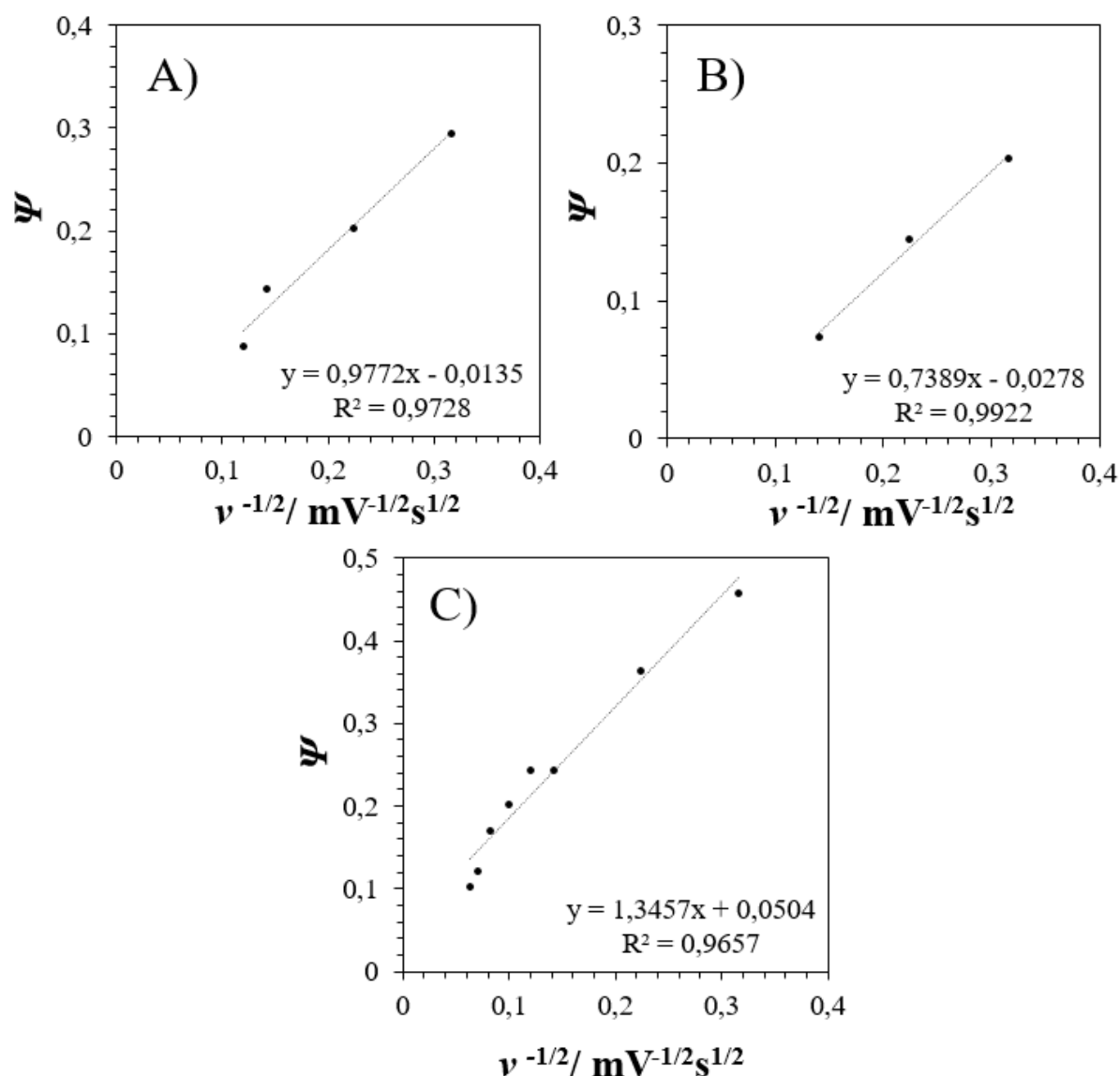


Slika 59. Prikaz ovisnosti visine oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova o korijenu brzine promjene potencijala za: A) sitoispisanu ugljikovu elektrodu (Micrux), B) *inkjet* ispisanu toplinski obrađenu grafensku elektrodu, C) *inkjet* ispisanu IPL obrađenu grafensku elektrodu.

Slika 60 prikazuje ovisnost prethodno izračunatih parametara Ψ o recipročnoj vrijednosti korijena brzine promjene potencijala, $v^{-1/2}$. Ukoliko primjenimo izraz: tg

$$\Psi = k_0 \left(\frac{\pi n D F}{RT} \right)^{-\frac{1}{2}} v^{-\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Pri čemu v predstavlja brzinu promjene potencijala, D je difuzijski koeficijent koji za korišteni sustav elektrolita iznosi $6,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [177, 178], n broj izmijenjenih elektrona, R univerzalna plinska konstanta, F Faradayeva konstanta, a T je termodinamička temperatura [178].



Slika 60. Prikaz ovisnosti bezdimenzijske veličine Ψ o recipročnoj vrijednosti korijena brzine promjene potencijala za: A) sitoispisanu ugljikovu elektrodu (Micrux), B) *inkjet* ispisanu toplinski obrađenu grafensku elektrodu, C) *inkjet* ispisanu IPL obrađenu grafensku elektrodu.

Korištenjem Randles-Sevcik jednadžbe procijenjena je elektroaktivna površina radnih elektroda za sva tri sustava.

$$i_p = 0,4463 nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Pri čemu je i_p visina strujnog vala, a A elektroaktivna površina radne elektrode [30]. Primjenom gornjeg izraza možemo usporediti kinetičke parametre i aktivnu površinu svih analiziranih senzora, Tablica 38.

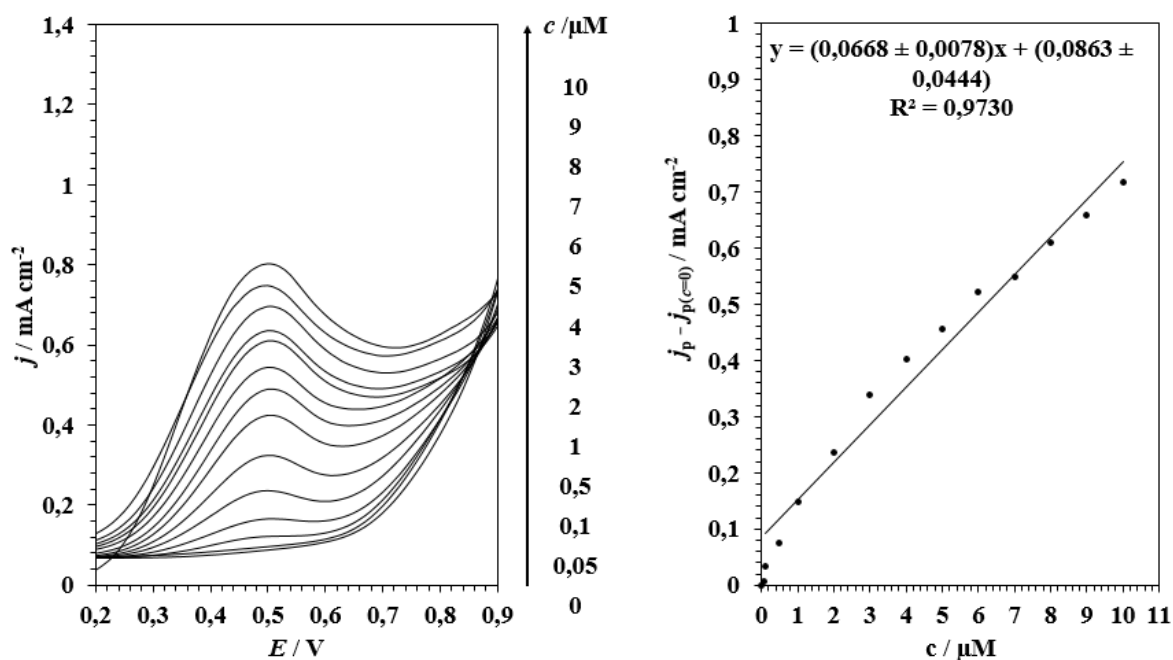
Tablica 38. Usporedba kinetičkih parametara i aktivne površine sitoispisane ugljikove elektrode, toplinski obrađene *inkjet* ispisane elektrode i IPL obrađene *inkjet* ispisane elektrode.

Sitoispisana ugljikova elektroda	Termalno obrađena <i>inkjet</i> ispisana elektroda	IPL obrađena <i>inkjet</i> ispisana elektroda
$A = 0,0612 \text{ cm}^2$ $A_{\text{geom}} = 0,071 \text{ cm}^2$ $k^\circ = 0,0279 \text{ cm s}^{-1}$ $\Delta E_p = 129,92 \text{ mV}$	$A = 0,0539 \text{ cm}^2$ $A_{\text{geom}} = 0,049 \text{ cm}^2$ $k^\circ = 0,0211 \text{ cm s}^{-1}$ $\Delta E_p = 149,92 \text{ mV}$	$A = 0,0596 \text{ cm}^2$ $A_{\text{geom}} = 0,049 \text{ cm}^2$ $k^\circ = 0,0384 \text{ cm s}^{-1}$ $\Delta E_p = 109,92 \text{ mV}$

Ukoliko usporedimo elektroaktivne površine vidimo da IPL obrađena *inkjet* ispisana elektroda ima najveću specifičnu površinu. Naime njena aktivna površina je 20 % veća od geometrijske što je posljedica stvaranja takozvanih „kratera“ na površini uslijed treutnog isparavanja zaostalog otapala između slojeva grafena tijekom primjene IPL-a, Slika 56. Kod termalno obrađene elektrode aktivna površine je 10 % veća od geometrijske. U slučaju sitoispisane ugljikove elektrode njena aktivna površine je za 14 % manja od geometrijske. Razlog tome može biti prisutnost stabilizatora koji blokiraju aktivna mjesta na površini elektrode. Također, konstanta brzine izmjene elektrona je najveća upravo za IPL obrađen *inkjet* ispisani sustav, $k^\circ = 0,0384 \text{ cm s}^{-1}$. Za sitoispisanu ugljikovu elektrodu ona iznosi $0,0279 \text{ cm s}^{-1}$ dok je za toplinski obrađenu *inkjet* ispisanu $0,0211 \text{ cm s}^{-1}$ [173, 174]. Naime k° definira izvedbu elektrodnog materijala, govori koliko brzo se odvija izmjena elektrona između analita i površine elektrode [179]. Stoga je cilj da ispitivana elektroda ima što višu vrijednost k° .

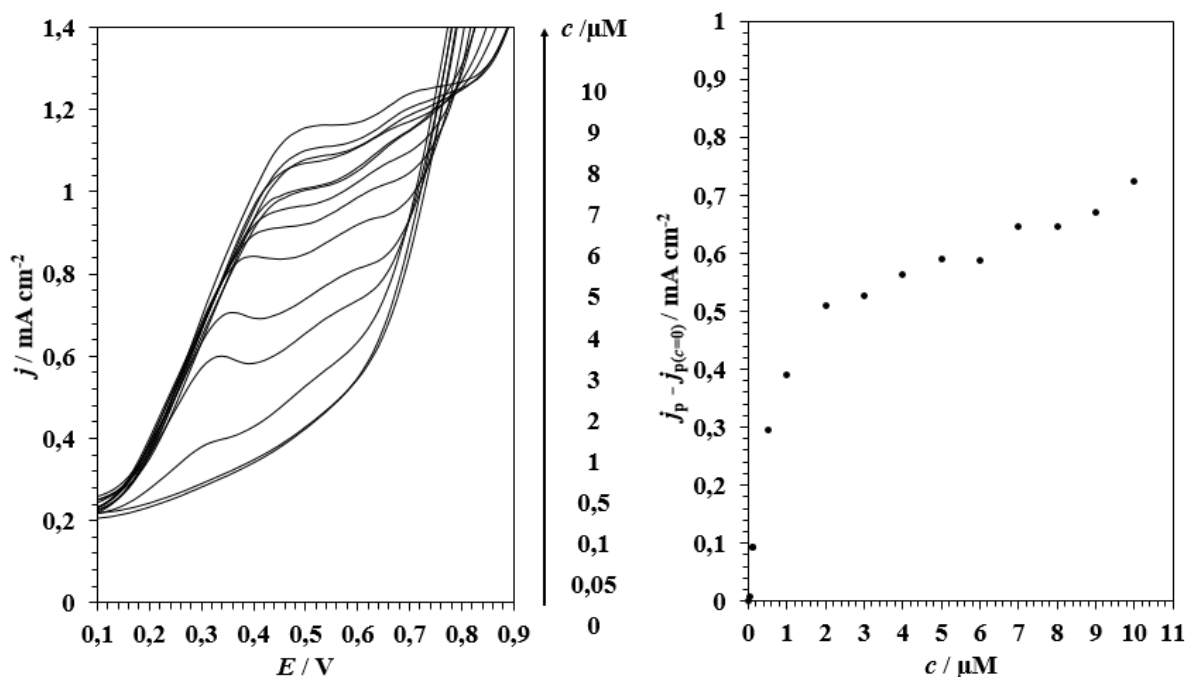
4.6.2. Analitička svojstva senzora za azitromicin

Za testiranje *inkjet* ispisanog i IPL obrađenog senzora kao modalni analit odabran je azitromicin. Koristeći diferencijalnu pulsnu voltametriju pri 50 mV/s ($E_{\text{pulse}} = 0,2$ V; $t_{\text{pulse}} = 0,02$ s) u rasponu koncentracija azitromicina od 0,05 do 10 μM uz 0,05 M NaHCO_3 kao pomoćni elektrolit provedena je kalibracija komercijalnog sitoispisanog ugljikovog senzora, toplinski obrađenog *inkjet* ispisanog senzora te IPL obrađenog *inkjet* ispisanog senzora. Za komercijalnu sitoispisanu elektrodu oksidacijski pik se nalazi na otprilike 0,5 V, Slika 61. Povećanjem koncentracije azitromicina raste i struje oksidacijskog maksimuma. Ta ovisnost je linearna u rasponu koncentracija od 0,1 do 10 μM te se može opisati jednadžbom $j_p - j_{p(0)} (\mu\text{A cm}^{-2}) = (66,8 \pm 7,8) c(\mu\text{M}) + (86,3 \pm 44,4)$ uz $R^2 = 0,9730$.



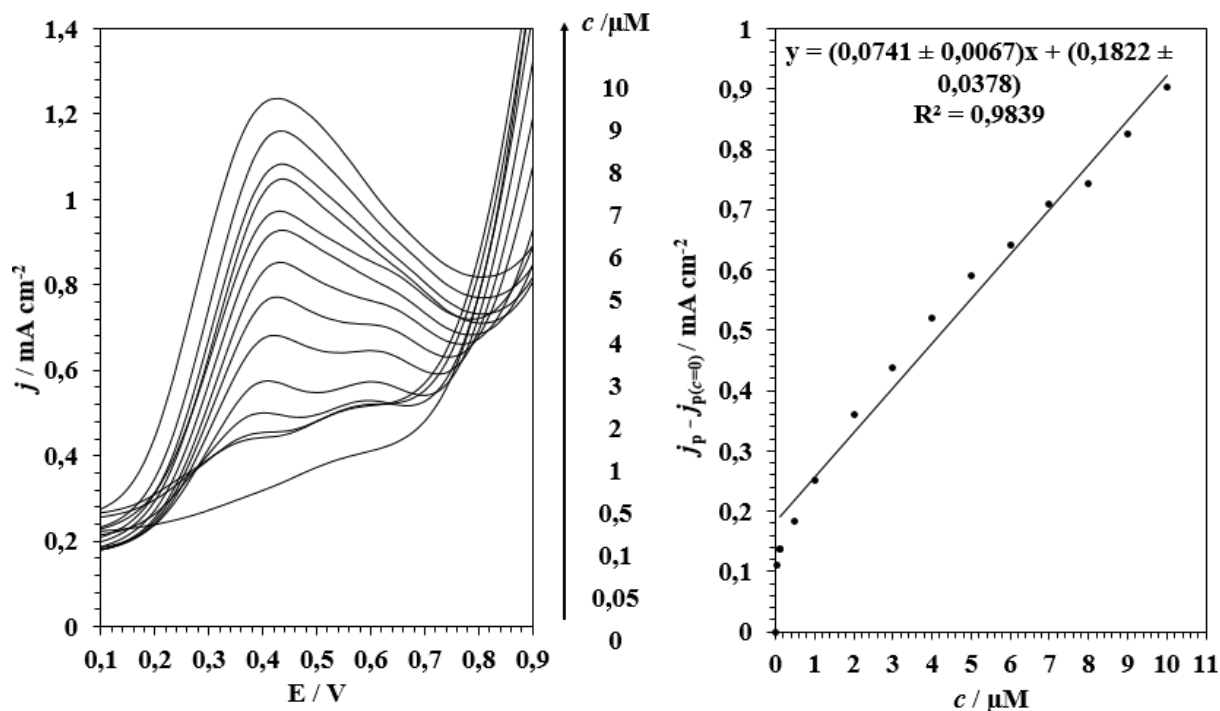
Slika 61. Prikaz diferencijalnih pulsni voltamograma pri različitim koncentracijama azitromicina u 0,05 M NaHCO_3 na Micrux sitotiskanoj elektrodi ($v = 0,05$ V s^{-1} ; $E_{\text{pulse}} = 0,2$ V; $t_{\text{pulse}} = 0,02$ s)(lijevo) i pripadajući kalibracijski pravac (desno).

Toplinski obrađena inkjet ispisan elektroda znatno gubi na osjetljivosti pri višim koncentracijama azitromicina, iznad 2 μM . Iz tog razloga za taj sustav nije provedena regresijska analiza, Slika 62.



Slika 62. Prikaz diferencijalnih pulsnih voltamograma pri različitim koncentracijama azitromicina u 0,05 M NaHCO_3 na toplinski obrađenom *inkjet* ispisanom sustavu ($\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$; $E_{\text{pulse}} = 0,2 \text{ V}$; $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ s}$) (lijevo) i pripadajući kalibracijski pravac (desno).

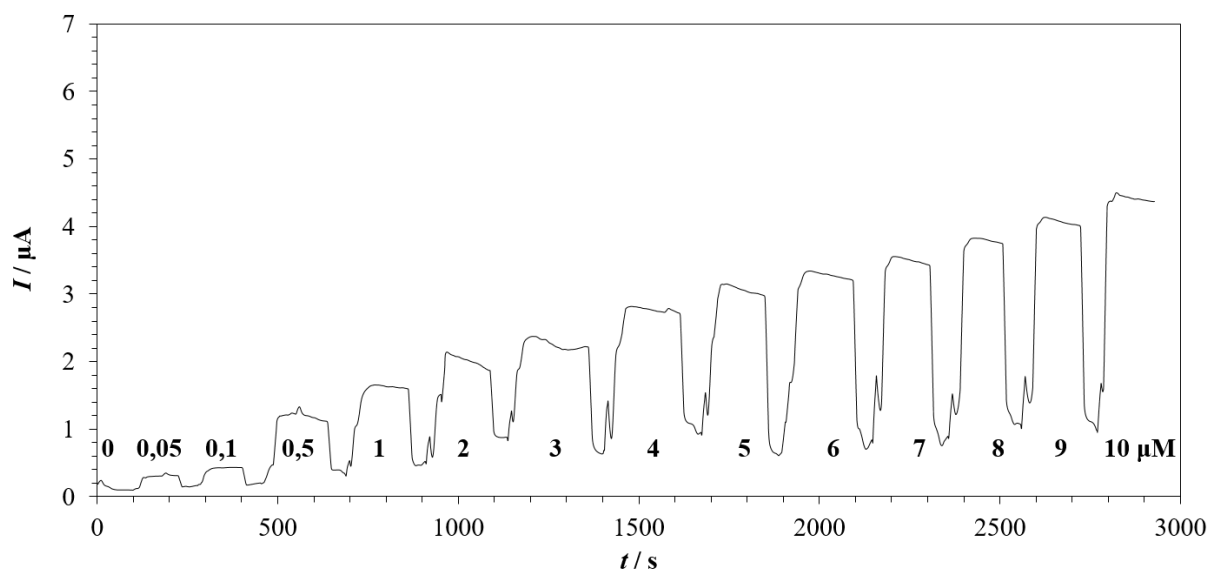
Jednadžba koja se dobije regresijskom analizom rezultata dobivenih *inkjet* ispisanim i IPL obrađenim senzorom, u rasponu koncentracija od 0,1 do 10 μM , glasi $j_p - j_{p0} (\mu\text{A cm}^{-2}) = (74,1 \pm 6,7) c (\mu\text{M}) + (182,2 \pm 37,8)$ dok je $R^2 = 0,9839$. Korištenjem izraza $3\sigma/s$, izračunata je donja granica detekcije. U ovom slučaju σ predstavlja standardnu devijaciju u koncentraciji azitromicina 0,0624 μM ($n = 10$) a s je nagib kalibracijskog pravca (Slika 63). Uvrštavanjem u formulu dobije se vrijednost $\text{LOD} = 0,0624 \mu\text{M}$. Ukoliko usporedimo analitička svojstva *inkjet* ispisanih senzora obrađenih toplinskom metodom i IPL-om zaključujemo da obrada intenzivnom pulsirajućom svjetlošću ima znatan učinak na osjetljivost senzora.



Slika 63. Prikaz diferencijalnih pulsnih voltamograma pri različitim koncentracijama azitromicina u 0,05 M NaHCO₃ na IPL obrađenom *inkjet* ispisanom sustavu ($v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$; $E_{\text{pulse}} = 0,2 \text{ V}$; $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ s}$) (lijevo) i pripadajući kalibracijski pravac (desno).

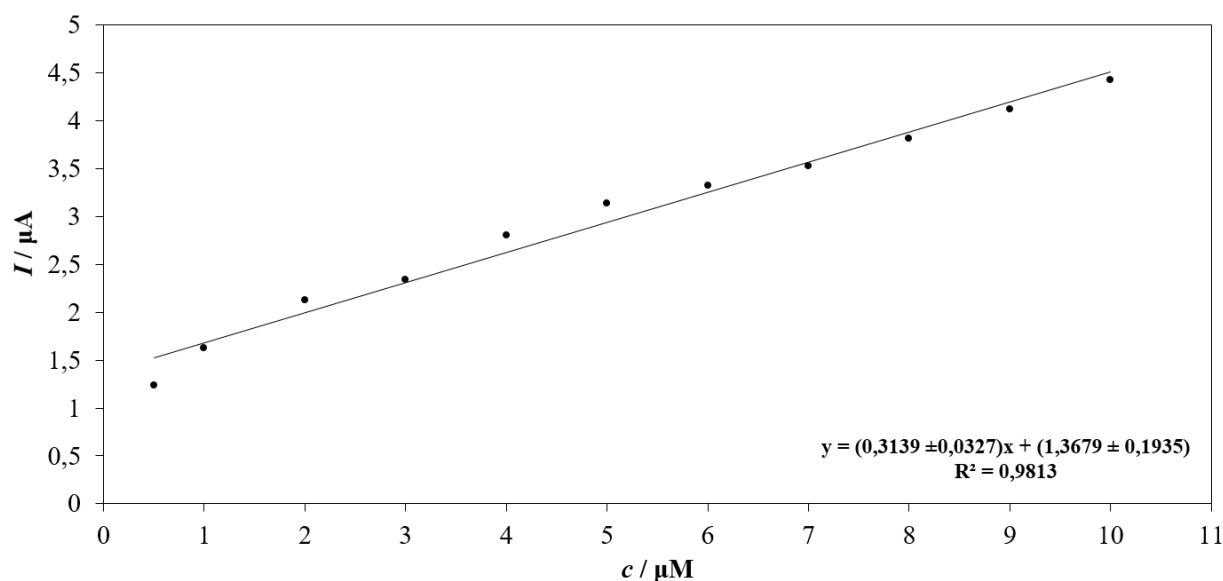
Za sva tri analizirana senzora oksidacijski pikovi azitromicina se nalaze u rasponu potencijala od 0,4 do 0,5 V. Takav rezultat upućuje na nastanak amonijevog radikal-kationa prelaskom jednog elektrona s dušikova atoma [180]. Ukoliko usporedimo rezultate dobivene *inkjet* ispisanim i IPL obrađenim senzorom s literaturnim podacima za slične senzore, možemo zaključiti kako razvijeni senzor ima vrlo slična svojstva uz znatno jednostavniju izvedbu [181, 182, 183, 184, 185, 186].

Osim šaržnih mjerenja provedena je i kontinuirana detekcija azitromicina u protoku pomoću kronoamperometrije te konstantnom naponu od 0,6 V (Slika 64). Mjerenja su provedena u protočnoj ćeliji pri protoku od 1 ml/min. Kontinuirani dotok azitromicina je osiguravala pumpa s instaliranom špricom volumena 10 ml. Prolazak više koncentracije azitromicina kroz ćeliju manifestira se porastom jakosti struje. Nakon čega slijedi vrijeme stabilizacije koje traje sve dok ćelijom protječe uzorak azitromicina.



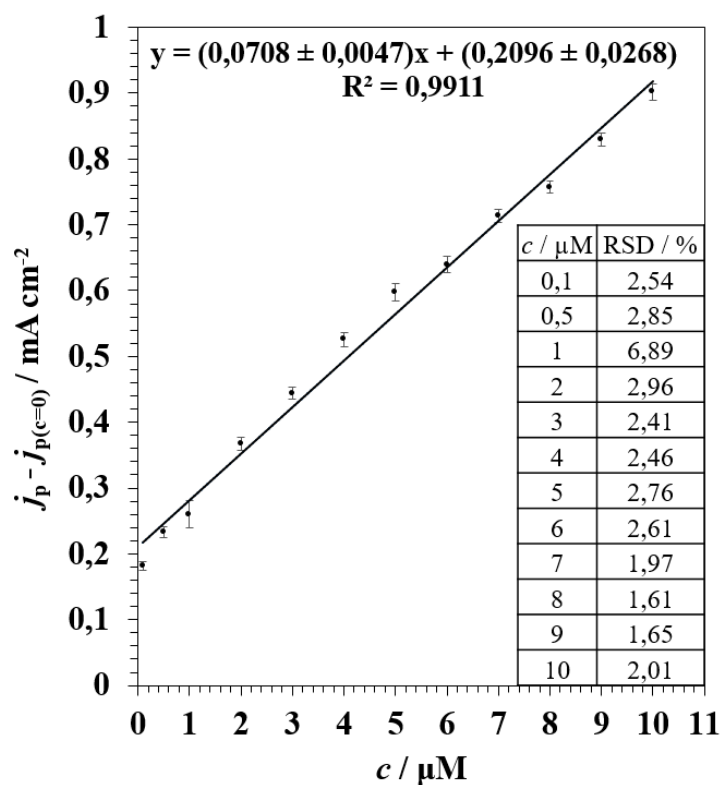
Slika 64. Kronoamperometrijska detekcija azitromicina u protoku (1 ml/min) pri potencijalu od 0,6 V u 0,05 M NaHCO₃ kao pomoćnom elektrolitu.

Ukoliko grafički prikažemo ovisnost aritmetičke sredine struje za svaku analiziranu koncentraciju azitromicina dobijemo kalibracijski pravac u rasponu od 0,5 do 10 μM, Slika 65. Jednadžba koja opisuje ovisnost jakosti struje o koncentraciji azitromicina glasi: $I (\mu\text{A}) = (0,3139 \pm 0,0327) c(\mu\text{M}) + (1,3679 \pm 0,1935)$, a R^2 iznosi 0,9813. Ukoliko primijenimo istu formulu kao i u šaržnim mjerenjima možemo izračunati donju granicu detekcije koja iznosi 0,0014 μM ($N=10$). Također moguće je primijetiti kako su jakosti struja pri kontinuiranim mjerenjima znatno niža nego prilikom šaržne detekcije. Razlog tome je smanjenje koncentracijskog gradijenta na površini elektrode zbog kontinuirane dobave svježije otopine azitromicina.



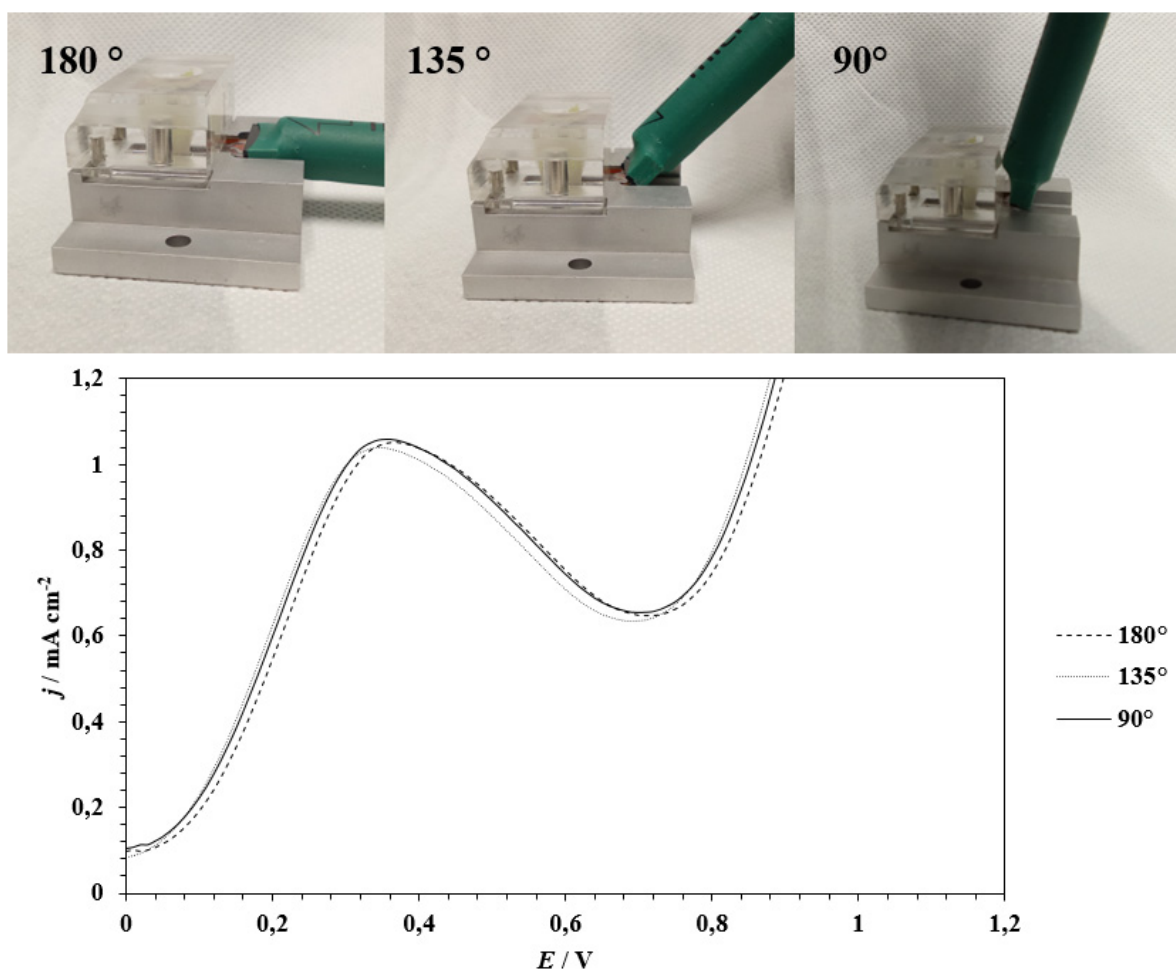
Slika 65. Kalibracijski pravac dobiven iz kontinuirane detekcije azitromicina u protoku (1 ml/min) pri potencijalu od 0,6 V u 0,05 M NaHCO₃ kao pomoćnom elektrolitu.

Ponovljivost je izuzetno bitno svojstvo senzora. U ovom istraživanju ona je određena usporednim snimanjem diferencijalnih pulsnih voltamograma pri različitim koncentracijama azitromicina (0,1 - 10 μM) za 5 senzora proizvedenih *inkjet* ispisom i obrađenih intenzivnom pulsirajućom svjetlošću, Slika 66. Prosječna relativna standardna devijacija iznosi svega 2,73 % što je u korelaciji sa sličnim sensorima demonstriranim u literaturi [187, 188].



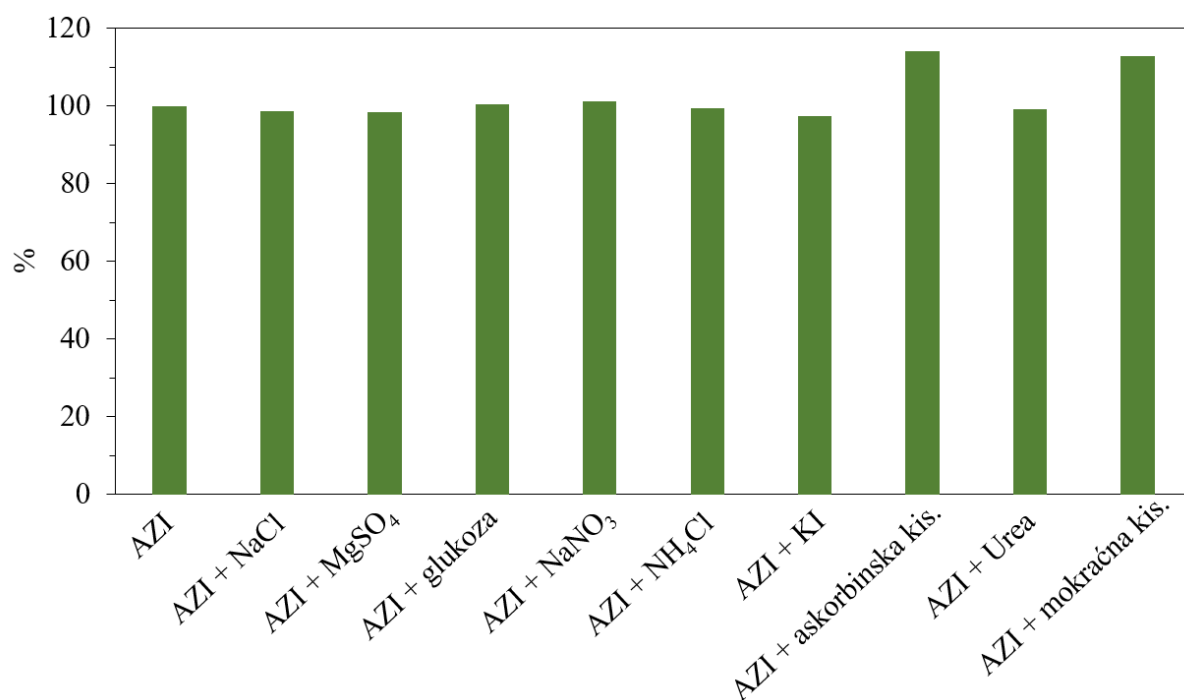
Slika 66. Kalibracijski pravac i pripadajuće relativne standardne devijacije (RSD) za pet IPL obrađenih inkjet ispisanih senzora ($c = 0,1 - 10 \mu\text{M}$).

Fleksibilnost razvijenog senzora je demonstrirana snimanjem diferencijalnih pulsnih voltamograma u koncentraciji azitromicina od $10 \mu\text{M}$. Tijekom analize senzor je bio savijen pod kutovima od otprilike 180° , 135° i 90° (Slika 67). Kako možemo primijetiti savijanje senzora ne utječe na konačan rezultat mjerenja, izračunata standardna devijacija iznosi samo 1,2 %.



Slika 67. Prikaz diferencijalnih pulsnih voltamograma u otopini azitromicina koncentracije 10 μM ($\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$; $E_{\text{pulse}} = 0,2 \text{ V}$; $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ s}$) i 0,05 M NaHCO_3 kao pomoćnom elektrolitu.

Selektivnost senzora proizvedenog primjenom intenzivne pulsirajuće svjetlosti i *inkjet* ispisa je određena u prisutnosti potencijalnih interferenata kao što su NaCl , MgSO_4 , glukoze, NaNO_3 , NH_4Cl , KI , askorbinske kiseline, ureje i mokraćne kiseline. Koncentracija azitromicina je iznosila 5 μM kao i dodanih interferenata. Slika 68 prikazuje omjer visine pika uzorka koji sadrži azitromicin i 5 μM interferenta u odnosu na visinu pika azitromicina bez dodatka interferenta. U prisutnosti NaCl , MgSO_4 , glukoze, NaNO_3 , NH_4Cl , KI i ureje ne primijeti se značajna promjena u visini maksimuma struje oksidacije. Dok se odziv u prisutnosti mokraćne kiseline i askorbinske kiseline znatno mijenja i to za 14,08 % te 12,86 %. Uzrok tome je što mokraćna i askorbinska kiselina imaju oksidacijski pik blizu maksimuma oksidacije azitromicina [189, 190]. Stoga razvijeni senzor nije namijenjen za detekciju azitromicina u biološkim uzorcima kao što su urin ili krv.



Slika 68. Detekcija 0,5 μ M azitromicina u prisutnosti poencijalnih interferenata: NaCl, MgSO₄, Glukose, NaNO₃, NH₄Cl, KI, askorbinske kiseline, uree, mokraćne kiseline koncentracije 0,5 μ M.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je primijenjena intenzivna pulsirajuća svjetlost za obradu *inkjet* ispisanih nanomaterijala u svrhu razvitka elektrokemijskog senzora na fleksibilnim i toplinski osjetljivim podlogama. Kako bi se odabrala najbolja kombinacija polimerne podloge i tinte provedena je optimizacija *inkjet* ispisa. Korištene su različite nanosrebrne tinte poput amfifilne nanosrebrne tinte, komercijalnih Novacentrix i Dycotec tinti te komercijalna grafenska Sigma Aldrich tinta. Ustanovljeno je da se optimalna pokrivenost i homogenost površine ispisanog filma dobije pri rezoluciji 1440 x 1440 kapi po inchu i veličini kapljice “srednja + velika”. Optimizacija obrade pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti provedena je korištenjem programske podrške Design-Expert. Za amfifilnu nanosrebrnu tintu nađeno je da pri 5 ispisanih slojeva na poli(etilen-tereftalatnoj) podlozi optimalnoj obradi dovodi izlaganje IPL-u pri uvjetima energije od 1600 J do 2400 J te 1-3 bljeska. Ista tinta ispisana na poliimidnu podlogu postići će najniži površinski otpor ukoliko se obradi u rasponu energija od 660 J do 900 J i 2 bljeska ukoliko je ispisano 5 slojeva tinte. Posljednja podloga koja je korištena za ispis amfifilne nanosrebrne tinte je 3D poli(vinil-butiral). Optimalni uvjeti IPL obrade, koji dovode do minimalnog površinskog otpora su: 5 slojeva tinte, 300 - 700 J i 1 - 3 bljeska. U obradi su korištene i druge, komercijalne tinte te je za Novacentrix nanosrebrnu tintu nađeno da se minimalni površinski otpor postiže obradom pri energiji od 900 J do 1300 J i 1 - 3 bljeska ukoliko je ispisano 5 slojeva tinte na poliimidnu podlogu. Optimalni uvjeti za Dycotec nanosrebrnu tintu ispisanu na poliimid su 4 sloja, energija u rasponu od 290 J do 594 J te 1-3 bljeska. Sigma Aldrich, komercijalna grafenska tinta *inkjet* ispisana na poliimidu je pokazala odlična svojstva ukoliko je ispisana u samo jednom sloju, stoga broj ispisa (slojeva) nije optimiran. Najniži površinski otpor se postiže pri energiji od 539 J te 3 bljeska. Upravo su Dycotec nanosrebrna tinta i Sigma Aldrich grafenska tinta odabrane za izradu *inkjet* ispisanog i IPL obrađenog elektrokemijskog senzora za praćenje koncentracije azitromicina. U odnosu na ostale ispitane tinte one su pokazale najniži površinski otpor te najdužu stabilnost uz uvjet minimalne potrošnje materijala.

Intenzivna pulsirajuća svjetlost znatno doprinosi poboljšanju svojstava elektrokemijskog senzora. To je i potvrđeno usporedbom elektroaktivne površine i analitičkih značajki s toplinski obrađenim sensorom. Na temelju provedenih ispitivanja možemo zaključiti da primjenom intenzivne pulsirajuće svjetlosti u kombinaciji s *inkjet* ispisom možemo razviti senzor za praćenje stanja okoliša. Njegovo linearno područje za detekciju azitromicina je 0,1 - 10 μM za šaržna mjerenja dok za protočna ona iznosi 0,5 - 10 μM . Isto tako senzor ima vrlo nisku donju

granicu detekcije od 0,0624 μM (šaržna izvedba) te 0,0014 μM (protočna izvedba). Fleksibilnost senzora je potvrđena snimanjem diferencijalnih pulsni voltamograma pri savijanju senzora od 180°, 135° i 90°, a izračunata standardna devijacija iznosi 1,2 %. Usporedbom rezultata dobivenih korištenjem 5 senzora potvrđena je visoka ponovljivost proizvodnog procesa koji uključuje *inkjet* ispis i IPL obradu (RSD= 2,73 %). Razvijeni senzor se potencijalno može koristiti u analizi azitromicina u vodenim sustavima u svrhu zaštite okoliša.

7. PRILOZI

7.1. Prilog 1

Novacentrix nanosrebrna tinta

Tablica 39. Rezultati mjerenja površinskog otpora Novacentrix nanosrebrne tinte na poliimidu.

Std	Run	A:Energija (J)	B:Broj slojeva	C:Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)
13	1	1100	4	2	1,8521
5	2	900	4	1	2,2516
2	3	1300	3	2	4,0156
10	4	1100	5	1	0,4589
6	5	1300	4	1	1,5698
17	6	1100	4	2	1,4215
8	7	1300	4	3	1,8965
14	8	1100	4	2	1,3256
9	9	1100	3	1	4,5698
1	10	900	3	2	4,5684
11	11	1100	3	3	4,0025
16	12	1100	4	2	1,5236
3	13	900	5	2	0,3253
12	14	1100	5	3	0,3268
4	15	1300	5	2	0,3965
15	16	1100	4	2	1,9852
7	17	900	4	3	1,7851

Tablica 40. Analiza varijance za Novacentrix nanosrebro *inkjet* ispisano na poliimidu (kvadratni model).

Parametar	Suma kvadrata	DF	Srednji kvadrat	F-vrijednost	p-vrijednost
Model	32,80	9	3,64	70,19	< 0,0001
A	0,14	1	0,14	2,66	0,1466
B	30,61	1	30,61	589,57	< 0,0001
C	0,088	1	0,09	1,70	0,2341
A ²	0,061	1	0,06	1,18	0,3136
B ²	1,44	1	1,44	27,69	0,0012
C ²	0,075	1	0,08	1,45	0,2680
AB	0,097	1	0,09	1,87	0,2132
AC	0,16	1	0,16	3,03	0,1253
BC	0,047	1	0,05	0,91	0,3714
Ostatak	0,36	7	0,05		
Podudaranje	0,041	3	0,01	0,17	0,9122
Pogreška	0,32	4	0,08		
Cor Total	33,16	16			

Tablica 41. Dijagnostika analize varijance za Novacentrix nanosrebro *inkjet* ispisano na poliimidu (kvadratni model).

Std	Eks. vrijednost	Predviđena vrijednost	Ostatak	Poluga	St. ostatak	Cookova udaljenost	Vrijednost-t
1	4,5684	4,5700	-0,0016	0,75	-0,0144	0,000006	-0,013410
2	4,0156	3,9950	0,0205	0,75	0,1803	0,009760	0,167384
3	0,3253	0,3458	-0,0205	0,75	-0,1800	0,009760	-0,167380
4	0,3965	0,3948	0,0016	0,75	0,0144	0,000063	0,013408
5	2,2516	2,3104	-0,0588	0,75	-0,5160	0,080046	-0,487610
6	1,5698	1,6508	-0,0810	0,75	-0,7114	0,151829	-0,683820
7	1,7851	1,7040	0,0810	0,75	0,7114	0,151829	0,683815
8	1,8965	1,8376	0,0588	0,75	0,5165	0,080046	0,487613
9	4,5698	4,5093	0,0605	0,75	0,5310	0,084598	0,501850
10	0,4589	0,3795	0,0794	0,75	0,6969	0,145710	0,668845
11	4,0025	4,0819	-0,0794	0,75	-0,6960	0,145710	-0,668840
12	0,3268	0,3873	-0,0605	0,75	-0,5310	0,084598	-0,501850
13	1,8521	1,6216	0,2305	0,20	1,1309	0,031978	1,158254
14	1,3256	1,6216	-0,2960	0,20	-1,4523	0,052735	-1,6087000
15	1,9852	1,6216	0,3636	0,20	1,7840	0,079573	2,236769
16	1,5236	1,6216	-0,0980	0,20	-0,4808	0,005700	-0,452730
17	1,4215	1,6216	-0,2001	0,20	-0,9818	0,02410	-0,978890

7.2. Prilog 2

Dycotec nanosrebrna tinta

Tablica 42. Rezultati mjerenja površinskog otpora Dycotec nanosrebrne tinte na poliimidu.

Std	Run	A:Energija (J)	B:Broj slojeva	C:Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)
17	1	350	3	2	1,3682
2	2	600	1	2	2,3786
11	3	350	1	3	2,3463
1	4	100	1	2	2,5023
10	5	350	4	1	0,0154
5	6	100	3	1	1,1925
16	7	350	3	2	1,2106
12	8	350	4	3	0,0166
8	9	600	3	3	1,1613
9	10	350	1	1	2,1281
15	11	350	3	2	1,0762
7	12	100	3	3	1,0868
6	13	600	3	1	1,1558
3	14	100	4	2	0,0566
4	15	600	4	2	0,0391
14	16	350	3	2	1,0380
13	17	350	3	2	1,0420

Tablica 43. Analiza varijance za Dycotec nanosrebro *inkjet* ispisano na poliimidu (linearni model).

Parametar	Suma kvadrata	DF	Srednji kvadrat	F vrijednost	P-vrijednost
Model	10,65	3	3,55	281,94	< 0,0001
A	0,00133	1	0,00133	0,11	0,75
B	10,64	1	10,64	845,56	< 0,0001
C	0,00178	1	0,00178	0,14	0,7133
Ostatak	0,16	13	0,013		
Podudaranje	0,083	9	0,00919	0,45	0,8503
Pogreška	0,081	4	0,02		
Cor Total	10,81	16			

Tablica 44. Dijagnostika analiza varijance za Dycotec nanosrebrnu tintu *inkjet* ispisanu na poliimid (linearni model).

Std	Eks. vrijednost	Predviđena vrijednost	Ostatak	Poluga	St. ostatak	Cookova udaljenost	Vrijednost -t
1	2,5	2,33	0,17	0,309	1,827	0,373	2,035
2	2,38	2,31	0,073	0,309	0,777	0,068	0,765
3	0,057	0,025	0,032	0,309	0,338	0,013	0,327
4	0,039	-0,000773	0,04	0,309	0,428	0,02	0,415
5	1,19	1,16	0,029	0,309	0,31	0,011	0,299
6	1,16	1,14	0,018	0,309	0,194	0,004	0,186
7	1,09	1,19	-0,11	0,309	-1,142	0,146	-1,157
8	1,16	1,17	-0,0063	0,309	-0,067	0,001	-0,064
9	2,13	2,3	-0,18	0,309	-1,887	0,398	-2,127
10	0,015	-0,0276	0,018	0,309	0,195	0,004	0,188
11	2,35	2,33	0,012	0,309	0,133	0,002	0,128
12	0,017	0,027	-0,01	0,309	-0,112	0,001	-0,107
13	1,04	1,17	-0,12	0,059	-1,135	0,02	-1,149
14	1,04	1,17	-0,13	0,059	-1,172	0,021	-1,191
15	1,08	1,17	-0,089	0,059	-0,821	0,011	-0,81
16	1,21	1,17	0,045	0,059	0,414	0,003	0,401
17	1,37	1,17	0,2	0,059	1,862	0,054	2,089

7.3. Prilog 3

Amfifilna nanosrebrna tinta na poliimidu

Tablica 45. Rezultati mjerenja površinskog otpora amfifilne nanosrebrne tinte na poliimidu.

Std	Run	A:Energija (J)	B:Broj bljeskova	C:Broj slojeva	Površinski otpor (Ω/sq)
5	1	1600	2	3	0,9485
11	2	2000	1	5	0,2456
13	3	2000	2	4	0,6352
10	4	2000	3	3	0,7452
14	5	2000	2	4	0,5863
1	6	1600	1	4	0,4325
12	7	2000	3	5	0,2856
6	8	2400	2	3	0,8524
16	9	2000	2	4	0,3256
15	10	2000	2	4	0,5896
9	11	2000	1	3	0,7015
4	12	2400	3	4	0,4256
8	13	2400	2	5	0,1895
7	14	1600	2	5	0,2564
3	15	1600	3	4	0,5689
17	16	2000	2	4	0,8542
2	17	2400	1	4	0,7568

Tablica 46. Analiza varijance za amfifilno nanosrebro *inkjet* ispisano na poliimidu (linearni model).

Parametar	Suma kvadrata	DF	Srednji kvadrat	F vrijednost	P-vrijednost
Model	0,65	3	0,22	10,39	0,0009
A	0,0000405	1	0,0000405	0,00196	0,9654
B	0,00154	1	0,00154	0,074	0,7892
C	0,64	1	0,64	31,1	< 0.0001
Podudaranje	0,13	9	0,014	0,4	0,8821
Pogreška	0,14	4	0,035		
Cor Total	0,92	16			

Tablica 47. Dijagnostika analize varijance za amfifilnu nanosrebrnu tintu *inkjet* ispisanu na poliimidu.

Std	Eks. vrijednost	Predviđena vrijednost	Ostatak	Poluga	St. ostatak	Cookova udaljenost	Vrijednost -t
1	0,43	0,56	-0,13	0,309	-1,103	0,136	-1,114
2	0,76	0,57	0,19	0,309	1,569	0,275	1,674
3	0,57	0,54	0,032	0,309	0,269	0,008	0,259
4	0,43	0,54	-0,12	0,309	-0,967	0,104	-0,964
5	0,95	0,83	0,11	0,309	0,953	0,101	0,949
6	0,85	0,84	0,013	0,309	0,112	0,001	0,108
7	0,26	0,27	-0,01	0,309	-0,087	0,001	-0,084
8	0,19	0,27	-0,082	0,309	-0,684	0,052	-0,669
9	0,7	0,85	-0,15	0,309	-1,246	0,173	-1,276
10	0,75	0,82	-0,078	0,309	-0,649	0,047	-0,634
11	0,25	0,28	-0,037	0,309	-0,312	0,011	-0,301
12	0,29	0,26	0,03	0,309	0,254	0,007	0,245
13	0,64	0,55	0,082	0,059	0,589	0,005	0,574
14	0,59	0,55	0,033	0,059	0,239	0,001	0,23
15	0,59	0,55	0,037	0,059	0,263	0,001	0,253
16	0,33	0,55	-0,23	0,059	-1,628	0,041	-1,753
17	0,85	0,55	0,3	0,059	2,158	0,073	2,587

7.4. Prilog 4

Amfifilna nanosrebrna tinta na poli(etilen-tereftalatu)

Tablica 48. Rezultati mjerenja površinskog otpora amfifilne nanosrebrne tinte na poli(etilen-tereftalatu).

Std	Run	A:Energija (J)	B:Broj slojeva	C:Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)
7	1	500	4	3	7,55
16	2	700	4	2	2,15
12	3	700	5	3	1,23
13	4	700	4	2	2,56
11	5	700	3	3	5,83
8	6	900	4	3	2,96
5	7	500	4	1	5,39
9	8	700	3	1	3,12
6	9	900	4	1	5,01
1	10	500	3	2	8,53
17	11	700	4	2	3,08
10	12	700	5	1	0,89
4	13	900	5	2	0,56
14	14	700	4	2	1,35
15	15	700	4	2	2,05
2	16	900	3	2	3,96
3	17	500	5	2	2,59

Tablica 49. Analiza varijance za amfifilno nanosrebro *inkjet* ispisano na poli(etilen-tereftalatu) (kvadratni model).

Parametar	Suma kvadrata	DF	Srednji kvadrat	F vrijednost	P-vrijednost
Model	80,8	9	8,98	16,35	0,0007
A	16,73	1	16,73	30,47	0,0009
B	32,68	1	32,68	59,51	0,0001
C	1,25	1	1,25	2,27	0,1754
A ²	17,97	1	17,97	32,72	0,0007
B ²	0,65	1	0,65	1,19	0,3114
C ²	3,59	1	3,59	6,54	0,0377
AB	1,61	1	1,61	2,94	0,1303
AC	4,43	1	4,43	8,07	0,025
BC	1,4	1	1,4	2,56	0,1538
Ostatak	3,84	7	0,55		
Podudaranje	2,2	3	0,73	1,78	0,2893
Pogreška	1,64	4	0,41		
Cor Total	84,65	16			

Tablica 50. Dijagnostika analize varijance za amfifilnu nanosrebrnu tintu *inkjet* ispisanu na poli(etilen-tereftalatu).

Std	Eks. vrijednost	Predviđena vrijednost	Ostatak	Poluga	St. ostatak	Cookova udaljenost	Vrijednost-t
1	8,53	8,01	0,52	0,75	1,397	0,585	1,522
2	3,96	3,85	0,11	0,75	0,297	0,026	0,277
3	2,59	2,7	-0,11	0,75	-0,297	0,026	-0,277
4	0,56	1,08	-0,52	0,75	-1,397	0,585	-1,522
5	5,39	5,23	0,16	0,75	0,442	0,059	0,415
6	5,01	4,44	0,57	0,75	1,542	0,713	1,756
7	7,55	8,12	-0,57	0,75	-1,542	0,713	-1,756
8	2,96	3,12	-0,16	0,75	-0,442	0,059	-0,415
9	3,12	3,80	-0,68	0,75	-1,839	1,014	-2,367
10	0,89	0,94	-0,054	0,75	-0,145	0,006	-0,135
11	5,83	5,78	0,054	0,75	0,145	0,006	0,135
12	1,23	0,55	0,68	0,75	1,839	1,014	2,367
13	2,56	2,24	0,32	0,2	0,486	0,006	0,458
14	1,35	2,24	-0,89	0,2	-1,34	0,045	-1,438
15	2,05	2,24	-0,19	0,2	-0,284	0,002	-0,264
16	2,15	2,24	-0,088	0,2	-0,133	0	-0,123
17	3,08	2,24	0,84	0,2	1,27	0,04	1,341

7.5. Prilog 5

Amfifilna nanosrebrna tinta na 3D poli(vinil-butiralu)

Tablica 51. Rezultati mjerenja površinskog otpora amfifilne nanosrebrne tinte na 3D poli(vinil-butiralu).

Std	Run	A:Energija (J)	B:Broj slojeva	C:Broj bljeskova	Površinski otpor (Ω/sq)
7	1	300	4	3	4,5623
17	2	500	4	2	4,2564
15	3	500	4	2	3,8742
5	4	300	4	1	4,2654
2	5	700	3	2	7,0256
12	6	500	5	3	2,0145
14	7	500	4	2	4,2563
9	8	500	3	1	8,5635
11	9	500	3	3	8,0642
4	10	700	5	2	2,4621
13	11	500	4	2	4,9865
1	12	300	3	2	9,2563
10	13	500	5	1	2,3659
8	14	700	4	3	5,5698
6	15	700	4	1	5,4256
3	16	300	5	2	2,9856
16	17	500	4	2	4,0256

Tablica 52. Analiza varijance za amfifilno nanosrebro *inkjet* ispisano na 3D poli(vinil-butiralu) (linearni model).

Parametar	Suma kvadrata	DF	Srednji kvadrat	F-vrijednost	P-vrijednost
Model	66,66	3	22,22	34	< 0.0001
A	0,043	1	0,043	0,066	0,8016
B	66,59	1	66,59	101,9	< 0.0001
C	0,021	1	0,021	0,032	0,8606
Ostatak	8,5	13	0,65		
Podudaranje	7,77	9	0,86	4,73	0,0744
Pogreška	0,73	4	0,18		
Cor Total	75,15	16			

Tablica 53. Dijagnostika analize varijance za amfifilnu nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na 3D poli(vinil-butiralu).

Std	Eks. vrijednost	Predviđena vrijednost	Ostatak	Poluga	St. ostatak	Cookova udaljenost	Vrijednost t
1	9,26	7,9	1,36	0,309	2,022	0,457	2,347
2	7,03	7,75	-0,73	0,309	-1,079	0,13	-1,086
3	2,99	2,13	0,86	0,309	1,278	0,182	1,313
4	2,46	1,98	0,48	0,309	0,717	0,057	0,703
5	4,27	5,06	-0,8	0,309	-1,187	0,157	-1,208
6	5,43	4,92	0,51	0,309	0,757	0,064	0,744
7	4,56	4,96	-0,4	0,309	-0,593	0,039	-0,578
8	5,57	4,81	0,76	0,309	1,124	0,141	1,137
9	8,56	7,88	0,69	0,309	1,024	0,117	1,026
10	2,37	2,1	0,26	0,309	0,388	0,017	0,375
11	8,06	7,77	0,29	0,309	0,434	0,021	0,42
12	2,01	2	0,012	0,309	0,018	0	0,017
13	4,99	4,94	0,048	0,059	0,061	0	0,058
14	4,26	4,94	-0,68	0,059	-0,87	0,012	-0,862
15	3,87	4,94	-1,06	0,059	-1,357	0,029	-1,408
16	4,03	4,94	-0,91	0,059	-1,164	0,021	-1,182
17	4,26	4,94	-0,68	0,059	-0,87	0,012	-0,861

7.6. Prilog 6

Sigma Aldrich grafenska tinta na poliimidu

Tablica 54. Rezultati mjerenja površinskog otpora Sigma Aldrich grafenske tinte na poliimidu.

Std	Run	A:Energija (J)	B:Broj bljeskova	Površinski otpor (kΩ/sq)
4	1	400	2	0,9
3	2	800	1	1,1
13	3	600	2	0,4
1	4	400	1	1,7
8	5	600	3	0,7
6	6	800	2	1,5
9	7	800	3	2,4
2	8	600	1	0,8
11	9	600	2	0,3
12	10	600	2	0,4
7	11	400	3	0,6
5	12	600	2	0,4
10	13	600	2	0,3

Tablica 55. Analiza varijance za Sigma Aldrich grafen *inkjet* ispisan na poliimid (kvadratni model).

Parametar	Suma kvadrata	DF	Srednji kvadrat	F vrijednost	P-vrijednost
Model	4,69	5	0,94000	234,1	< 0,0001
A	0,52	1	0,52000	128,82	< 0,0001
B	0,00167	1	0,00167	0,42	0,5396
A ²	1,62	1	1,62000	404,96	< 0,0001
B ²	0,26	1	0,26000	64,76	< 0,0001
AB	1,39	1	1,39000	347,44	< 0,0001
Ostatak	0,028	7	0,00401		
Podudaranje	0,02	3	0,00667	3,3	0,1397
Pogreška	0,00808	4	0,00202		
Cor Total	4,72	12			

Tablica 56. Dijagnostika analize varijance za Sigma Aldrich grafen *inkjet* ispisan na poliimid (kvadratni model).

Std	Eks. vrijednost	Predviđena vrijednost	Ostatak	Poluga	St. ostatak	Cookova udaljenost	Vrijednos-t
1	1,71	1,75	-0,036	0,79	-1,225	0,942	-1,280
2	0,77	0,68	0,088	0,494	1,948	0,618	2,665
3	1,10	1,15	-0,052	0,79	-1,800	2,034	-2,273
4	0,90	0,87	0,034	0,494	0,763	0,095	0,738
5	0,42	0,39	0,028	0,172	0,479	0,008	0,451
6	1,52	1,45	0,068	0,494	1,504	0,368	1,692
7	0,60	0,6	0,00115	0,79	0,040	0,001	0,037
8	0,73	0,72	0,014	0,494	0,319	0,017	0,298
9	2,35	2,37	-0,016	0,79	-0,535	0,180	-0,506
10	0,35	0,39	-0,042	0,172	-0,736	0,019	-0,710
11	0,31	0,39	-0,082	0,172	-1,431	0,071	-1,575
12	0,41	0,39	0,018	0,172	0,305	0,003	0,285
13	0,37	0,39	-0,022	0,172	-0,389	0,005	-0,364

7.7. Popis kratica

Au-F- zlato u obliku cvijeta

CF- ugljična vlakna

CNT- ugljikove nanocjevčice

CV- ciklička voltametrija

DCSBD- dielektrično koplanarno površinsko barijerno pražnjenje (eng. *diffuse coplanar surface barrier discharge*)

DMSA- dimerkaptosukcinskom kiselinom

DPV- diferencijalna pulsna voltametrija

DPI- kapi po inchu (eng. *drops per inch*)

GO- grafenov oksid

Gr- grafen

IL- ionska kapljevina

IPL- intenzivna pulsirajuća svjetlost

MIP- molekularno utisnuti polimeri (eng. *molecularly imprinted polymer*)

MWCNT- višestjenčane ugljikove nanocjevi

MOD- metalnoorganske mreže

PEAK- poli(aril-eter-keton)

PEDOT- poli(3,4-etilendioksitiofen)

PET- poli(etilen-tereftalat)

PI- poliimid

PSS- poli(stiren-sulfonat)

PVB- poli(vinil-butiral)

PVP- poli(vinil-pirolidonom)

rGO- reducirani grafenov oksid

RSD- relativna standardna devijacija

SPCE- sitoispisana ugljikova elektroda

SWV- pravokutnovalna voltometrija

VOC- hlapljive organske komponente (eng. *volatile organic compounds*)

7.8. Popis simbola

D - difuzijski koeficijent [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]

c - koncentracija [mol dm^{-3}]

T_0 - temperatura u vremenu $t=0$ [K]

j - gustoća jakosti struje [A cm^{-2}]

k^0 - konstanta brzine izmjene elektrona [cm s^{-1}]

L - latentana toplina [J kg^{-1}]

r - predstavlja radius nanočestice metala [nm]

ρ_s - gustoća krute faze [kg l^{-1}]

ρ_l - gustoća kapljevite [kg l^{-1}]

γ_s - slobodna energija površine krutine [mN m^{-1}]

γ_{sl} - slobodna energija međupovršine krutina – kapljevina [mN m^{-1}]

γ_l - površinska napetost kapljevine [mN m^{-1}]

γ_v - slobodna energija zraka [mN m^{-1}]

λ - valna duljina [nm]

e_{aq}^- - elektron

Q - naboj [C]

F - Faradayeva konstanta, 96487 C mol^{-1}

E - potencijal [V]

E_{pulse} - naponski puls [V]

$E_{1/2}$ - poluvalni potencijal [V]

R - plinska konstanta, $8,314510 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

S_{sl} - koeficijent vlaženja [mN m^{-1}]

T - apsolutna temperatura [$^{\circ}\text{C}$]

t - vrijeme [s]

t_{pulse} - trajanje naponskog pulsa [s]

z - broj elektrona koji sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji

I_d - predstavlja difuzijsku struju [A]

I - jakost električne struje [A]

κ - električna provodnost [S m^{-1}]

l - razmak između elektroda [mm]

ν - brzina promjene potencijala [V s^{-1}]

A - poprečni presjek [m^2]

7.9. Popis slika

Slika 1. Shematski prikaz izrade inkjet ispisanog i IPL obrađenog senzora.

Slika 2. Grafički prikaz signala pobude i polarografskog vala.

Slika 3. Prikaz signala pobude i signala odziva za voltametriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltametriju.

Slika 4. Prikaz signala pobude i signala odziva u diferencijalnoj pulsnoj voltametriji.

Slika 5. Prikaz signala pobude i signala odziva u pravokutnovalnoj voltametriji.

Slika 6. Shematski prikaz osnovnih dijelova elektrokemijskog senzora.

Slika 7. Shematski prikaz komponenti glave printera.

Slika 8. Ilustracija procesa dobivanja nanomaterijala.

Slika 9. Prikaz različitih oblika nanouglijika: a) ugljikove kvantne točke, b) grafen, c) ugljikove nanocjevčice, d) nanodijamant, f) fuleren.

Slika 10. Struktura grafena.

Slika 11. Shematski prikaz kemijske depozicije iz parne faze.

Slika 12. Proces transporta sloja grafena na željenu podlogu.

Slika 13. Prikaz procesa obrade nanotinte.

Slika 14. Shematski prikaz sustava za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Slika 15. Spektar zračenja Xenon X-1100 lampe [1].

Slika 16. Proces fototermalne redukcije grafenova oksida pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti [1].

Slika 17. Struktura azitromicina.

Slika 18. Fotografija inkjet printera korištenog za ispis uzoraka.

Slika 19. Sustav za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti: a) kontrolna jedinica, b) sustav za hlađenje, c) komora za uzorke.

Slika 20. Prikaz kapljice na čvrstoj površini [1].

Slika 21. Prikaz mjerenja kontaktnog kuta goniometrom Dataphysics OCA 20.

Slika 22. Shematski prikaz troelektrodnog sustava za detekciju azitromicina.

Slika 23. Prikaz spektara suspenzije grafenova oksida u vodi nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Slika 24. Prikaz spektara suspenzije grafenova oksida u etanolu nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Slika 25. Prikaz spektara suspenzije grafenova oksida u puferu pH = 10 nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Slika 26. Prikaz spektara suspenzije grafenova oksida u otopini 0,01 mg/ml PVB-a u etanolu nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Slika 27. Prikaz vizualne promjene srebrova klorida tijekom procesa fototermalne redukcije pri uvjetima: a) bez IPL tretmana, b) 2500 V, 800 J, c) 2500 V, 1400 J, d) 3000 V, 1800 J, e) 3000 V, 2400 J.

Slika 28. UV/Vis spektri srebrova klorida obrađenog intenzivnom pulsirajućom svjetlošću.

Slika 29. Prikaz rezultata ispisa Novacentrix nanosrebrne tinte na poliimidu nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Slika 30. Prikaz rezultata ispisa Dycotec nanosrebrne tinte na poliimidu nakon nespješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Slika 31. Prikaz rezultata ispisa amfifilne nanosrebrne tinte na poli(etilen-tereftalatu) nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Slika 32. Prikaz rezultata ispisa amfifilne nanosrebrne tinte na poliimidu nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Slika 33. Prikaz rezultata ispisa amfifilne nanosrebrne tinte na 3D poli(vinil-butiralu) nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Slika 34. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade Novacentrix nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Slika 35. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva inkjet ispisane Novacentrix nanosrebrne tinte na poliimidu.

Slika 36. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova za Novacentrix nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na poliimidu.

Slika 37. SEM mikrografije inkjet ispisane Novacentrix nanosrebrne elektrode pri uvećanju od 667 x (lijevo) i uvećanju od 2670 x (desno).

Slika 38. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade Dycotec nanosrebrne tinte inkjet ispisane na poliimidu.

Slika 39. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva inkjet ispisane Dycotec nanosrebrne tinte na poliimidu.

Slika 40. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova za Dycotec nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na poliimidu.

Slika 41. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Slika 42. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva inkjet ispisane amfifilne nanosrebrne tinte na poliimidu.

Slika 43. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova amfifilnu nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na poliimidu

Slika 44. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poli(etilen-tereftalatu).

Slika 45. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva inkjet ispisan amfifilne nanosrebrne tinte na poli(etilen-tereftalatu).

Slika 46. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova amfifilnu nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na poli(etilen-tereftalatu).

Slika 47. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na 3D poli(vinil-butiralu).

Slika 48. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za različit broj slojeva *inkjet* ispisan amfifilne nanosrebrne tinte na 3D poli(vinil-butiralu).

Slika 49. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova amfifilnu nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na 3D poli(vinil-butiralu).

Slika 50. Prikaz rezultata ispisa Sigma Aldrich grafenske tinte na poliimidu nakon neuspješnog ispisa (A) i nakon uspješnog ispisa (B).

Slika 51. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja IPL obrade Sigma Aldrich grafenske tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Slika 52. Prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za inkjet ispisanu Sigma Aldrich grafensku tintu na poliimidu.

Slika 53. Prikaz ovisnosti poželjnosti rezultata o energiji i broju bljeskova za Sigma Aldrich grafensku tintu inkjet ispisanu na poliimidu.

Slika 54. Prikaz FTIR spektara za a) poliimidni film, b) termalno obrađen inkjet ispisan grafen, c) inkjet ispisan grafen obrađen intenzivnom pulsirajućom svjetlošću, d) neobrađeni grafen.

Slika 55. Prikaz inkjet ispisan Sigma Aldrich grafenske tinte ispisan na poliimidu nakon: a) termalne obrade, b) obrade pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Slika 56. Prikaz SEM mikrografova za A) termalno obrađen inkjet ispisan sloj Sigma Aldrich grafena pri uvećanju 8610 puta te B) pri uvećanju 49000 puta, C) IPL obrađen Sigma Aldrich sloj grafena pri uvećanju od 8600 puta te D) pri uvećanju od 49300 puta.

Slika 57. Prikaz dizajna troelektrodnog sustava (lijevo) i inkjet ispisanih troelektrodnih sustava na poliimidnoj podlozi za detekciju azitromicina.

Slika 58. Ciklički voltamogrami u 0,001 M vodenoj otopini heksacijanoferata (II)/(III) i 1 M KCl-a pri brzini promjene potencijala od 10 do 250 mVs⁻¹ za A) sitoispisanu ugljikovu

elektrodu (Micrux), B) inkjet ispisanu toplinski obrađenu grafensku elektrodu, C) inkjet ispisanu IPL obrađenu grafensku elektrodu.

Slika 59. Prikaz ovisnosti visine oksidacijskih i redukcijskih strujnih vrhova o korijenu brzine promjene potencijala za: A) sitoispisanu ugljikovu elektrodu (Micrux), B) inkjet ispisanu toplinski obrađenu grafensku elektrodu, C) inkjet ispisanu IPL obrađenu grafensku elektrodu.

Slika 60. Prikaz ovisnosti bezdimenzijske veličine Ψ o recipročnoj vrijednosti korijena brzine promjene potencijala za: A) sitoispisanu ugljikovu elektrodu (Micrux), B) inkjet ispisanu toplinski obrađenu grafensku elektrodu, C) inkjet ispisanu IPL obrađenu grafensku elektrodu.

Slika 61. Prikaz diferencijalnih pulsnih voltamograma pri različitim koncentracijama azitromicina u 0,05 M NaHCO₃ na Micrux sitotiskanoj elektrodi ($v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$; $E_{\text{pulse}} = 0,2 \text{ V}$; $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ s}$)(lijevo) i pripadajući kalibracijski pravac (desno).

Slika 62. Prikaz diferencijalnih pulsnih voltamograma pri različitim koncentracijama azitromicina u 0,05 M NaHCO₃ na toplinski obrađenom inkjet ispisanom sustavu ($v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$; $E_{\text{pulse}} = 0,2 \text{ V}$; $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ s}$)(lijevo) i pripadajući kalibracijski pravac (desno).

Slika 63. Prikaz diferencijalnih pulsnih voltamograma pri različitim koncentracijama azitromicina u 0,05 M NaHCO₃ na IPL obrađenom inkjet ispisanom sustavu ($v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$; $E_{\text{pulse}} = 0,2 \text{ V}$; $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ s}$) (lijevo) i pripadajući kalibracijski pravac (desno).

Slika 64. Kronoamperometrijska detekcija azitromicina u protoku (1 ml/min) pri potencijalu od 0,6 V u 0,05 M NaHCO₃ kao pomoćnom elektrolitu.

Slika 65. Kalibracijski pravac dobiven iz kontinuirane detekcije azitromicina u protoku (1 ml/min) pri potencijalu od 0,6 V u 0,05 M NaHCO₃ kao pomoćnom elektrolitu.

Slika 66. Kalibracijski pravac i pripadajuće relativne standardne devijacije (RSD) za pet IPL obrađenih inkjet ispisanih senzora ($c = 0,1 - 10 \text{ } \mu\text{M}$).

Slika 67. Prikaz diferencijalnih pulsnih voltamograma u otopini azitromicina koncentracije 10 μM ($v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$; $E_{\text{pulse}} = 0,2 \text{ V}$; $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ s}$) i 0,05 M NaHCO₃ kao pomoćnom elektrolitu.

Slika 68. Detekcija 0,5 μM azitromicina u prisutnosti poencijalnih interferenata: NaCl, MgSO₄, Glukose, NaNO₃, NH₄Cl, KI, askorbinske kiseline, uree, mokraćne kiseline koncentracije 0,5 μM .

7.10. Popis tablica

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija i njihovih proizvođača.

Tablica 2. Popis uređaja i njihovih proizvođača.

Tablica 3. Uvjeti redukcije suspenzija grafenova oksida pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 4. Uvjeti redukcije srebrova klorida intenzivnom pulsirajućom svjetlošću.

Tablica 5. Prikaz kombinacije rezolucija tijekom ispisa.

Tablica 6. Prikaz kombinacija veličine kapljice tijekom ispisa.

Tablica 7. Prikaz vrijednosti energija korištenih pri preliminarnim ispitivanjima za svaki uzorak.

Tablica 8. Vrijednosti valnih duljina pri maksimumu apsorbancije suspenzije grafenova oksida u vodi nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Tablica 9. Vrijednosti valnih duljina pri maksimumu apsorbancije suspenzije grafenova oksida u etanolu nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Tablica 10. Vrijednosti valnih duljina pri maksimumu apsorbancije suspenzije grafenova oksida u puferu pH = 10 nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Tablica 11. Vrijednosti valnih duljina pri maksimumu apsorbancije suspenzije grafenova oksida u otopini poli(vinil-butirala) nakon izlaganja intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Tablica 12. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade Novacentrix nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Tablica 13. Kriteriji optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu Novacentrix nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Tablica 14. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu Novacentrix nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Tablica 15. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade Dycotec nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Tablica 16. Kriteriji obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu Dycotec nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Tablica 17. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu Dycotec nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Tablica 18. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Tablica 19. Kriteriji optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Tablica 20. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na poliimidu.

Tablica 21. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na poli(etilen-tereftalatu).

Tablica 22. Kriteriji optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na poli(etilen-tereftalatu).

Tablica 23. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na poli(etilen-tereftalatu).

Tablica 24. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade amfifilne nanosrebrne tinte inkjet tisakne na 3D poli(vinil-butiralu).

Tablica 25. Kriteriji optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na 3D poli(vinil-butiralu).

Tablica 26. Rezultati optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu amfifilnu nanosrebrnu tintu na 3D poli(vinil-butiralu).

Tablica 27. Rezultati preliminarnih ispitivanja IPL obrade Sigma Aldrich grafenske tinte inkjet tisakne na poliimidu.

Tablica 28. Kriteriji za optimizaciju obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu Sigma Aldrich grafensku tintu na poliimidu.

Tablica 29. Rezultat optimizacije obrade intenzivnom pulsirajućom svjetlošću za inkjet ispisanu Sigma Aldrich grafensku tintu na poliimidu.

Tablica 30. Površinske napetosti diiodometana i vode.

Tablica 31. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta.

Tablica 32. Slobodna energija površine poliimida, inkjet ispisanog te termalno obrađenog grafena i inkjet ispisanog te fototermalno obrađenog grafena- Owens-Wendtov model.

Tablica 33. Slobodna energija površine poliimida, inkjet ispisanog te termalno obrađenog grafena i inkjet ispisanog te fototermalno obrađenog grafena- Wuov model.

Tablica 34. Slobodna energija međupovršine, rad adhezije i koeficijent vlaženja za poliimid, inkjet ispisan termalno obrađen grafen i inkjet ispisan fototermalno obrađen grafen- Owens-Wendtov model.

Tablica 35. Slobodna energija međupovršine, rad adhezije i koeficijent vlaženja za poliimid, inkjet ispisan termalno obrađen grafen i inkjet ispisan fototermalno obrađen grafen- Wuov model.

Tablica 36. Rad kohezije za poliimid, termalno obrađen grafen i fototermalno obrađen grafen-Owens-Wendtov model.

Tablica 37. Rad kohezije za poliimid, termalno obrađen grafen i fototermalno obrađen grafen-Wuov model.

Tablica 38. Usporedba kinetičkih parametara i aktivne površine sitoispisane ugljikove elektrode, toplinski obrađene inkjet ispisane elektrode i IPL obrađene inkjet ispisane elektrode.

Tablica 39. Rezultati mjerenja površinskog otpora Novacentrix nanosrebrne tinte na poliimidu.

Tablica 40. Analiza varijance za Novacentrix nanosrebro inkjet ispisano na poliimidu (kvadratni model).

Tablica 41. Dijagnostika analize varijance za Novacentrix nanosrebro inkjet ispisano na poliimidu (kvadratni model).

Tablica 42. Rezultati mjerenja površinskog otpora Dycotec nanosrebrne tinte na poliimidu.

Tablica 43. Analiza varijance za Dycotec nanosrebro inkjet ispisano na poliimidu (linearni model).

Tablica 44. Dijagnostika analize varijance za Dycotec nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na poliimid (linearni model).

Tablica 45. Rezultati mjerenja površinskog otpora amfifilne nanosrebrne tinte na poliimidu.

Tablica 46. Analiza varijance za amfifilno nanosrebro inkjet ispisano na poliimidu (linearni model).

Tablica 47. Dijagnostika analize varijance za amfifilnu nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na poliimidu.

Tablica 48. Rezultati mjerenja površinskog otpora amfifilne nanosrebrne tinte na poli(etilen-tereftalatu).

Tablica 49. Analiza varijance za amfifilno nanosrebro inkjet ispisano na poli(etilen-tereftalatu) (kvadratni model).

Tablica 50. Dijagnostika analize varijance za amfifilnu nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na poli(etilen-tereftalatu).

Tablica 51. Rezultati mjerenja površinskog otpora amfifilne nanosrebrne tinte na 3D poli(vinil-butiralu).

Tablica 52. Analiza varijance za amfifilno nanosrebro inkjet ispisano na 3D poli(vinil-butiralu) (linearni model).

Tablica 53. Dijagnostika analize varijance za amfifilnu nanosrebrnu tintu inkjet ispisanu na 3D poli(vinil-butiralu).

Tablica 54. Rezultati mjerenja površinskog otpora Sigma Aldrich grafenske tinte na poliimidu.

Tablica 55. Analiza varijance za Sigma Aldrich grafen inkjet ispisan na poliimid (kvadratni model).

Tablica 56. Dijagnostika analize varijance za Sigma Aldrich grafen inkjet ispisan na poliimid (kvadratni model).

ŽIVOTOPIS

Marko Zubak rođen je 1. veljače 1994. u Požegi, gdje je završio Prirodoslovno-matematičku Gimnaziju Požega 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. 2017. godine završava diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijske tehnologije i proizvodi pod mentorstvom prof. dr. sc. Ivane Murković Steinberg. Radno iskustvo započinje u tvrtci Cerium d.o.o. kao samostalni ispitivač. Potom se zapošljava kao suradnik za kvalitetu i regulatorne poslove u tvrtci Lola Ribar d.d. Od 2021. zaposlen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Sveučilišta u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije kao asistent-doktorand pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Petra Kassala. Sudionik je 6 međunarodnih znanstvenih skupova te je koautor 8 znanstvenih radova, od čega 6 iz područja doktorskog rada.

Znanstvene publikacije

1. **M. Zubak**, P. Kassal, Scalable fabrication of voltammetric sensors by inkjet printing and intense pulsed light: Azithromycin determination, *Electrochim. Acta* 513 (2025) 145561.
2. Ž. Boček, **M. Zubak**, P. Kassal, Fully inkjet-printed flexible graphene–prussian blue platform for electrochemical biosensing, *Biosensors* 15 (2025) 28.
3. S. Krivačić, Ž. Boček, **M. Zubak**, V. Kojić, P. Kassal, Flexible ammonium ion-selective electrode based on inkjet-printed graphene solid contact, *Talanta* 279 (2024) 126614.
4. S. Krivačić, **M. Zubak**, D. Vrsaljko, P. Kassal, Application of intense pulsed light in the development of poly(vinyl butyral)-based all-solid-state Ag/AgCl reference electrodes // *Electroanalysis* 36 (2024) e202300368.
5. A. Žužić, D. Gracin, **M. Zubak**, J. Macan, K. Salamon, K. Juraić, N. Krstulović, R. Radičić, I. Lukačević, M. Mužević, A. Gajović, The optical properties of strontium manganite thin films prepared by novel phototreatment technique, *J. Alloys Compd.* 951 (2023) 169972.
6. I. Ivanišević, M. Kovačić, **M. Zubak**, A. Ressler, S. Krivačić, Z. Katančić, I. Gudan Pavlović, P. Kassal, Amphiphilic silver nanoparticles for inkjet-printable conductive inks, *Nanomaterials* 12 (2022) 4252.
7. M. Kralj, S. Krivačić, I. Ivanišević, **M. Zubak**, A. Supina, M. Marcuš, I. Halasz, P. Kassal, Conductive inks based on melamine intercalated graphene nanosheets for inkjet printed flexible electronics, *Nanomaterials* 12 (2022) 2936.
8. P. Kassal, **M. Zubak**, G. Scheipl, G. J. Mohr, M. D. Steinberg, I. Murković Steinberg, Smart bandage with wireless connectivity for optical monitoring of pH, *Sens. Actuators B Chem.* 246 (2017) 455-460.

Sudjelovanje na konferencijama

1. **M. Zubak**, P. Kassal, Flexible inkjet-printed 3-electrode system fabricated using intense pulsed light for azithromycin detection, *Solutions in Chemistry 2024*, 11.11.2024. - 15.11.2024., Sveti Martin na Muri (Hrvatska).
2. **M. Zubak**, S. Krivacic, Ž. Bocek, P. Kassal, Electrochemical detection of azithromycin on inkjet printed and intense pulsed light treated flexible graphene electrodes, *36th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 26.05.2024. - 29.05.2024., Šibenik (Hrvatska).
3. **M. Zubak**, S. Krivačić, Ž. Boček, P. Kassal, Fabrication of an inkjet-printed electrochemical sensor using intense pulsed light, *XV. susret mladih kemijskih inženjera*, 22.02.2024. - 23.02.2024, Zagreb (Hrvatska).
4. **M. Zubak**, I. Ivanišević, D. Vrsaljko, P. Kassal, Petar, Optimization of thermal and photothermal sintering of inkjet printed amphiphilic silver nanoparticles on glass surfaces, *28. Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers*, 28.03.2023. - 31.03.2023., Rovinj (Hrvatska).
5. **M. Zubak**, S. Krivačić, P. Kassal, Photoreduction in solutions by intense pulsed light, *Solutions in Chemistry*, 08.11.2022. - 11.11.2022. Sveti Martin na Muri (Hrvatska)
6. **M. Zubak**, J. Vuić, P. Kassal, Fotoredukcija grafen oksida intenzivnom pulsirajućom svjetlošću, *19. Ružičkini dani „DANAS ZNANOST – SUTRA INDUSTRIJA“*, 19.09.2022. - 23.09.2022., Vukovar (Hrvatska).

8. LITERATURA

- [1] S. Bansal, R. Malhotra, Nanoscale-shape-mediated coupling between temperature and densification in intense pulsed light sintering, *Nanotechnology* 27 (2016) 495602.
- [2] S. Khizar, N. Zine, N. Jaffrezic-Renault, A. Elaissari, A. Errachid, Prospective analytical role of sensors for environmental screening and monitoring, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 157 (2022) 116751.
- [3] C. S. Buga, J. C. Viana, The role of printed electronics and related technologies in the development of smart connected products, *Flex. Print. Electron.* 7 (2022) 043001.
- [4] A. Bogdanowicz, M. Zubrowska-Sudol, A. Krasinski, M. Sudol, Cross-contamination as a problem in collection and analysis of environmental samples containing microplastics – a review, *Sustainability* 13 (2021) 12123.
- [5] S. Khizar, N. Zine, N. Jaffrezic-Renault, A. Elaissari, A. Errachid, Prospective analytical role of sensors for environmental screening and monitoring, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 157 (2022) 116751.
- [6] J. Barton, M.B.G. García, D.H. Santos, P. Fanjul-Bolado, A. Ribotti, M. McCaul, D. Diamond, P. Magni, Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review, *Microchim. Acta* 183 (2016) 503 – 517.
- [7] P. Kassal, M. Zubak, G. Scheipl, G.J. Mohr, M.D. Steinberg, I. Murković Steinberg, Smart bandage with wireless connectivity for optical monitoring of pH, *Sens. Actuators B: Chem.* 246 (2017) 455 – 460.
- [8] N. P. Simonenko, N. A. Fisenko, F.S. Fedorov, T. L. Simonenko, A. S. Mokrushin, E. P. Simonenko, G. Korotcenkov, V. V. Sysoev, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, Printing technologies as an emerging approach in gas sensors: Survey of literature, *Sensors* 22 (2022) 3473.
- [9] A. Moya, G. Gabriel, R. Villa, F. J. del Campo, Inkjet-printed electrochemical sensors, *Curr. Opin. Electrochem.* 3 (2017) 29-39.
- [10] D. Maddipatla, B.B. Narakathu, M. Atashbar, Recent Progress in manufacturing techniques of printed and flexible sensors: a review, *Biosensors* 10 (2020) 199.
- [11] Y. Ni, R. Ji, K. Long, T. Bu, K. Chen, S. Zhuang, A review of 3D-printed sensors, *Appl. Spectrosc. Rev.* 52 (2017) 623-652.
- [12] J. R. Camargo, L. O. Orzari, D. A. G. Araujo, P. R. de Oliveira, C. Kalinke, D. P. Rocha, A. L. dos Santos, A. Luiz, R. M. Takeuchi, R. A. A. Munoz, J. A. Bonacin, B. C. Janegitz,

Development of conductive inks for electrochemical sensors and biosensors, *Microchem. J.* 164 (2021) 105998.

[13] X. Wang, M. Zhang, L. Zhang, J. Xu, X. Xiao, X. Zhang, Inkjet-printed flexible sensors: From function materials, manufacture process, and applications perspective, *Mater. Today Commun.* 31 (2022) 103263.

[14] O. Song, D. Rhee, J. Kim, Y. Jeon, V. Mazánek, A. Söll, Y. A. Kwon, J. Ho Cho, Y.-H. Kim, Z. Sofer J. Kang, All inkjet-printed electronics based on electrochemically exfoliated two-dimensional metal, semiconductor, and dielectric, *npj 2D Mater. Appl.* 6 (2022) 64.

[15] H. Cho, M. (Ash) Parameswaran, H.-Z. Yu, Fabrication of microsensors using unmodified office inkjet printers, *Sens. Actuators B: Chem.* 123 (2007) 749-756,

[16] R.P. Tortorich, H. Shamkhalichenar, J.-W. Choi, Inkjet-printed and paper-based electrochemical sensors. *Appl. Sci.* 8 (2018) 288.

[17] J. R. Castrejon-Pita, W. R. S. Baxter, J. Morgan, S. Temple, G. D. Martin, I. M. Hutchings, Future, opportunities and challenges of inkjet technologies, *Atomization Spray.* 23 (2013) 541–565.

[18] K. Zub, S. Hoepfner, U.S. Schubert, Inkjet printing and 3D printing strategies for biosensing, analytical and diagnostic applications, *Adv. Mater.* 34 (2022) 2105015.

[19] L. Mo, Z. Guo, L. Yang, Q. Zhang, Y. Fang, Z. Xin, Z. Chen, K. Hu, L. Han, L. Li, Silver nanoparticles based ink with moderate sintering in flexible and printed electronics. *Int. J. Mol. Sci.* 29 (2019) 2124.

[20] A. Hussain, H.L. Lee, S.J Moon, Sintering of silver nanoparticle structures and the pursuit of minimum resistivity, *Mater. Today Commun.* 34 (2023) 105159.

[21] S. Wunscher, R. Abbel, J. Perelaerabd, U. S. Schubert, Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 10232–10261.

[22] M. Layani, M. Grouchko, S. Shemesh and S. Magdassi, Conductive patterns on plastic substrates by sequential inkjet printing of silver nanoparticles and electrolyte sintering solutions, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14349–14352.

[23] H. J. Hwang, G.-A. Kim, M.-S. Chung, Impact of factors affecting the efficacy of intense pulsed light for reducing *Bacillus subtilis* spores, *Food Sci. Biotechnol.* 30 (2021) 1321-1329.

[24] Y.-R. Jang, S.-J. Joo, J.-H. Chu, H.-J. Uhm, J.-W. Park, C.-H. Ryu, M.-H. Yu, H.-S. Kim, A review on intense pulsed light sintering technologies for conductive electrodes in printed electronics, *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* 8 (2021) 327–363.

-
- [25] D. J. Goldberg, Current trends in intense pulsed light. *J. Clin. Aesthet. Dermatol.* 6 (2012) 45-53.
- [26] H.-S. Kim, S.R. Dhage, D.-E. Shim, H. T. Hahn, Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics, *Appl. Phys. A* 97 (2009) 791–798.
- [27] J. Ryu, H.-S. Kim, H.T. Hahn, Reactive sintering of copper nanoparticles using intense pulsed light for printed electronics, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 42–50.
- [28] R. Mukherjee, A. V. Thomas, A. Krishnamurthy, N. Koratkar, Tuning the reduction and conductivity of solution-processed graphene oxide by intense pulsed light, *ACS Nano* 6 (2012) 7867–7878.
- [29] B. Uslu, S. A. Ozkan, Electroanalytical Methods for the determination of pharmaceuticals: A review of recent trends and developments, *Anal. Lett.* 44 (2011) 2644-2702.
- [30] A. J. Bard, L. R. Faulkner, H. S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Vol. 3, Wiley, New York, 2022, str. 316.
- [31] N. Shah, M. B. Arain, M. Soylak, Historical background: milestones in the field of development of analytical instrumentation, u M. Soylak, E. Yilmaz (ur.), *New Generation Green Solvents for Separation and Preconcentration of Organic and Inorganic Species*. Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2020, str. 45–73.
- [32] I. Sekerka, J. F. Lechner, Determination of alkalinity and acidity of water by conductometric acid-base titration, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 67 (1984) 893–895.
- [33] O. Sadak, 5 - Potentiometric sensors, u A. Barhoum, Z. Altintas (ur.), *Fundamentals of Sensor Technology*. Vol. 1, Woodhead Publishing, Sawston, 2023, str. 99-121.
- [34] V. Lakshminarayanan, *Polarography*, *Reson.* 9 (2004) 51-61.
- [35] G. J. Hills, D. J. G. Ives, The calomel electrode, *Nature*, 165 (1950) 530.
- [36] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*. Vol. 1, Media Print, Zagreb, 2010, str. 337.
- [37] M. J. Esteve, A. Frígola, M. C. Rodrigo, M. Rodrigo, Use of polarography as a quality-control method for determining diacetyl in citrus and vegetable juices, yoghurt and butter, *Food Addit. Contam.* 19 (2002) 519-523.
- [38] A. A. Ramadan, H. Mandil, T. Genco, Determination of carbinoxamine maleate in pharmaceuticals by direct and differential pulse polarography, *Asian J. Chem.* 21 (2009) 7387-7397.
- [39] T. Sarıgül, R. Inam, A direct method for the polarographic determination of herbicide triasulfuron and application to natural samples and agrochemical formulation, *Bioelectrochemistry* 75 (2009) 55-60.

-
- [40] H. Mercan, E. Yılmaz, R. İnam, Determination of insecticide pymetrozine by differential pulse polarography/application to lake water and orange juice, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 700-706.
- [41] L. A. Matheson, N. Nichols, The cathode ray oscillograph applied to the dropping mercury electrode, *Trans. Electrochem. Soc.* 73 (1938) 193.
- [42] J. Lopez-Tellez, S. Ramirez-Montes, T.A. Ferreira, E.M. Santos, J.A. Rodriguez, Application of voltammetric sensors for pathogen bacteria detection: A review, *Chemosensors* 10 (2022) 424.
- [43] A. Barhoum, S. Hamimed, H. Slimi, A. Othmani, F. M. Abdel-Haleem, M. Bechelany, Modern designs of electrochemical sensor platforms for environmental analyses: Principles, nanofabrication opportunities, and challenges, *Trends Environ. Anal. Chem.* 38 (2023) e00199.
- [44] M. K. Nisiewicz, A. Gajda, Agata Kowalczyk, A. Cupriak, A. Kasprzak, M. Bamburowicz-Klimkowska, I. P. Grudzinski, A. M. Nowicka, Novel electrogravimetric biosensors for the ultrasensitive detection of plasma matrix metalloproteinase-2 considered a potential tumor biomarker, *Anal. Chim. Acta* 1191 (2022) 339290.
- [45] P. D'Orazio, Biosensors in clinical chemistry, *Clin. Chim. Acta* 334 (2003) 41-69.
- [46] F. G. Barth, J. A. C. Humphrey, T. W. Secomb, *Sensors and Sensing in Biology and Engineering*, Vol. 1, Springer-Verlag, New York, 2003, str. 3.
- [47] M. D. Dankoco, G. Y. Tesfay, E. Benevent, M. Bendahan, Temperature sensor realized by inkjet printing process on flexible substrate, *Mater. Sci. Eng. B* 205 (2016) 1-5.
- [48] T. Pandhi, A. Chandnani, H. Subbaraman, D.A. Estrada, A Review of Inkjet Printed Graphene and Carbon Nanotubes Based Gas Sensors, *Sensors* 20 (2020) 5642.
- [49] A. Romeo, A. Moya, T. S. Leung, G. Gabriel, R. Villa, S. Sánchez, Inkjet printed flexible non-enzymatic glucose sensor for tear fluid analysis, *Appl. Mater. Today* 10 (2018) 133-141.
- [50] N. Kumar, Y.-J. Lin, Y.-C. Huang, Y.-T. Liao, S.-P. Lin, Detection of lactate in human sweat via surface-modified, screen-printed carbon electrodes, *Talanta* 265 (2023) 124888.
- [51] A. De Marcellis, G. Ferri, *Analog Circuits and Systems for Voltage-Mode and Current-Mode Sensor Interfacing Applications*. Vol. 1, Springer Dordrecht, Dordrecht, 2011, str. 1-35.
- [52] Z. F. Hugh, Chemical sensors and microfluidics, *J. Biosens. Bioelectron.* 4 (2013) e117.
- [53] G.-P. Nikoleli, C. G. Siontorou, D. P. Nikolelis, S. Karapetis, S. Bratakou, *Prototype Biosensing Devices: Design and Microfabrication Based on Nanotechnological Tools for the Rapid in the Field Detection of Food Toxicants and Environmental Pollutants*, u D. P. Nikolelis, G.-P. Nikoleli (ur.), *Advanced Nanomaterials, Nanotechnology and Biosensors*. Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2018, str. 1-28,

-
- [54] V. Kumar, A. Mazumder, Detection of Chemical Warfare Agents With Chemical Sensors, u R. Narayan, Encyclopedia of Sensors and Biosensors. Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2023, str. 667-692.
- [55] M. F. S. Ferreira, E. Castro-Camus, D. J. Ottaway, J. M. López-Higuera, X. Feng, W Jin, Y. Jeong, N. Picqué, L. Tong, B. M. Reinhard, Roadmap on optical sensors, J. Opt. 19 (2017) 083001.
- [56] X. Xue, M. Luo, H. Rao, Z. Xue, B. Wang, X. Liu, X. Lu, Enhanced thermometric sensor for arsenate analysis based on dual temperature readout signaling strategy, Anal. Chem. 92 (2020) 4672–4680.
- [57] J. Lenz, S. Edelstein, Magnetic sensors and their applications, IEEE Sens. J. 6 (2006) 631-649.
- [58] A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman, Chemical sensors definition and classification, Pure Appl. Chem. 63 (1991) 1247-1250.
- [59] H. Teymourian, M. Parrilla, J. R. Sempionatto, N. Felipe Montiel, A. Barfidokht, R. Van Echelpoel, K. De Wael, J. Wang, Wearable electrochemical sensors for the monitoring and screening of drugs, ACS Sens. 5 (2020) 2679-2700.
- [60] M. Miyake, Chapter 26 - Electrochemical Functions, u E. Yasuda, M. Inagaki, K Kaneko, M. Endo, A. Oya, Y. Tanabe (ur.), Carbon Alloys, Elsevier. Vol. 1, Amsterdam, 2003, str. 435-445.
- [61] S. Kumar, S. Tripathy, A. Jyoti, S. G. Singh, Recent advances in biosensors for diagnosis and detection of sepsis: A comprehensive review, Biosens. Bioelectron. 124–125 (2019) 205-215.
- [62] <https://www.precedenceresearch.com/electrochemical-sensors-market> (pristup: 07. 10. 2024.)
- [63] M. S. Cosio, M. Scampicchio, S. Benedetti, Chapter 8 - Electronic Noses and Tongues, u Y. Picó (ur.), Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications. Vol. 1, Academic Press, Cambridge, 2012, str. 219-247.
- [64] P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murray, Chemically modified tin oxide electrode, Anal. Chem. 47 (1975) 1882.
- [65] N. D. Luyen, H. T. Trang, P. Y. Khang, N. M. Thanh, H. X. A. Vu, H. P. Nguyen, Q. K. Dinh, Simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) by electrochemical method using ZnO/ErGO-modified electrode. J. Appl. Electrochem. 54 (2024) 917–933.

-
- [66] Y. Li, L. Luo, Y. Kong, Y. Li, Q. Wang, M. Wang, Y. Li, A. Davenport, B. Li, Recent advances in molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors, *Biosens. Bioelectron.* 249 (2024) 116018.
- [67] Z. Song, M. Yin, B. Rui, T. Liu, W. Song, L. Sun, S. Li, J. Wang, M. Han, G. Gou, N. Xue, C. Liu, A novel molecularly imprinted polymer sensor for sweat cortisol with embedded probe based on the co-deposition of Prussian blue and polypyrrole, *Sens. Actuators Rep.* 8 (2024) 100217.
- [68] N. C. Raut, K. Al-Shamery, Inkjet printing metals on flexible materials for plastic and paper electronics, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 1618-1641.
- [69] Nanotechnologies – Vocabulary, Part 1: Core vocabulary, ISO 80004-1:2023, International Organization for Standardization, Geneva, 2023.
- [70] J. Sass, Nanotechnology's Invisible Threat Small Science, Big Consequences, *Pesticides and You* 27 (2007) 22-23.
- [71] K. T. Ramesh, Nanomaterials, u K. T. Ramesh (ur.), *Nanomaterials. Vol. 1*, Springer, Boston, 2009, str. 1-2.
- [72] I. Bavasso, G. Vilardi, M. Stoller, A. Chianese, L. Di Palma, Perspectives in nanotechnology based innovative applications for the environment, *Chem. Eng. Trans.* 47 (2016) 55-60.
- [73] P. I. Dolez, CHAPTER 1.1 Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications, CTT Group, St-Hyacinthe, QC, Canada, (2015) Elsevier B.V., str. 3-40.
- [74] N. Zhao, J. Xu, Q. Xie, L. Weng, X. Guo, X. Zhang, L. Shi, Fabrication of biomimetic superhydrophobic coating with a micro-nano-binary structure. *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 1075e80.
- [75] J. Fricke, A. Emmerling, Aerogels - preparation, properties, applications, u R. Reisfeld, C. K. Jørgensen (ur.), *Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses. Vol. 77*. Springer Berlin, Heidelberg, 1992, str. 37-87.
- [76] R. K. O'Reilly, C. J. Hawker, K. L. Wooley, Cross-linked block copolymer micelles: functional nanostructures of great potential and versatility. *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1068e83.
- [77] S. A. K. Read, A. S. Jimenez, B. L. Ross, R. J. Aitken, M. von Tongeren, Nanotechnology and exposure scenarios, u U. Vogel, K. Savolainen, Q. Wu, M. van Tongeren, D. Brouwer, M. Berges (ur.), *Handbook of nanosafety-measurement, exposure and toxicology. Vol. 1*, Elsevier, Amsterdam, 2014, str. 17-58.
- [78] J. J. Ramsden, *Nanotechnology: an introduction. Vol. 2*, Elsevier, 2011, str. 305.

-
- [79] X. Li, M. Yang, A. Rao, Y. Su, T. Yang, Y. Ye, J. Wang, S. Pan, F. Chen, B. Wang, Z. Luo, All-printed multiplexed electrocatalytic biosensors with rationally designed nanoparticle inks, *Nanotechnol.* 34 (2023) 325702.
- [80] B. Nagar, W. O. Silva, H. H. Girault, Voltammetry in two-electrode mode for rapid electrochemical screening using a fully printed and flexible multiplexer sensor, *Chem. Electro. Chem.* 8 (2021) 3700–3706.
- [81] S. M. Sibug-Torres, L. P. Go, V. C. G. Castillo, J. L. R. Pauco, E. P. Enriquez, Fully integrated 3D-printed electrochemical cell with a modified inkjet-printed Ag electrode for voltammetric nitrate analysis, *Anal. Chim. Acta* 1160 (2021) 338430.
- [82] K. Pokpas, N. Jahed, E. McDonald, P. Bezuidenhout, S. Smith, K. Land, E. Iwuoha, Graphene-AuNP Enhanced Inkjet-printed Silver Nanoparticle Paper Electrodes for the Detection of Nickel(II)-Dimethylglyoxime [Ni(dmgH₂)] Complexes by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (AdCSV), *Electroanalysis* 32 (2020) 3017–3031.
- [83] T. Bedük, E. Bihar, S. G. Surya, A. N. C. Robles, S. Inal, K. N. Salama, A paper-based inkjet-printed PEDOT:PSS/ ZnO sol-gel hydrazine sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 306 (2019) 127539.
- [84] Z. Liu, X.J. Liang, Nano-carbons as theranostics, *Theranostics* 2 (2012) 235-237.
- [85] N. Saba, M. Jawaidd, H. Fouad, O. Y. Alothman, 9 - Nanocarbon: Preparation, properties, and applications, u A. Khan, M. Jawaidd, Inamuddin, A. M. Asiri (ur.), *Nanocarbon and its Composites*. Vol. 1, Woodhead Publishing, Sawston, 2019, str. 327-354.
- [86] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 101-105.
- [87] S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4 styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.* 2 (2006) 155–8.
- [88] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.* 1 (2008) 323–327.
- [89] R.Y.N. Gengler, D. S. Badali, D. Zhang , K. Dimos, K. Spyrou, D. Gournis, R.J. Dwayne Miller, Revealing the ultrafast process behind the photoreduction of graphene oxide, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1-5.
- [90] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamkanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, Large-area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* 324 (2009) 1312–1314.

-
- [91] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of chemical vapor Deposition of graphene and related applications, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2329–2339.
- [92] K.-L.Tsou, Y.-T. Cheng, Miniaturized inkjet-printed flexible ion-selective sensing electrodes with the addition of graphene in PVC layer for fast response real-time monitoring applications, *Talanta*. 275 (2024) 126107.
- [93] M.-A. Nalepa, D. Panáček, I. Dědek, P. Jakubec, V. Kupka, V. Hrubý, M. Petr, M. Otyepka, Graphene derivative-based ink advances inkjet printing technology for fabrication of electrochemical sensors and biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 256 (2024) 116277.
- [94] M. J. Ortiz-Aguayo, F. Paré, G. Gabriel, M. Baeza, Amperometric inkjet-printed thyroxine sensor based on customized graphene and tunned cyclodextrins as the preconcentration element, *Nanomaterials* 14 (2024) 403.
- [95] D. Minta, Z. González, S Melendi-Espina, G. Gryglewicz, Easy-to-prepare graphene-based inkjet-printed electrodes for diclofenac electrochemical sensing, *Prog. Org. Coat.* 185 (2023) 107942.
- [96] Monisha, T. Kant, Tikeshwari, K. Shrivasa, A. Kumar, K.Dewangan, Graphene-silver nano-ink for inkjet printing of paper electrode for electrochemical sensing of 4-nitrophenol, *Mater. Chem. Phys.* 307 (2023) 128161.
- [97] C. N. Pecheu, V. K. Tchida, K. Y. Tajeu, S. L. Z. Jiokeng, A. Lesch, I. K. Tonle, E. Ngameni, C. Janiak, Electrochemical determination of epinephrine in pharmaceutical preparation using laponite clay-modified graphene inkjet-printed electrode, *Molecules* 28 (2023) 5487.
- [98] M. Dilsen, H. H. Ipekci, A. Uzunoglu, Inkjet printing of Pd/SO₃H-modified graphene on different polymeric substrates to construct flexible electrochemical sensors, *J. Mater. Res.* 38 (2023) 3572–3584.
- [99] S. Y. Al-Nami, A. Q. Alorabi, Z. A. Al-Ahmed, A. T. Mogharbel, H.M. Abumelha, M. A. Hussein, N.M. El-Metwaly, Superficial and inkjet scalable printed sensors integrated with iron oxide and reduced graphene oxide for sensitive voltammetric determination of lurasidone, *ACS Omega* 8 (2023) 10449-10458.
- [100] L. M. Dongmo, L. S. Guenang, S. L. Z. Jiokeng, A. T. Kamdem, G. Doungmo, B. C. Victor, M. Jovic, A. Lesch, I. K. Tonlé, H. Girault, A new sensor based on an amino-montmorillonite-modified inkjet-printed graphene electrode for the voltammetric determination of gentisic acid, *Mikrochim. Acta* 188 (2021) 36.

-
- [101] Y. Zhang, H. Qin, M. Han, J. Xiao, N. Yang, Electrochemical sensor based on three-dimensional Skeleton/Skin ink for the ultrasensitive detection of dopamine released from neural cells, *Microchem. J.* 193 (2023) 109199.
- [102] S. Sarıkaya, H. H. Ipekci, H. Kotan, A. Uzunoglu, Inkjet printing of highly dispersed, shortened, and defect-rich MWCNTs to construct flexible electrochemical sensors for the detection of bisphenol A in milk samples, *Carbon* 214 (2023) 118362.
- [103] F. Paré, R. Castro, D. Gabriel, X. Guimerà, G. Gabriel, M. Baeza, Feasible H₂S sensing in water with a printed amperometric microsensor, *ACS ES T Water* 3 (2023) 1116-1125.
- [104] H. Alhazimeh, M. G. Al-Fandi, L. M. K. Al-Ebbini, Development of an inkjet-printed electrochemical nanosensor for ascorbic acid detection, *Sens. Rev.* 42 (2022) 342-353.
- [105] M. Mass, L. S. Veiga, O. Garate, G. Longinotti, A. Moya, E. Ramón, R. Villa, G. Ybarra, G. Gabriel, Fully inkjet-printed biosensors fabricated with a highly stable ink based on carbon nanotubes and enzyme-functionalized nanoparticles, *Nanomaterials* 11 (2021) 1645.
- [106] C. E. Rahm, F. Torres-Canas, P. Gupta, P. Poulin, N. T. Alvarez, Inkjet printed multi-walled carbon nanotube sensor for the detection of lead in drinking water, *Electroanalysis* 32 (2020) 1533–1545.
- [107] T.-H. Kang, S.-W. Lee, K. Hwang, W. Shim, K.-Y. Lee, J. A. Lim, W.-R. Yu, I.-S. Choi, H. Yi, All-inkjet-printed flexible nanobio-devices with efficient electrochemical coupling using amphiphilic biomaterials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 24231-24241.
- [108] M. Ognjanovic, D. M. Stanković, M. Jovic, M. Krstić, A. Lesch, H. H. Girault, B. V. Antic, (2020). Inkjet-printed carbon nanotube electrodes modified with dimer-captosuccinic acid-capped Fe₃O₄ nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets for single-drop determination of trifluoperazine, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 4654-4662.
- [109] G. Inzelt, *Conducting Polymers- A New Era in Electrochemistry*. Vol. 2, Springer Berlin, Heidelberg, 2012, str. 245-293.
- [110] I.-A. Pavel, S. Lakard, B. Lakard, Flexible sensors based on conductive polymers, *Chemosensors* 10 (2022) 97.
- [111] Y. Pan, J. Zhang, X. Guo, Y. Li, L. Li, L. Pan, Recent advances in conductive polymers-based electrochemical sensors for biomedical and environmental applications, *Polymers* 16 (2024) 1597.
- [112] P. Ihalainen, A. Määttänen, U. Mattinen, M. Stępień, R. Bollström, M. Toivakka, J. Bobacka, Electrodeposition of PEDOT-Cl film on a fully printed Ag/polyaniline electrode, *Thin Solid Films* 519 (2011) 2172-2175.

-
- [113] B. Liu, X. Liu, Z. Yuan, Y. Jiang, Y. Su, J. Ma, H. Tai, A flexible NO₂ gas sensor based on polypyrrole/nitrogen-doped multiwall carbon nanotube operating at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.* 295 (2019) 86–92.
- [114] Z. Xu, X. Jin, Y. Li, M. Zhang, W. Yin, Y. Yang, W. Jia, D. Xie, Conductive imprinted polymeric interfacially modified electrochemical sensors based on covalently bonded layer-by-layer assembly of Gr/Au with flower-like morphology for sensitive detection of 2,4,6-TCP, *RSC Adv.* 14 (2024) 3834–3840.
- [115] S. Hu, G. Gao, Y. Liu, J. Hu, Y. Song, X. Zou, An electrochemical sensor based on ion imprinted PPY/rGO composite for Cd (II) determination in water, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 11714–11730.
- [116] A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi, Metal-based inkjet inks for printed electronics, *Open Appl. Phys. J.*, 4 (2011) 19 – 36.
- [117] S. Wunscher, R. Abbel, J. Perelaerabd, U. S. Schubert, Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 10232–10261.
- [118] G. Podolak, N. Arefin, H.-E. J. Moni, M. Zeng, Alternative sintering processes and their influence on the electrical resistance of printed Ag nanoparticle conductive networks, *ACS Appl. Electron. Mater.* 6 (2024) 8590–8598.
- [119] M. Grouchko, A. Kamyshny, C. F. Mihailescu, D. F. Anghel, S. Magdassi, Conductive inks with a "built-in" mechanism that enables sintering at room temperature, *ACS Nano* 5 (2011) 3354 —3359.
- [120] M. J. Coutts , M. B. Cortie , M. J. Ford, A. M. McDonagh, Rapid and controllable sintering of goldnanoparticle inks at room temperature using a chemical agent, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1325–1328.
- [121] M. Allen, J. Leppäniemi, M. Vilkman, A. Alastalo, T. Mattila, Substrate-facilitated nanoparticle sintering and component interconnection procedure, *Nanotechnology* 21 (2010) 475204.
- [122] P. J. Smith, A. Morrin, Reactive inkjet printing, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10965 — 10970.
- [123] M. Abulikemu , E. H. Da'as , H. Haverinen , D. Cha , M. A. Malik, G. E. Jabbour, In situ synthesis of self-assembled gold nanoparticles on glass or silicon substrates through reactive inkjet printing, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 420-423.
- [124] S. H. Park, S. Jang, D. J. Lee, J. Oh, H. S. Kim, Two-step flash light sintering process for crack-free inkjet-printed Ag films *J. Micromech. Microeng.* 23 (2013) 015013.

-
- [125] S. Jang, D. J. Lee, D. Lee, J. H. Oh, Electrical sintering characteristics of inkjet-printed conductive Ag lines on a paper substrate, *Thin Solid Films* 546 (2013) 157-161.
- [126] J. Vinodhini, K. Sudheendra, M. Balachandran, S. Bhowmik, Influence of argon plasma treatment on carbon fibre reinforced high performance thermoplastic composite, *High Perform. Polym.* 33 (2021) 285-294.
- [127] V. Bromberg, S. Ma, F. D. Egitto, T. J. Singler, Highly conductive lines by plasma-induced conversion of inkjet-printed silver nitrate traces, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 6842 - 6849.
- [128] J. Vida, S. Solak, Y. Shao, T. Homola, E. List-Kratochvil, F. Hermerschmidt, Sintering of inkjet-printed silver nanoparticles by large-area atmospheric pressure nitrogen plasma. *Appl. Phys. A* 131 (2025) 91.
- [129] J. Perelaer, B.-J. de Gans, U. S. Schubert, Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks. *Adv. Mater.* 18 (2006) 2101 —2104.
- [130] H. Hong, J. Hu, J. X. Yan, UV curable conductive ink for the fabrication of textile-based conductive circuits and wearable UHF RFID tags, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 27318– 27326.
- [131] M. Kim, H. Jee, J. Lee, Photo-sintered silver thin films by a high-power UV-Led module for flexible electronic applications, *Nanomaterials* 11 (2021) 2840.
- [132] M. Layani, M. Grouchko, S. Shemesh and S. Magdassi, Conductive patterns on plastic substrates by sequential inkjet printing of silver nanoparticles and electrolyte sintering solutions, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14349–14352.
- [133] S. Wunscher, R. Abbel, J. Perelaerabd, U. S. Schubert, Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 10232–10261.
- [134] A. J. González-Rodríguez, R. Lorente-Gual, Current indications and new applications of intense pulsed light, *Actas Dermosifiliogr.* 106 (2015) 350 – 364.
- [135] P. M. Ajayan, M. Terrones, A. de la Guardia, V. Huc, N. Grobert, B. Q. Wei, H. Lezec, G. Ramanath, T. W. Ebbesen, Nanotubes in a flash--ignition and reconstruction, *Science* 296 (2002) 705.
- [136] M. K. Ghosh, K.L. Mittal, *Polyimides: Fundamentals and Applications* (New York, NY: Marcel Dekker, 1996).
- [137] J. S. Kang, J. Ryu, H. S. Kim, H. T. Hahn, Sintering of inkjet-printed silver nanoparticles at Room temperature using intense pulsed light, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 2268-2277.

-
- [138] H.-S. Kim, S. R. Dhage, D.-E. Shim, H. T. Hahn, Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 97 (2009) 791–798.
- [139] J. Ryu, H. S. Kim, H. T. Hahn, Reactive sintering of copper nanoparticles using intense pulsed light for printed electronics, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 42–50.
- [140] K. Ankireddy, T. Druffel, S. Vunnam, G. Filipic, R. Dharmadasa, D. A. Amos, Seed mediated copper nanoparticle synthesis for fabricating oxidation free interdigitated electrodes using intense pulse light sintering for flexible printed chemical sensors, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 11128–11137.
- [141] H. Kang, E. Sowade, R. R. Baumann, Direct intense pulsed light sintering of inkjet-printed copper oxide layers within six milliseconds, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 1682–1687.
- [142] S. Ding, J. Jiu, Y. Gao, Y. Tian, T. Araki, T. Sugahara, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga, K. Suganuma, One-step fabrication of stretchable copper nanowire conductors by a fast photonic sintering technique and its application in wearable devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 6190–6199.
- [143] A. C. Nwanya, P. E. Ugwuoke, B. A. Ezekoye, R. U. Osuji, F. I. Ezema, Structural and optical properties of chemical bath deposited silver oxide thin films: Role of deposition time, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013 (2013) 450820.
- [144] J. Kang, J. Ryu, H. Kim and H. Hahn, Sintering of inkjet-printed silver nanoparticles at room temperature using intense pulsed light, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 40 2268–2277.
- [145] K.-H. Pyo, D. H. Lee, Y. Kim, J.-W. Kim, Extremely rapid and simple healing of a transparent conductor based on Ag nanowires and polyurethane with a Diels–Alder network, *J. Mater. Chem. C*, 4 (2016) 972–977.
- [146] Y.-T. Hwang, H.-S. Kim, (2021). The ultrafast and eco-friendly reduction of graphene oxide using a UV–IR assisted intense pulsed light and its application as supercapacitor, *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* 9 (2021) 201–211
- [147] R. Mukherjee, A. V. Thomas, A. Krishnamurthy, N. Koratkar, Tuning the reduction and conductivity of solution-processed graphene oxide by intense pulsed light, *ACS Nano* 6 (2012) 7867–7878.
- [148] S. Kumar, A. Kumar, A. Bahuguna, V. Sharma, V. Krishnan, Two-dimensional carbon-based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications, *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 (2017) 1571–1600.

-
- [149] L. Wang, W. Zhang, S. Samavat, D. Deganello, K. S. Teng, Vertically aligned graphene prepared by photonic annealing for ultrasensitive biosensors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (2020) 35328-35336.
- [150] P. B. Deroco, D. Wachholz Junior, L. T. Kubota, Silver inkjet-printed electrode on paper for electrochemical sensing of paraquat, *Chemosensors* 9 (2021) 61.
- [151] M. Ren, T. Li, W. Huo, Y. Guo, Z. Xia, Y. Li, J. Niu, M. Serdar Onses, X. Huang, Instant formation of nanopores on flexible polymer membranes using intense pulsed light and nanoparticle templates, *Int. J. Smart Nano Mater.* 14 (2023) 391–405.
- [152] S. Rezvani, H. S. Jo, S. S. Park, Flexible transparent electrodes based on intense pulsed light treatment of silver nanowires/PEDOT:PSS composites, *Org. Electron.* 116 (2023) 106776.
- [153] D. Wong, O. Abuzalat, S. Mostafa, S. Kim, S. S. Park, Intense pulsed light conversion of anatase to rutile TiO₂ for hybrid TiO₂-SnO₂/MWCNTs/PVB room temperature VOCs sensor, *IEEE Sens. J.* 19 (2019) 9113-9121.
- [154] D. Wong, O. Abuzalat, S. Mostafa, S. Park, S. Kim, Intense pulsed light-based synthesis of hybrid TiO₂-SnO₂/MWCNTs doped Cu-BTC for room temperature ammonia sensing, *J. Mater. Chem. C* 8 (2020) 7567-7574.
- [155] T. M. Uddin, A. J. Chakraborty, A. Khusro, B. R. M. Zidan, S. Mitra, T. B. Emran, K. Dhama, M. K. H. Ripon, M. Gajdács, M. U. K. Sahibzada, M. J. Hossain, N. Koirala, Antibiotic resistance in microbes: History, mechanisms, therapeutic strategies and future prospects, *J. Infect. Public Health* 14 (2021) 1750-1766.
- [156] S. I. Polianciuc, A. E. Gurzău, B. Kiss, M. G. Ștefan, F. Loghin, Antibiotics in the environment: causes and consequences, *Med Pharm Rep.* 3 (2020) 231-240.
- [157] H. Zhu, M. Li, C. Cheng, Y. Han, S. Fu, R. Li, G. Cao, M. Liu, C. Cui, J. Liu, X. Yang, Recent advances in and applications of electrochemical sensors based on covalent organic frameworks for food safety analysis, *Foods* 12 (2023) 4274.
- [158] A. Firth, P. Prathapan, Azithromycin: The first broad-spectrum therapeutic, *Eur. J. Med. Chem.* 207 (2020) 112739.
- [159] A. A. Ensafi, A. R. Allafchian, B. Rezaei, A sensitive and selective voltammetric sensor based on multiwall carbon nanotubes decorated with MgCr₂O₄ for the determination of azithromycin, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 103 (2013) 468-74.
- [160] W. B. Veloso, A. T. de F. O. Almeida, L. K. Ribeiro, M. de Assis, E. Longo, M. A. S. Garcia, A. A. Tanaka, I. Santos da Silva, L. M. F. Dantas, Rapid and sensitivity determination of macrolides antibiotics using disposable electrochemical sensor based on Super P carbon black and chitosan composite, *Microchem. J.* 172 (2022) 106939.

-
- [161] I. Ivanišević, M. Kovačić, M. Zubak, A. Ressler, S. Krivačić, Z. Katančić, I. Gudan Pavlović, P. Kassal, Amphiphilic silver nanoparticles for inkjet-printable conductive inks, *Nanomaterials* 12 (2022) 4252.
- [162] D. P. Subedi, Contact Angle Measurement for the Surface Characterization of Solids, *Himal. Phys.* 11 (2011) 1–4.
- [163] S. Wu, K. J. Brzozowski, Surface free energy and polarity of organic pigments. *J. Colloid. Interface Sci.* 37 (1971) 686-690.
- [164] N. M. S. Hidayah, Wei-Wen Liu, Chin-Wei Lai, N. Z. Noriman, Cheng-Seong Khe, U. Hashim, H. Cheun Lee, Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization, *AIP Conf. Proc.* 1892 (2017) 150002.
- [165] Z. Çiplak, N. Yildiz, A. Çalimli, Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods, *Fuller. Nanotub. Car. N.* 23 (2014) 361–370.
- [166] I. Chowdhury, N. D. Mansukhani, L. M. Guiney, M. C. Hersam, D. Bouchard, Aggregation and stability of reduced graphene oxide: Complex roles of divalent cations, pH, and natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10886-10893.
- [167] Y. Zhang, Y. Fan, Y. Yang, Z. Chen, J. Chen, K. Zhao, C. Chen, Z. Liu, Synthesis and application of polyvinyl butyral resins: A review, *Macromol. Chem. Phys.* 226 (2025) 2400478.
- [168] M. Vanaja, G. Gnanajobitha, K. Paulkumar, S. Rajeshkumar, C. Malarkodi, G. Annadurai, Phytosynthesis of silver nanoparticles by *Cissus quadrangularis*: influence of physicochemical factors, *J. Nanostruct. Chem.* 3 (2013) 17.
- [169] Z. K. Taha, S. N. Hawar, G. Sulaiman, Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles from *Penicillium italicum* and its antioxidant, antimicrobial and cytotoxicity activities, *Biotechnol. Lett.* 41 (2019) 899-914.
- [170] S. Krivačić, M. Zubak, D. Vrsaljko, P. Kassal, Application of intense pulsed light in the development of poly(vinyl butyral)-based all-solid-state Ag/AgCl reference electrodes, *Electroanalysis* 36 (2024) e202300368.
- [171] N. Zhang, Z. Wang, Z. Zhao, D. Zhang, J. Feng, L. Yu, Z. Lin, Q. Guo, J. Huang, J. Mao, J. Yang, 3D printing of micro-nano devices and their applications, *Microsyst. Nanoeng.* 11 (2025) 35.
- [172] E. B. Secor, B. Y. Ahn, T. Z. Gao, J. A. Lewis, M. C. Hersam, Rapid and versatile photonic annealing of graphene inks for flexible printed electronics, *Adv. Mater.* 27 (2015) 6683-6688.

-
- [173] S. Hason, M. Fojta, V. Ostatná, Label-free electrochemical analysis of purine nucleotides and nucleobases at disposable carbon electrodes in microliter volumes, *J. Electroanal. Chem.* 847 (2019) 113252.
- [174] T. Pandhi, C. Cornwell, K. Fujimoto, P. Barnes, J. Cox, H. Xiong, P. H. Davis, H. Subbaraman, J. E. Koehne, D. Estrada, Fully inkjet-printed multilayered graphene-based flexible electrodes for repeatable electrochemical response, *RSC Adv.* 10 (2020) 38205-38219.
- [175] R. S. Nicholson, Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351-1355.
- [176] I. Lavagnini, R. Antiochia, F. Magno, An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data, *Electroanalysis* 16 (2004) 505–506.
- [177] R. S. Nicholson, Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351-1355.
- [178] M. G. Trachioti, A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Shedding light on the calculation of electrode electroactive area and heterogeneous electron transfer rate constants at graphite screen-printed electrodes, *Microchim. Acta* 190 (2023) 251.
- [179] E. P. Randviir, A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy and cyclic voltammetry, *Electrochim. Acta* 286 (2018) 179-186.
- [180] Z. Mandić, Z. Weitner, M. Ilijaš, Electrochemical oxidation of azithromycin and its derivatives, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 33 (2003) 647–654.
- [181] J. Zoubir, A. Assabbane, I. Bakas, Synthesis of TiO₂@multi-walled carbon nanotube/graphene oxide nanocomposite, electrode for boosting electrochemical detection of traces azithromycin in biological samples, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 16 (2024) 23-48.
- [182] T. Niyitanga, M. Q. Khan, K. Ahmad, R. A. Khan, Fabrication of an azithromycin sensor. *Biosensors* 13 (2023) 986.
- [183] F. Sopaj, F. Loshaj, A. Contini, E. Mehmeti, A. Veseli, Preparation of an efficient and selective voltammetric sensor based on screen printed carbon ink electrode modified with TiO₂ nanoparticles for Azithromycin quantification, *Results Chem.* 6 (2023) 101123.
- [184] K.-Y. Cho, C.-H. Jung, W.-C. Oh, Novel synthesis of Ca²⁺-doped MgAl₂O₃-G-SiO₂ mesoporous nanospheres toward sensing effects for selective electrochemical performance of azithromycin, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 27 (2022) 857–868.

-
- [185] K. Zhang, L. Lu, Y. Wen, J. Xu, X. Duan, L. Zhang, D. Hu, T. Nie, Facile synthesis of the necklace-like graphene oxide-multi-walled carbon nanotube nanohybrid and its application in electrochemical sensing of azithromycin, *Anal. Chim. Acta* 787 (2013) 50-6.
- [186] A. A. Ensafi, A. R. Allafchian, B. Rezaei, A sensitive and selective voltammetric sensor based on multiwall carbon nanotubes decorated with MgCr_2O_4 for the determination of azithromycin, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 103 (2013) 468-74.
- [187] H. Cheng, X. Li, T. Li, D. Qin, T. Tang, Y. Li, G. Wang, Electrospun nanofibers with high specific surface area to prepare modified electrodes for electrochemiluminescence detection of azithromycin, *J. Nanomater.* 2021 (2021) 9961663.
- [188] J. Zoubir, A. Assabbane, I. Bakas, Synthesis of TiO_2 @multi-walled carbon nanotube/graphene oxide nanocomposite, electrode for boosting electrochemical detection of traces azithromycin in biological samples, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 16 (2024) 23-48.
- [189] J. Song, L. Xu, R. Xing, Q. Li, C. Zhou, D. Liu, H. Song, Synthesis of Au/graphene oxide composites for selective and sensitive electrochemical detection of ascorbic acid, *Sci. Rep.* 4 (2014) 7515.
- [190] S. Rajendrachari, H. Arslanoglu, A. Yaras, S.M. Golabhanvi, Electrochemical detection of uric acid based on a carbon paste electrode modified with Ta_2O_5 recovered from ore by a novel method, *ACS Omega* 8 (2023) 46946-46954.