

# Primjena intenzivne pulsirajuće svjetlosti u razvoju metalnih i ugljikovih materijala

---

Džanko, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:909606>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-15**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Domagoj Džanko**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, 2021.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Domagoj Džanko**

## **ZAVRŠNI RAD**

**Primjena intenzivne pulsirajuće svjetlosti u razvoju metalnih i ugljikovih materijala**

Voditelj rada: doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi povjerenstva: doc.dr.sc. Petar Kassal

Izv.prof.dr.sc. Igor Dejanović

Izv.prof.dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, 2021.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,  
Zavod za opću i anorgansku kemiju, pod stručnim vodstvom doc.dr.sc Petra Kassala.*

*Zahvaljujem mentoru doc.dr.sc. Petru Kassalu na predloženoj temi, stručnom vođenju i svim  
savjetima i pomoći u izradi ovog rada.*

*Također bih se zahvalio svojoj obitelji i prijateljima koji su mi pružili podršku tijekom  
studiranja te uljepšali studentske dane.*

# SAŽETAK

## *Primjena intenzivne pulsirajuće svjetlosti u razvoju metalnih i ugljikovih materijala*

Uobičajena metoda korištena za post-sintetsku obradu nanomaterijala, žarenje, nije povoljna za obradu nanomaterijala zbog dugog trajanja procesa i velike količine utrošene energije. Stoga je bilo potrebno razviti bržu i efikasniju metodu pri kojoj neće doći do oštećenja plastičnih podloga prilikom obrade nanomaterijala. U ovom radu opisan je utjecaj intenzivne pulsirajuće svjetlosti u razvoju metalnih i ugljikovih materijala. Tehnologijom intenzivne pulsirajuće svjetlosti (*Intense pulsed light*, IPL) sinterirani su bakrovi i srebrovi materijali (nanočestice, nanožice, soli) i ugljikovi materijali (nanocijevi i grafen oksid) te su promatrani utjecaji IPL zračenja na morfološka i električna svojstva navedenih materijala. Srebrove i bakrove nanočestice pod utjecajem IPL-a aglomeriraju i stvaraju vodljive puteve dok IPL nanožičane vodiče čvrsto zavari za podlogu u točki kontakta. IPL obradom ugljikovih nanocjevčica povećava se vodljivost, a obradom grafenovog oksida, uz njegovu redukciju u reducirani grafen oksid (rGO) i povećanje vodljivosti, dobivene su kvalitetne anode za litij-ionske baterije i promotori paljenja plina u gorivima. IPL-om obrađeni nanomaterijali pokazali su poboljšanja u električnoj vodljivosti i stabilnosti, dok su se površinski otpor i električne otpornosti smanjile. Metoda IPL sinteriranja pokazala se kao budućnost obrade ugljikovih i metalnih nanomaterijala zbog svoje visoke iskoristivosti, jednostavnosti i kratkog vremena trajanja.

## SUMMARY

### *Application of intense pulsed light in the development of metal and carbon materials*

The usual method used for post-synthetic processing of nanomaterials, annealing, is not favorable for processing nanomaterials due to the long duration of the process and the large amount of energy consumed. Therefore, it was necessary to develop a faster and more efficient method that will not damage plastic substrates during the processing of nanomaterials. This work describes the influence of intense pulsed light (IPL) in the development of metal and carbon based materials. Copper and silver materials (nanoparticles, nanowires, salts) and carbon materials (nanotubes and graphene oxide) were sintered with IPL technology and the effects of IPL radiation on these materials were observed. Silver and copper nanoparticles under the influence of IPL agglomerate and create conductive pathways while the nanowire conductors are firmly welded to the substrate at the point of contact. IPL treatment of carbon nanotubes increases their conductivity, and processing of graphene oxide, with its reduction to rGO and increase in conductivity, quality anodes were obtained for Lithium-ion batteries and gas ignition promoters in fuels. IPL-treated nanomaterials showed improvement in electrical conductivity and stability, while surface resistance and electrical resistivity decreased. The IPL sintering method has proven to be the future of carbon and metal nanomaterial processing due to its high efficiency, simplicity and short processing duration.

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. METALNE NANOČESTICE I NANOŽICE</b> .....	<b>4</b>
2.1. VODLJIVE TINTE NA BAZI BAKRA.....	4
2.1.1. Bakrove nanočestice.....	4
2.1.2. Bakrove soli.....	8
2.1.3. Bakrove nanožice .....	10
2.2 VODLJIVE TINTE BAZIRANE NA SREBRU .....	14
2.2.1. Nanočestice srebra.....	14
2.2.2. Srebrove nanožice .....	17
2.3 VODLJIVE TINTE HIBRIDNOG TIPRA .....	19
<b>3. UGLJIKOVI NANOMATERIJALI</b> .....	<b>22</b>
3.1. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE (CNT).....	23
3.2. REDUCIRANI GRAFENOV OKSID.....	25
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>31</b>
<b>5. LITERATURA</b> .....	<b>36</b>

# 1. UVOD

Bitno je kontrolirati strukturu nanomaterijala u industriji elektroničkih uređaja zato što struktura određuje električna, fizička i optička svojstva elektroničkih uređaja. Prve mikro i nanostrukture nanomaterijala određuju se prilikom procesa proizvodnje, primjerice ispisa, dok se krajnje mikrostrukture dalje mogu poboljšavati post-tretmanima kao što je žarenje. Kako bi elektronički uređaji na bazi nanomaterijala pokazali dobre rezultate, bitno je modificirati i kontrolirati strukturu nanomaterijala post-procesnom obradom koja poboljšava funkcionalnost. Najčešće korištena metoda obrade nanomaterijala, žarenje, nije povoljna zbog prijenosa topline kroz medij koji troši puno vremena i energije, a istovremeno sprečava razvoj uređaja na plastičnim podlogama niskih staklišta. Stoga je bilo potrebno razviti neku metodu koja neće oštetiti plastični materijal tijekom obrade.. Za obradu funkcionalnih materijala, često su potrebne temperature veće od onih što plastične podloge mogu podnijeti te su se kao dobre metode za obradu nanostrukture pokazale svjetlosne tehnologije koje koriste razne svjetlosne izvore, kao npr. lasere, infracrvenu svijetlosti ili mikrovalove. Fotonske tehnologije omogućuju selektivnu obradu područja i/ili materijala neke površine ako ih biramo s obzirom na određene parametre: (i) korištenje specifične valne duljine pri kojoj određeni nanomaterijal selektivno spsobira; (ii) manipulacija uvjeta zračenja; i (iii) korištenje fotoosjetljivih kemijskih reagensa.

Intenzivna pulsirajuća svjetlost (*Intense pulsed light*, IPL) ili još poznato kao *flash lamp annealing* (FLA) postaje sve priznatiya među znanstvenicima kao dobra svjetlosna tehnologija za promjenu strukture i kemijsku modifikaciju raznih nanomaterijala. IPL je ne-laserska visoko intenzivna svjetlost koja je emitirana iz ksenonove bljeskalice sa širokim rasponom valnih duljina između 400 i 1200 nm. Najveća prednost IPL tehnologije je kratko vrijeme trajanja procesa, koje traje nekoliko milisekundi, čime se visoke temperature razvijaju na samoj površini, bez pretjeranog zagrijavanja cijelog presjeka podloge. IPL je stoga vrlo korisna tehnologija za razvoj i obradu fleksibilnih elektroničkih uređaja.

Osim u tiskanoj elektronici, IPL tehnologija se široko primjenjuje u medicini pri liječenju vaskularnih i pigmentnih rana te za odstranjivanja dlaka. LASER (*Light amplification by stimulated emission of radiation*) tehnologija, kao fotonski proces koristio se prije IPL tehnologije, ali IPL ima neke prednosti ispred LASER-a: (i) široka

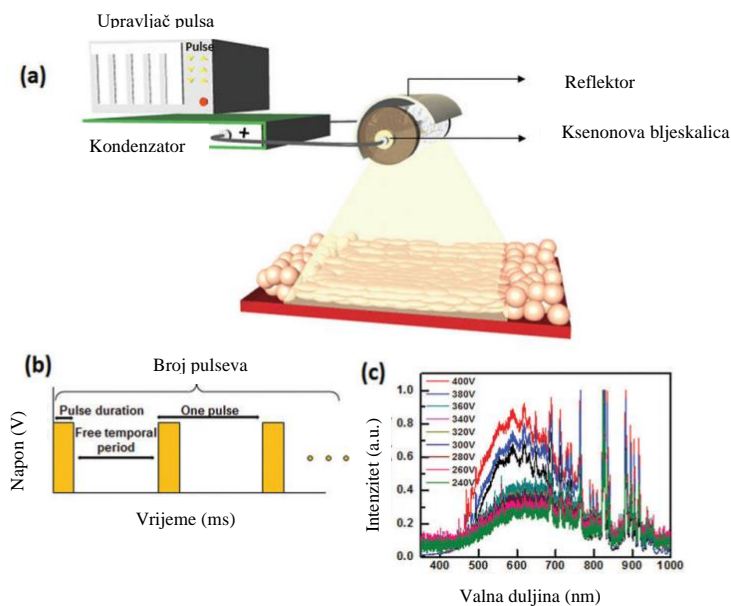


valna duljina ispuštena iz IPL uređaja dovodi do istovremene emisije vidljivog dijela spektra i infracrvenih valnih duljina i tako omogućuje da se istovremeno ciljaju različiti kromofori, i (ii) relativno veliko područje osvjetljavanja (više kvadratnih centimetara) smanjuje broj potrebnih izlaganja svjetlosti. Zbog tih prednosti je IPL korišten u obradi nanomaterijala.

Niittynen i suradnici [2] usporedili su LASER i IPL tehnologiju i njihovu korist u proizvodnji elektronike. Izabrane su najbolje postavke za usporedbu obje metode sinteriranja i broja slojeva. Preko 20% vodljivosti bakra može se dobiti sa obje tehnike sinteriranja, ali je zaključeno prema rezultatima da lasersko sinteriranje daje bolju relativnu vodljivosti pri obradi višeslojnih uzoraka, dok pri obradi jednoslojnih uzoraka dolazi do pucanja uzoraka. S druge strane, IPL bolje sinterira tanje slojeve, dok kod uzoraka s četiri sloja pokazuje izrazito pucanje, makar su postignute dobre vodljivosti.

Većina nanomaterijala apsorbira širok spektar svjetla zato što je razvoj monodisperznih sustava ograničen. Zbog toga nije praktično koristiti monokromatske izvore svjetlosti već široke emisijske spektre IPL-a, zato što oni mogu obraditi više dijelova nanomaterijala koji imaju drukčije valne duljine apsorpcije.

Slika 1. (a) pokazuje shemu sustava zračenja na bazi intenzivne pulsirajuće bijele svjetlosti (*Intense pulsed white light, IPWL*). IPWL uređaj sastoji se od ksenonove bljeskalice, reflektora, napajanja, kondenzatora i upravljača pulsa. Upravljač pulsa pokrene kondenzator koji dovede električnu struju do lampe u roku milisekundi, što uzrokuje uzastopne svjetlosne pulseve koji ozračuju podlogu. Snaga zračenja kontrolira se promjenom pulsni parametara, kao na primjer vrijeme trajanja pulsa (*pulse duration time, PDT*), vremenskog perioda bez pulsa (*free temporal period, FTP*), narinutog napona i broja pulseva, kao što je prikazano u Slici 1. (b). Parametri impulsa mogu se promijeniti u roku milisekundi i mogu biti optimizirani prema svojstvima materijala. Zračenje koje proizvede ksenonova bljeskalica je primarno ovisna o gustoći struje. Emisijski spektar ksenonove bljeskalice pri različitim naponima je prikazan na Slici 1.(c). Kao što je prikazano, intenzitet vidljivih emisija raste kada se narine veći napon. [3]



Slika 1. (a) Shematski prikaz IPWL sustava zračenja. (b) Kontrola IPWL parametara zračenja kao funkcije pulsa o vremenu (PDT), vremenskog perioda bez pulsa (FTP), narinutog napona i broja pulseva. (c) Emisijski spektar ksenonove lampe mjerjen pri različitim naponima [4]

Prvu demonstracija učinkovitosti bljeskalice na nanomaterijalima objavili su Ajayan i suradnici [5] 2002. godine. Slučajno su otkrili da se jednostijene ugljikove nanocjevčice (*Single walled carbon nanotubes*, SWCNT) pretvore u jednoslojne stošce koji podsjećaju na nanorogove kada su izložene normalnom fotografskom bljesku i to je otkriće pokrenulo istraživanja utjecaja bljeska na strukture nanomaterijala. Još jedan bitan rad koji opisuje primjenu IPL tehnike za sinteriranje bakrovih nanočestica printanih na plastičnim podlogama, objavljili su Kim i suradnici [6] 2009. godine, izazvao je velik interes u istraživanje tiskane elektronike. Sve više se pojavljuju istraživanja razvoja različitih nanomaterijala, uključujući polimernih materijala, metalnih legura, metalnih oksida, nanougljika, metalnih nanočestica i nanožica.

## 2. METALNE NANOČESTICE I NANOŽICE

Jedna od ključnih komponenata tiskanih elektroničkih tehnologija su vodljivi materijali iz kojih se mogu izraditi vodljivi uzorci u obliku elektroda. [7] Iako su mnoga istraživanja obradila upotrebu vodljivih polimera kao što su poliacetileni, polipiroli i politiofeni, njihova vodljivost i trajnost je mnogo manja u usporedbi s metalnim materijalima, kao što su bakar, zlato i srebro. [8] Metalni materijali imaju nisku električnu otpornost od otprilike  $10^{-6} \Omega \text{ cm}$  i visoku vodljivost od otprilike  $10^6 \text{ S cm}^{-1}$ . [9] Metalne nanočestice se učinkovito pretvaraju u vodljive puteve pri puno nižim temperaturama tališta u odnosu na makro materijal, a kako veličina metalnih nanočestica pada, nanočestice se mogu gušće slagati i tako smanjiti poroznost koju bi mogli stvoriti krateri ili pukotine prilikom IPL zračenja. Bitno je izbjeći poroznost jer zbog nje dolazi do velikog povećanja otpora sinteriranih metalnih filmova. U ovom poglavlju naglasak će biti na metalnim vodljivim tintama koje mogu pružiti pouzdane vodljive elektrodne uzorke na plastičnim podlogama većih površina.

### 2.1. Vodljive tinte na bazi bakra

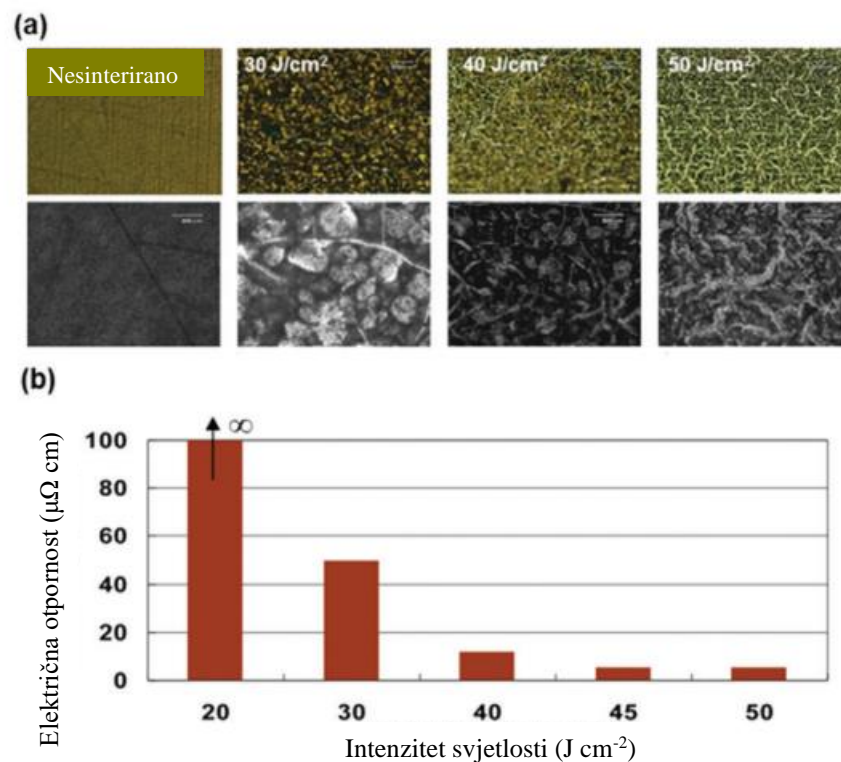
#### 2.1.1. Bakrove nanočestice

Većina istraživanja vezana za vodljive tinte sinterirane IPL-om su provedena sa bakrovim nanočesticama, jer su jeftinije od ostalih metalnih materijala. [10] Bakrove nanočestice se široko primjenjuju kao IPL sinterirana tinta pri proizvodnji električnih uređaja, jer IPL brzo sinterira nanotintu u roku nekoliko milisekundi, reducirajući oksidnu ljusku bakrovih nanočestica pomoću bilo kojeg organskog stabilizatora i bez oštećenja podloge pri sobnoj temperaturi. Kao rezultat, IPL sinteriranje pretvori nevodljivu bakrovu nanotintu u vodljivu nakon što se čestice rastale i aglomeriraju zbog fototermalnog efekta.

U prijašnjim ispitivanjima koja su procjenjivala utjecaj IPL zračenja, koristila se komercijalna bakrova nanotinta koja je sadržavala jednoliko raspoređene bakrove nanočestice promjera 5 nm. Tinta otopljena u otapalu etilen glikola i 2-metoksietanola korištena je za tiskanje na plastične podloge. [6]

Iz slike 2. (a) vidljivo je da su se bakrove nanočestice aglomerirale kod intenziteta svijetlosti većeg od  $40 \text{ J cm}^{-2}$ , dok se na površini vide velike pukotine bez ikakve

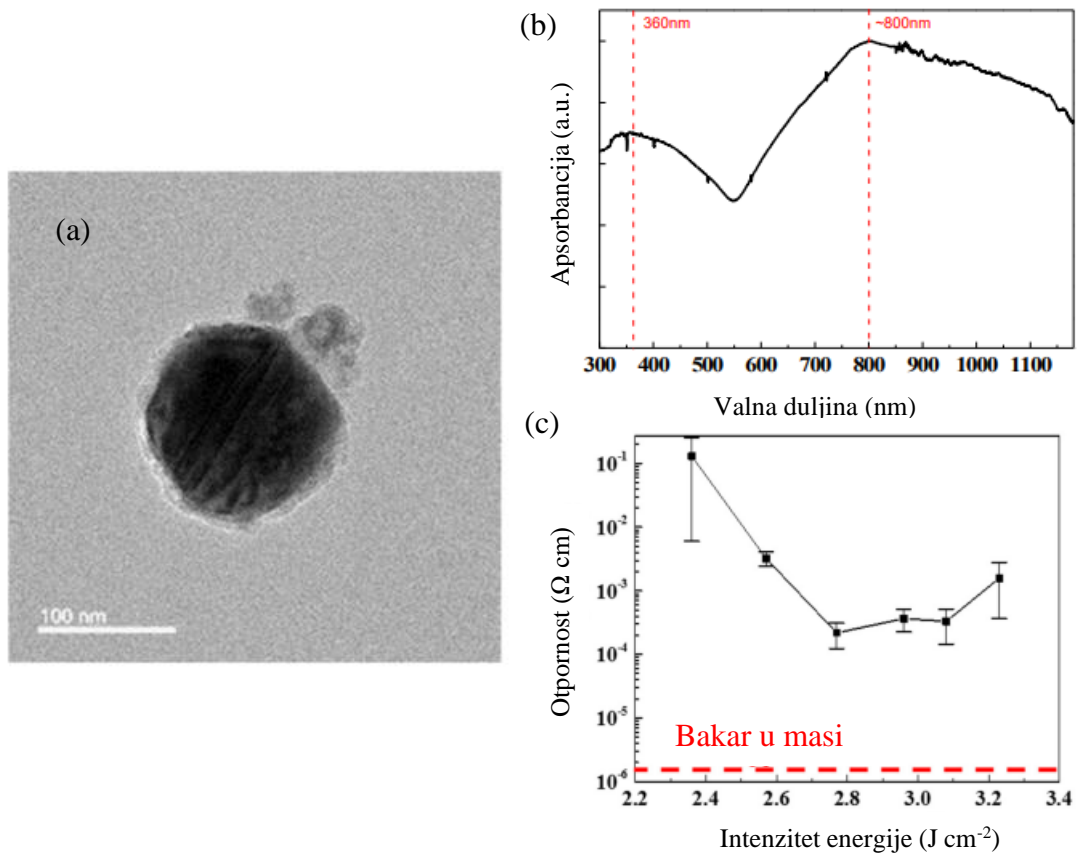
aglomeracije kod intenziteta svjetlosti nižeg od  $30 \text{ J cm}^{-2}$ . Sinterirani bakrovi filmovi su razvili zrnate strukture zbog formiranja spojeva nalik „vratu“ između susjednih nanočestica, što je rezultiralo električnom otpornosti od  $5 \mu\Omega \text{ cm}$ , što je samo tri puta više od otpornosti bakra u masi. Izmjereno je da se temperatura sinteriranih bakrovih filmova i polietilenske podloge povisila za  $297 \text{ }^\circ\text{C}$  odnosno  $57 \text{ }^\circ\text{C}$ , zbog apsorpcije topline prenesene s IPL-a. IPL zračenje može ukloniti toplinsku oksidaciju bakrovih nanočestica i smanjiti oštećenje plastičnih podloga čak i kad se proces sinteriranja provodi pri nepovoljnim uvjetima zbog kratkog vremena izlaganja od 2 milisekunde. [6]



Slika 2. (a) Optički mikrofotograf; (b) električna otpornost sinteriranih bakrovih nanotinti kao funkcija intenziteta svjetlosti. [6]

Chung i suradnici [11] u svom istraživanju su razvili tintu kako bi pripremili bakrove vodljive tanke filmove sa kompaktnom strukturom koristeći IPL sinteriranje. Bakrove nanočestice imale su jezgra-ljuska strukturu, jezgre promjera  $120 \text{ nm}$  okružene oksidnom ljuskom (Slika 3). Sredstvo koje su koristili za zatvaranje imalo je kratak ugljični lanac pa je kisik ulazio u površinski sloj i reagirao sa bakrom te su tako nastale male čestice bakrova oksida, veličine  $10 \text{ nm}$  na površini. [12] Sloj oksida koji okružuje jezgru,

većinom se sastojao od bakrova(I) oksida, a nakon totalne oksidacije pri visokim temperaturama, izračunali su da se jezgra-ljuska bakrove nanočestice sastoji od 97% bakra i 3% bakrova(I) oksida.



Slika 3. (a) TEM slika bakrovih nanočestica, (b) UV-VIS spektar bakrovih nanočestica, (c) Promjena otpornosti sinteriranih bakrovih filmova s promjenom intenziteta energije jednog pulsa [10]

IPL zračenjem jezgra-ljuska bakrove nanočestice postanu brzo sinterirane. Slika 3 (b) pokazuje UV-Vis spektar bakrovih nanočestica i njihova dva apsorpcijska vrha na 360 nm i 800 nm, što odgovara bakrovim Cu<sub>2</sub>O [13] česticama. Maksimumi su široki zbog

velike razlike u veličini bakrovih nanočestica, pa zato i te nanočestice mogu apsorbirati IPL te dolazi do zagrijavanja zbog apsorpcije svjetlosti. Nakon zagrijavanja su se raspali organski slojevi koji su prekrivali bakrove nanočestice, a bakar(I) oksid se reducirao u bakar.

Vodljivost bakrovih filmova je jako narasla nakon IPL sinteriranja. Bakrove nanočestice (*copper nanoparticles*, CuNP) su sinterirani na udaljenosti od 3 cm od izvora svjetlosti i različitim intenzitetima svjetlosti od 2 do 3,4 J cm<sup>-2</sup> jednim impulsom, kako bi lakše razumjeli mehanizam obrade. Pri niskim energijama, CuNP nisu u potpunosti sinterirani, no kako je IPL energija rasla, CuNP su sve bolje sinterirani, ostvarivali su ravnomjerniju vodljivost i pokazali su najniži otpor od 10<sup>-4</sup> Ω cm, što je otprilike 1% vodljivosti makro bakra, pri energiji od 2,77 J cm<sup>-2</sup>. Primijećena je i promjena boje bakra, iz tamno crvene u smeđu boju s metalnim odsjajem, što zajedno sa promjenom vodljivosti dokazuje proces sinteriranja Cu/Cu<sub>2</sub>O čestica. Yonezawa i suradnici [14] predložili su da male čestice Cu<sub>2</sub>O mogu stvoriti „vratove“ između bakrovih nanočestica, ako temperatura postigne visinu staklenog prijelaza polimera koji ih okružuju. Ako pretpostavimo da CuNP mogu apsorbirati otprilike 15% emitirane svjetlosti, tada prema UV spektru, temperatura može narasti do ~250 °C intenzitetom svjetlosti od 2,77 J cm<sup>-2</sup>, što je puno više od temperature staklenog prijelaza poli(vinil-pirolidona) (PVP) koja je oko 150~180 °C. Ta pojava omogućuje stvaranje „vratova“ između CuNP i mrežu za kvalitetan prijenos elektrona. S obzirom na to da se PVP raspada pri temperaturi od ~ 330°C, „vratovi“ dobiveni kod intenziteta svjetlosti od 2,77 J cm<sup>-2</sup> su još uvijek ograničeni, dok se tako visoka temperatura može postići energijom od 3,23 J cm<sup>-2</sup>. Međutim, povećanjem primijenjene energije može doći do puknuća u strukturi.

Otpor raste zbog nastalih puknuća i rupica u sinteriranim filmovima. Do pucanja dolazi zbog temperaturne razlike između površinskog sloja sinteriranih filmova i podloge, zato što se energija zračenja apsorbira s vrha bakrovog filma što rezultira razlikom u temperaturi od ~300 °C između sinteriranog bakrovog filma i podloge. Kako bi izbjegli pucanja prilikom IPL procesa sinteriranja, uveli su obrađivanje s više pulseva, s razmakom od 2 sekunde između svakog. Što je više pulseva korišteno, otpor je više padao pa je tako dosegnuta niska vrijednost od 10<sup>-5</sup> Ω cm nakon pet pulseva. Takvo smanjenje u otporu je dokaz da se primijenjena energija i temperatura mogu ravnomjernije raširiti

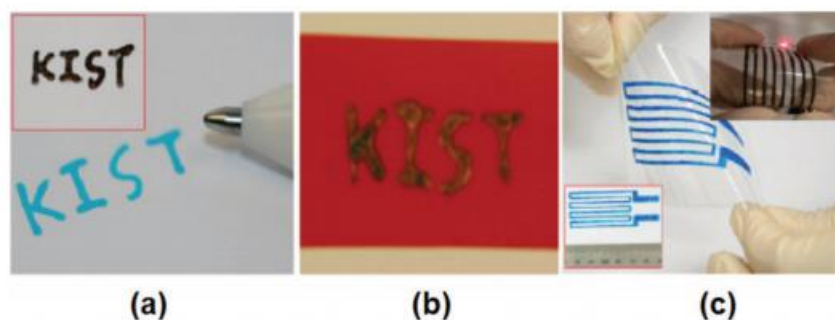
po filmu.[15] Kada ukupna iskorištena energija pređe  $11 \text{ J cm}^{-2}$  dolazi ponovo do pucanja i povećanja otpora. Potvrđeno je da su se CuNP rastalile pri više od 4 impulsa i pokazale spojene i zbijenu mikrostrukturu.

Iako je ovakav postupak s više impulsa dobro sinterirao CuNP tanke filmove bez jačih oštećenja, rasipa se previše energije. Stoga, kako bi se omogućila bolja apsorpcija svjetlosne energije i kako bi se izgradile bolje veze između nanočestica, dodaje se fotonski aditiv u CuNP tintu, bakrov(II) oksid (CuO), odnosno nanočestice bakrova oksida (*copper oxide nanoparticles*, CuONP). Dokazano je da bakrov oksid dobro upija IPL i da može biti reduciran u čisti bakar u prisutnosti nekog reducensa, tipa PVP. CuONP bolje apsorbiraju svjetlost zato što je njihov apsorpcijski maksimum na  $\sim 670 \text{ nm}$  što je blizu apsorpcijskog maksimuma IPL svjetlosti. CuO nanočestice su male i mogu popuniti praznine između CuNP-a. Također se istraživalo koji je najbolji maseni omjer CuONP/CuNP ozračivanjem jednim impulsom energije  $2,77 \text{ J cm}^{-2}$  i otkriveno je da je najbolji omjer nanočestica 1/80 koje su imale otpor od  $40 \mu\Omega \text{ cm}$ , što je manje od CuNP nakon četiri impulsa. Smanjeni otpor pokazuje da su se CuONP reducirale u bakar i popunile praznine između CuNP u tinti te stvorile odlične veze. Daljnjim povećanjem energije jednog impulsa do  $3,1 \text{ J cm}^{-2}$  došlo se do najnižeg otpora od  $6,5 \Omega \text{ cm}$ , ali kada se došlo do energije od  $3,23 \text{ J cm}^{-2}$ , došlo je do smanjenja svojstva vodljivosti i novih pukotina. Dodavanjem CuONP u tintu, dobiveni su bolji rezultati vodljivosti ali i bolje iskorištenje energije, čemu se i težilo u istraživanju.

### 2.1.2. Bakrove soli

Iako nanočestice bakra nude visoko vodljive i isplative nanotinte za elektronične uređaje, teško je održati dobru disperziju nanočestica unutar otopina i učiniti ih homogenima. [16] Otopine metalnih soli prikladnije su za postizanje vodljivosti tinte pri niskim temperaturama i bez oštećenja za savitljive podloge na bazi polimera. [17] Elektronička tinta na bazi bakrovih iona bez metalnih čestica može biti prikladnija za fleksibilne podloge jer omogućuje sinteriranje na relativno niskim temperaturama. [18] Tinta bakrovih iona dobivena je miješanjem bakrovog(II) hidroksida i amonijevog hidroksida u deioniziranoj vodi, nakon čega se dodaju mravlja kiselina i limunska kiselina kao kompleksi za redukciju i stabilizaciju bakrovih iona te za namještanje pH otopine tinte na 8. Karboksilne skupine kiselina potiču ionizaciju bakra, što povećava

topljivost vodljivih otopina tinte bez stvaranja oksida ili hidroksida. [19] Nakon što su uzorci tinte na bazi bakrovih iona ozračeni energijom od  $40,6 \text{ J cm}^{-2}$ , organski spojevi su u potpunosti izgorjeli, a čestice bakra su se međusobno povezale nukleacijom, nakon čega su pokazali odličan električni otpor. Prednost tinte s metalnim ionima je ta što ne koristi nikakva organske stabilizatore koji bi mogli utjecati na vodljivost elektroda. Kao rezultat toga, nakon primjene u električnom krugu, spiralni mikro-uzorak koji je ispisan *inkjet* pisačem širine linije 160 nm pokazao je električni otpor  $5,27 \mu\Omega \text{ cm}$  pri IPL energiji od  $40,6 \text{ J cm}^{-2}$ . Ta vrsta vjerojatno je prikladnija za tiskarske tehnike poput *inkjet* printanja, mikroplotera i printanja penkalom, jer smanjuju ukupne troškove (Slika 4).



Slika 4. Uzorci ionske tinte ispisani penkalom: (a) poli(etilen-tereftalat) (PET) podloga (umetnuta: IPL tretirana), (b) IPL tretirana poliiimidna (PI) podloga, i (c) PET podloga (umetnuta, gore desno: IPL tretirana) [18]

Bakrov formijat, bakrov acetat i drugi prekursori mogu se koristiti kao metalni izvori za stvaranje ispisanih uzoraka elektroda nakon fotonskog sinteriranja IPL-om. [20] Bakrovi ioni koordinirani su s karboksilnim skupinama kako bi stvorili metalne komplekse, a karakteristike apsorpcije svjetlosti tinte na bazi bakrovih soli, koje su važan parametar za fotonsko sinteriranje, određene su njihovim cijepanjem kristalnog polja. [19] Karboksilirani atomi bakra sa molekulama liganada postanu blago fotoosjetljivi pri cijepanju liganada u rasponu od 650-850 nm u ovisnosti o duljini ugljikovih lanaca. [6] Njihova stanja cijepanja kristalnog polja ovise o duljini ugljikovih lanaca liganada koji su koordinirani oko metalnih centara, ovisno o sposobnosti upijanja svjetlosti boja prethodnika. Zbog toga se mogu prije otisnuti složeni slojevi bakra uspješno pretvoriti u metalne uzorke bakra fotonskim sinteriranjem pod odgovarajućim intenzitetom IPL-a. Apsorpcijski vrh karboksilirane bakrove tinte s kratkim ugljikovim



lancima vidljiv je na oko 700 nm, ali bakrova oleatna tinta s relativno dugim ugljikovim lancima pokazuje postupnu apsorpciju između 400-600 nm. Takve optičke karakteristike oleatnih liganada su bolje za fotonsko sinteriranje zbog široke apsorpcijske vrpce IPL-a. Dugi ugljikovi lanci oleatnih liganada pretvaraju se u karbidne spojeve zbog mnogo zaostalog ugljika na otisnutim uzorcima bakra nakon sinteriranja IPL-om, zbog čega dolazi do ozbiljnog smanjenja njihovih električnih svojstava. Električni otpori za formatne, acetatne i oleatne ligande su  $5,6 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ,  $2,1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  i vrijednosti izvan raspona mjerenja (OMR). Takvi rezultati pripisuju se povećanju duljine ugljikovih lanaca liganada sadržanih u tinti. Tijekom zračenja IPL-om, uzorci sinteriranog bakra koji su sadržavali veliku količinu ugljika pokazali su zbog razgradnje ugljikovih lanaca kratere u morfologiji, a zatim isparavanja ugljičnog oksida, što je utjecalo na njihova električna svojstva.

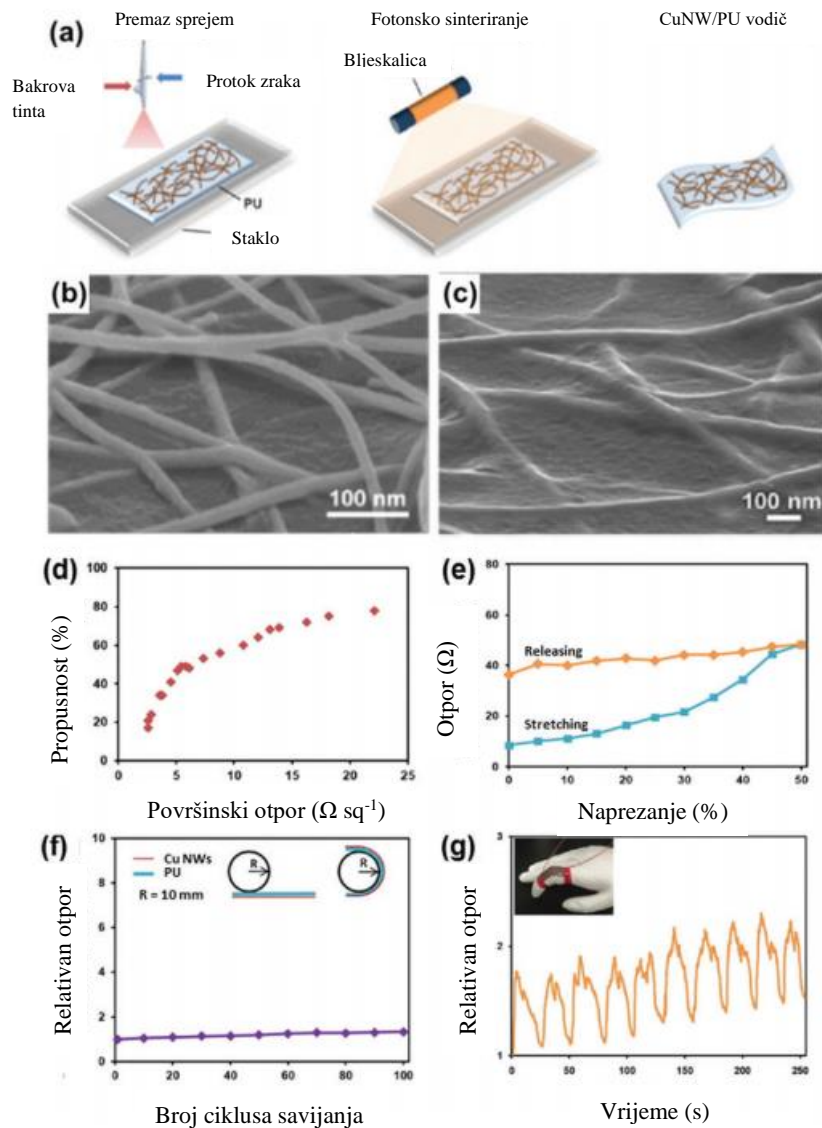
Nakamura i suradnici [21] uspoređivali su toplinski raspad i apsorpciju svjetlosti bakrovih materijala, bakrova nitrida ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ), bakrova(I) oksida ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i bakrova(II) oksida ( $\text{CuO}$ ) za izradu vodljivih tinti. Od ispitanih materijala, bakrov nitrid imao je najnižu temperaturu raspada i drugi najveći maksimum apsorpcije svjetla pa su zaključili da je on najpogodniji za izradu vodljivih tinti. Nakon ispitivanja čistih materijala, ispitali su svojstva vodljivih tinti koje sadržavaju iste materijale. Obrađivali su tinte IPL energijom od  $8,3 \text{ J cm}^{-2}$  pri čemu je tinta koja je sadržavala bakrov nitrid dala najbolje rezultate, bakrov nitrid je pri toj energiji najbrže prešao u bakar i imao je površinski otpor od  $0,506 \Omega \text{ sq}^{-1}$  čime se tinta za ožičenje koja sadrži bakrov nitrid pokazala kao najpotencijalna za izradu elektroničkih pločica sinteriranih IPL-om.

### 2.1.3. Bakrove nanožice

Nanožice na bazi metala su moguća budućnost za različite elektroničke uređaje, poput fleksibilne optoelektronike, nosive elektronike i E – kože. [22] Uzorci tinte na bazi metalnih nanožica poznati su po tome da imaju visoko provodljive i stabilne radne karakteristike pri ciklusima rastezanja i otpuštanja koji se ponavljaju. Na primjer, tiskani srebrovi nanožičani vodiči s valovitim strukturama pokazuju zanemarivo povećanje otpora pod naprežanjem do 460%. [23] Međutim, srebrove nanožice su skupe i lako se tope i lome zbog elektromigracije pri relativno niskim temperaturama, što sprječava njihovu praktičnu primjenu. [24] Za razliku od njih, bakrove nanožice su jeftinije i imaju

slična električna svojstva. Kako bi se razvili visoko rastezljivi elektronički uređaji na bazi nanožica boljih električnih vodljivosti i prijanjanja između nanožica i podloga, potrebni su visokotemperaturni, složeni i dugotrajni procesi.

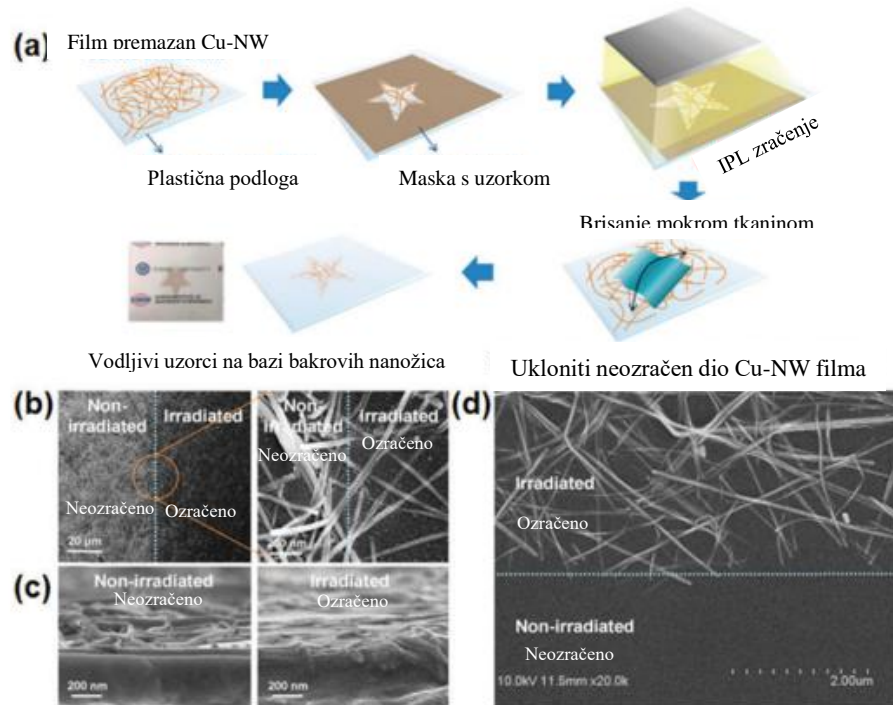
Kada su tiskani bakrovi vodiči na bazi nanožica bili izloženi brzom fotonskom sinteriranju, njihova električna vodljivost i prijanjanje na podloge su jako porasli (Slika 5.) [25] Fotonska energija može međusobno zavariti bakrove nanožice na točki kontakta i reducirati oksidne slojeve na površinama bakrovih nanožica, zbog čega nastanu visoko vodljive metalne mrežaste strukture [26]. Poliuretanske (PU) podloge omekšaju nakon izlaganja IPL-u, zbog čega se nanožice mogu ugraditi u polimernu podlogu i na taj način povećati čvrstoću prijanjanja. Zbog toga su svježe pripremljeni filmovi bakrovih nanožica pokazali velik površinski otpor od  $1 \times 10^5 \Omega \text{ sq}^{-1}$  zbog slabe međusobne veze između nanožica i oksidnih slojeva bakrovih površina, dok su IPL-om ozračeni vodljivi filmovi pokazali jak površinski otpor od nekoliko  $\Omega \text{ sq}^{-1}$  nakon fotonskog sinteriranja energijom  $272 \text{ mJ cm}^{-2}$  tijekom 20 ms u okolišnim uvjetima zbog zavarivanja nanožica na kontaktnim mjestima. Ispitivanje selotejpom pokazalo je da se zavarene bakrove nanožice nisu lako odvojile od PU površina. Njihov je površinski otpor ostao gotovo konstantan bez značajnih oštećenja čak i nakon nekoliko ciklusa. Iako se otpor bakrovih nanožica ugrađenih u PU filmove postupno povećavao s primijenjenim naprežanjem, oporavio se na  $36 \Omega$ , što je četiri puta više od originalne vrijednosti, kad je naprežanje bilo 0%, čak i nakon rastezanja – opuštanja na 50% opterećenja. To znači da PU vodiči u koje su ugrađeni bakrove nanožice pokazuju dobru mehaničku fleksibilnost. Stoga se ove vrste robusnih i prozirnih vodiča na bazi nanožica mogu koristiti za proizvodnju nosivih senzora naprežanja i grijača.



Slika 5. (a) Shema procesa izrade bakrovih nanožica / poliuretanskih vodiča. Nagnute SEM slike mreže bakrovih nanožica na poliuretanskoj matrici, (b) prije i (c) nakon fotonskog sinteriranja. (d) Odnos između propusnosti na 550 nm i površinskog otpora, (e) promjena otpora s naprežanjem do 50% pri konstantnoj brzini istežanja od  $0,5 \text{ mm min}^{-1}$ , i (f) promjena relativnog otpora tijekom savijanja tijekom 100 ciklusa za fotonski sinterirane vodiče srebrnih nanožica. (g) Primjena bakrovih nanožica / poliuretanskih vodiča kao senzora naprežanja. [25]

Savitljive prozirne elektrode s uzorkom mogu se uspješno dobiti kontroliranjem čvrstoće prijanjanja između bakrovih nanožica i savitljive polimerne podloge, prikazano na slici 6. [27] Kombinacija IPL zračenja s fotomaskom debelog papira i uzastopnom tehnikom brisanja na bazi valjanja (*roll to roll technique*) može se koristiti za selektivno pričvršćivanje bakrovih nanožica na polikarbonatnim podlogama, ovisno o razlici u snazi

prianjanja. [27] Bakrove nanožice ozračene IPL-om nisu bile lako odstranjene zbog njihovog snažnog prianjanja koje se razvilo kao rezultat spajanja podložnih polimernih podloga s nanožicama, dok su neozračene nanožice bile lako uklonjene s podloge, omogućujući uzorkovanje fleksibilnim prozirnim elektrodama na bazi bakrovih nanožica.



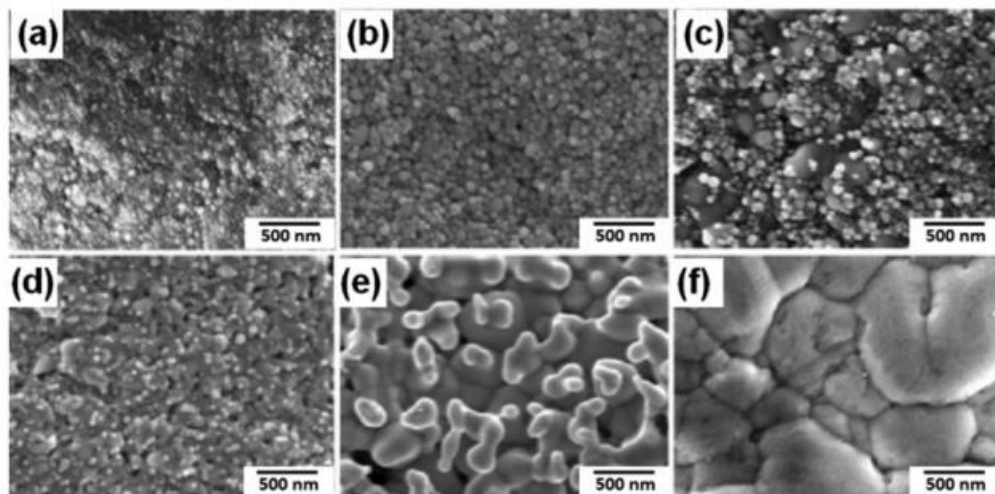
Slika 6. (a) Shema procesa uzorkovanja fleksibilnih prozirnih vodljivih elektroda od bakrovih nanožica pomoću maske za selektivno IPL zračenje. SEM slike (b) površine i (c) poprečnog presjeka područja prekrivenih bakrovim nanožicama sa i bez IPL zračenja. (d) Površinske slike granice između neozračenog i ozračenog područja nakon uklanjanja nanožica obrisanih mokrom tkaninom. [27]

## 2.2 Vodljive tinte bazirane na srebru

### 2.2.1. Nanočestice srebra

Iako su se nanočestice bakra uglavnom koristile kao vodljive tinte za elektroniku temeljenu na IPL-u, zbog lake oksidacije u uvjetima okoline njihova je upotreba u praksi ograničena. [28] Srebro je prikladno za IPL sinteriranje kada ima čestice manje od 50 nm koje mogu biti sinterirane pri temperaturama nižim od 200 °C. [29] Čestice srebra imaju relativno nižu temperaturu taljenja i također su otpornije na oksidaciju zraka od bakra.

Otopine srebrovih nanočestica su korištene za proizvodnju vodljivih uzoraka sinteriranih IPL-om na laminatima i poliidnim filmovima ojačanim staklenim vlaknima (GFRPC). [30] Vodljive nanotinte na bazi srebrovih nanočestica pripremljene su stabilizatorom srebrovih nanočestica promjera između 20-40 nm i tališta 194,1 °C u dietilen glikolu (DEG) i vodi. [31] Kada su primijenili IPL energije od 20 J cm<sup>-2</sup>, 30 J cm<sup>-2</sup>, 40 J cm<sup>-2</sup> i 50 J cm<sup>-2</sup> na *inkjet* ispisane vodljive uzorke koristeći jedan impuls, nanočestice srebra počele su se aglomerirati pri gustoći energije od 40 J cm<sup>-2</sup>, dok su veličine nakupljenih čestica bile dovoljne da stvore vodljivi put pri gustoći energije od 50 J cm<sup>-2</sup>, kao prikazano na Slici 7.



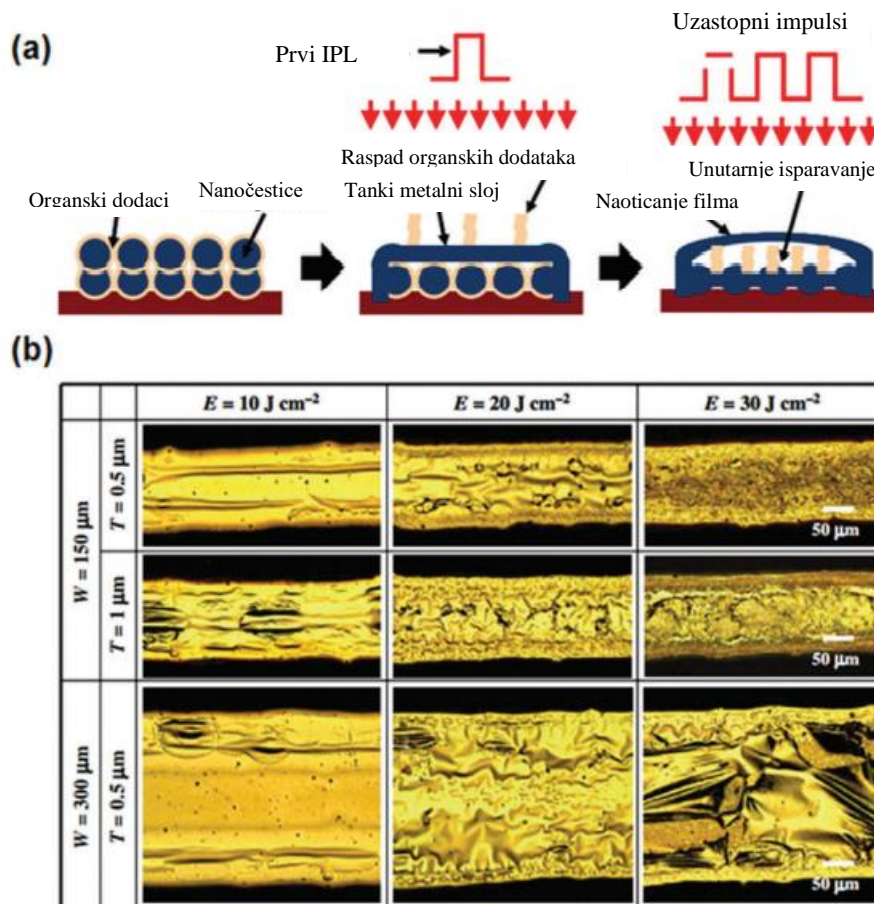
Slika 7. SEM slike površine uzoraka srebrove nanotinte: (a) prije IPL zračenja, (b) nakon IPL zračenja jednim impulsom od 40 J cm<sup>-2</sup> i (c) 50 J cm<sup>-2</sup>, (d) dva uzastopna impulsa i (e) tri uzastopna impulsa na 50 J cm<sup>-2</sup> i (f) termički sinterirano na 200 °C. [30]

Za bolje sinteriranje uzorka nanotinte na bazi srebra, ukupna gustoća energije održavana je konstantnom na  $50 \text{ J cm}^{-2}$ , ali je broj uzastopnih impulsa varirao od jedan do tri. Spojevi nalik vratu između nanočestica vidljivi su na uzorcima sinteriranog vodljivog srebra nakon tri uzastopna impulsa od  $50 \text{ J cm}^{-2}$  za manje od 30 ms, kao što je prikazano na slici 7. (e). Prosječna otpornost uzoraka IPL-sinteriranog srebra s tri uzastopna impulsa iznosila je  $49 \pm 3 \text{ n}\Omega \text{ m}$ , što je dovoljno nisko za tiskanje elektronike kao npr. radiofrekvencijska identifikacija (*radio-frequency identification*, RFID), dok je termički sinteriranih uzoraka srebra iznosila  $39 \pm 2 \text{ n}\Omega \text{ m}$ . [6] Iz rezultata je zaključeno da primjena IPL-a s visokom gustoćom energije tijekom duljeg razdoblja daje bolje rezultate sinteriranja uzoraka srebrovih nanotinti. Metoda zbrajanja kapaciteta pokazala je da, iako je vodljivi uzorak srebra sinteriran na sobnoj temperaturi pomoću IPL-a, njegova se temperatura povećala za  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  prilikom zračenja IPL energijom od  $50 \text{ J cm}^{-2}$ . [32]

Kamera s bljeskalicom korištena je za fotonsko sinteriranje *inkjet*-ispisanih srebrovih tragova na poliimidu, polietilen tereftalatu i fotografskom papiru pri sobnoj temperaturi. [33] U etanolu su ravnomjerno raspršili kemijski reducirane srebrove nanočestice koncentracije  $w=14\%$  i isprintali ih kao srebrove uzorke piezoelektričnim *inkjet* pisačem na različitim podlogama. Otpornost srebrove linije ispisane na poliimidnom filmom smanjila se iz nevodljivog stanja na  $7,3 \text{ }\mu\Omega \text{ cm}$  prilikom drugog bljeska, što je otprilike 4,6 puta više od srebra u masi, a pokazalo se i blago povećanje nakon trećeg i četvrtog bljeska. To se dogodilo zbog oslabljenog fototermalnog efekta na gornje slojeve tiskanih srebrovih nanočestica, što je uzrokovalo oksidaciju površine uzoraka srebra prilikom dodatnog sinteriranja bljeskom. [34] Otpornost srebrovog uzorka ispisanog na PET podlozi bila je najmanja, a onaj ispisan na fotografskom papiru pokazao je najveću otpornost, što se može pripisati jakom taljenju nanočestica srebra na fotografskom papiru. Kako papir slabo provodi toplinu, ona se polako širi na podloge i okolinu, zbog čega dolazi do porasta unutarnje temperature nanočestica srebra.

Prednost fotonskog sinteriranja je u tome što je prikladnije za fleksibilne polimerne podloge s niskom temperaturom staklišta ( $T_g$ ) za razliku od tradicionalnog termalnog sinteriranja, kod kojeg se zagrijavanje događa pri temperaturama većim od  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  za nekoliko desetaka minuta. [6] Svjetlosna energija visokog intenziteta koju daje IPL zračenje pretvara ispisane srebrove nanočestice u filmove srebra u roku od nekoliko desetaka milisekundi tako što trenutno povećava temperaturu nanočestica do tališta

srebra. [35] Zbog uzastopnog ozračivanja IPL-om dolazi do velikih morfoloških promjena u metalnim uzorcima zbog plina koji nastaje toplinskim razlaganjem organskih dodataka, kao na primjer veziva i stabilizatora u otopini nanotinte, što je prikazano na slici 8.



Slika 8. (a) Shema ponašanja oticanja izazvanih IPL sinteriranjem uzastopnim impulsima na vodljivim nanosrebrovim filmovima. (b) Mikroskopske slike IPL-sinteriranih nanosrebrovih filmova različite širine i debljine pri različitim svjetlosnim energijama. [35]

Na površinsku morfologiju utječu intenzitet IPL-a i dimenzije uzorka. Kada se na *inkjet* printane uzorke nanosrebra primjene tri uzastopna svjetlosna impulsa, nanočestice pri vrhu površine primarno apsorbiraju energiju prvog impulsa, nakon čega nastane tanak metalan sloj na površini PI podloga. Kako se drugi i treći IPL impulsi uzastopno primjenjuju, ostale nesinterirane nanočestice ispod nastalog metalnog sloja počinju se sinterirati prijenosom topline s gornje površine. Budući da nastali metalni sloj sprječava izbacivanje plina nastalog raspadanjem organskih dodataka ispod nastalog sloja, film se

polako širi u visinu, što rezultira stvaranjem šuplje mikrostrukture unutar IPL-sinteriranih uzoraka. Mikrostruktura zbog svojstava kao što su delaminacija i velika poroznost, ima veći električni otpor u usporedbi s termički sinteriranim vodljivim uzorcima. To znači da je važno dobiti jednoličnu mikrostrukturu IPL-sinteriranih sa što manjim morfološkim promjenama i što većom električnom vodljivošću. Kada se poveća IPL energija, zrnati rast poboljšava mehanička svojstva nanočestica srebra. Time se smanjuje stupanj bubrenja zbog zadebljanja i zgušnjavanja nesinteriranih metalnih slojeva.

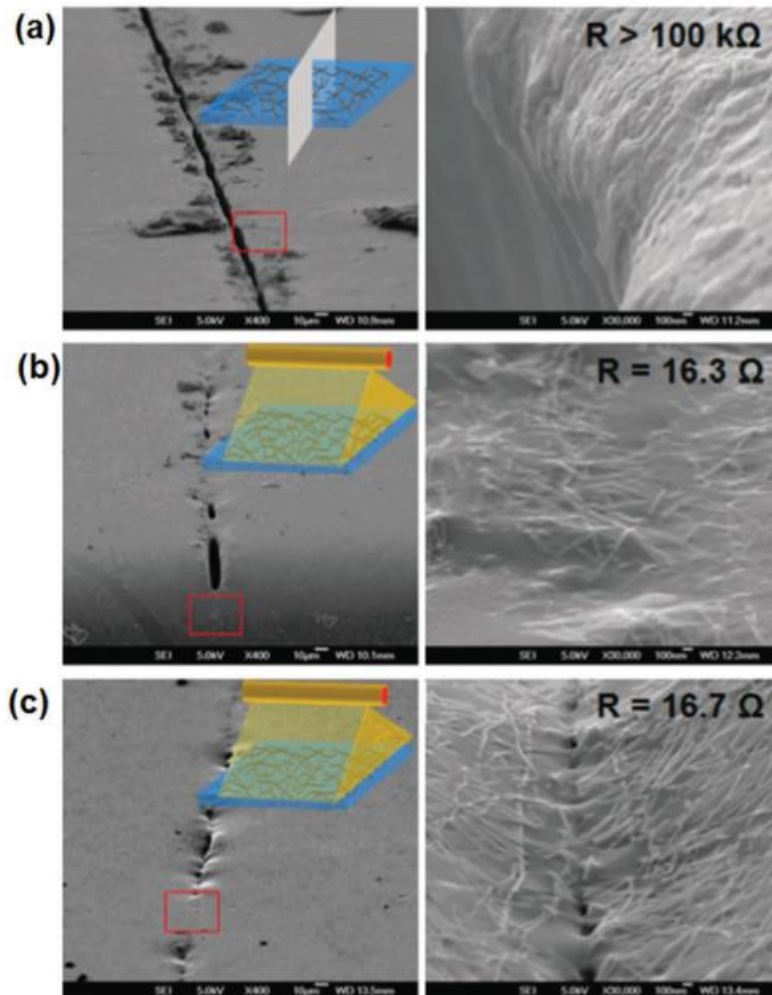
### 2.2.2.Srebrove nanožice

U usporedbi s nanotintama na bazi bakrovih nanožica, srebrove nanožice se također mogu koristiti za prozirne elektrode. Srebrove nanožice sintetizirane poliolnim postupkom premazane su na PET podloge, nakon čega su sinterirane IPL-om različitim intenzitetima svjetla i vremena impulsa. Kada je izložena IPL energiji od  $1,14 \text{ J cm}^{-2}$  tijekom 50 ms, površinski otpor i propusnost mrežastog filma srebrovih nanožica bili su  $19 \Omega \text{ sq}^{-1}$ , odnosno 83% pri 550 nm.[36] Dobro prijanjanje između nanožica i polimernih podloga događa se zbog topline koju stvara srebro nakon što apsorbira energiju zračenja koja se odmah prenosi na kraj između sinteriranih metalnih filmova i podloga. Filmovi srebrovih nanožica imaju visoku vodljivost i dobro prijanjanje između nanožica i polimernih podloga zbog velikog lokalnog zagrijavanja sučelja prilikom IPL sinteriranja. Filmovi srebrovih nanožica nisu se lako ljuštili pri višestrukim testovima ljuštenja zbog stvaranja nabora na površini nanožica i ukopanih struktura srebrovih nanožica nakon ozračivanja IPL energijom od  $1,14 \text{ J cm}^{-2}$ . Ovi rezultati pokazuju da se visokovodljivi i prozirni srebrovi nanožičani filmovi s jakim prijanjanjem i fleksibilnošću na PET podlogama mogu jednostavno izraditi kratkotrajnim IPL sinteriranjem u jednom koraku, što je vrlo prikladno za brzu proizvodnju.

IPL se još može koristiti za popravak oštećenih vodljivih elektroda. Kombinacija tiskanih srebrovih nanožica i poliuretana s produktima Diels -Alder (DA) reakcije kao poveznik daje termički prilagodljive uzorke elektroda koji omogućuju učinkovit popravak oštećenih filmova kratkotrajnim IPL zračenjem kraćim od 1 milisekunde.[37] DA reakcija je ciklusadiacija između konjugiranih diena i supstituiranih alkena koji tvore cikloheksansku strukturu. [38] Reakcija je pod određenim uvjetima reverzibilna i tada se naziva retro-DA reakcijom. Poliuretan sadrži furilne dijelove i reagira s bismaleimidima i tvori termički zalječive polimere kroz retro-Da reakcije na temperaturi iznad  $100^\circ\text{C}$ , ali kako se polimer hladi, dolazi do DA reakcije i stvaraju se unakrsne veze.[39] Prenesene



srebrove nanožice lagano su zakopane na površini poliuretanskih filmova kako bi se razvile popravljive prozirne elektrode. Izgrebane poliuretanske kompozitne površine sa srebrvim nanožicama su ozračene IPL-om intenziteta svjetlosti  $0,66 \text{ J cm}^{-2}$  tijekom 500 milisekundi, nakon čega su se njihovi otpori promijenili sa  $100 \text{ k}\Omega$  na  $16 \pm 1,8 \text{ }\Omega$  u ovisnosti o broju impulsa, kao što je prikazano na slici 9.



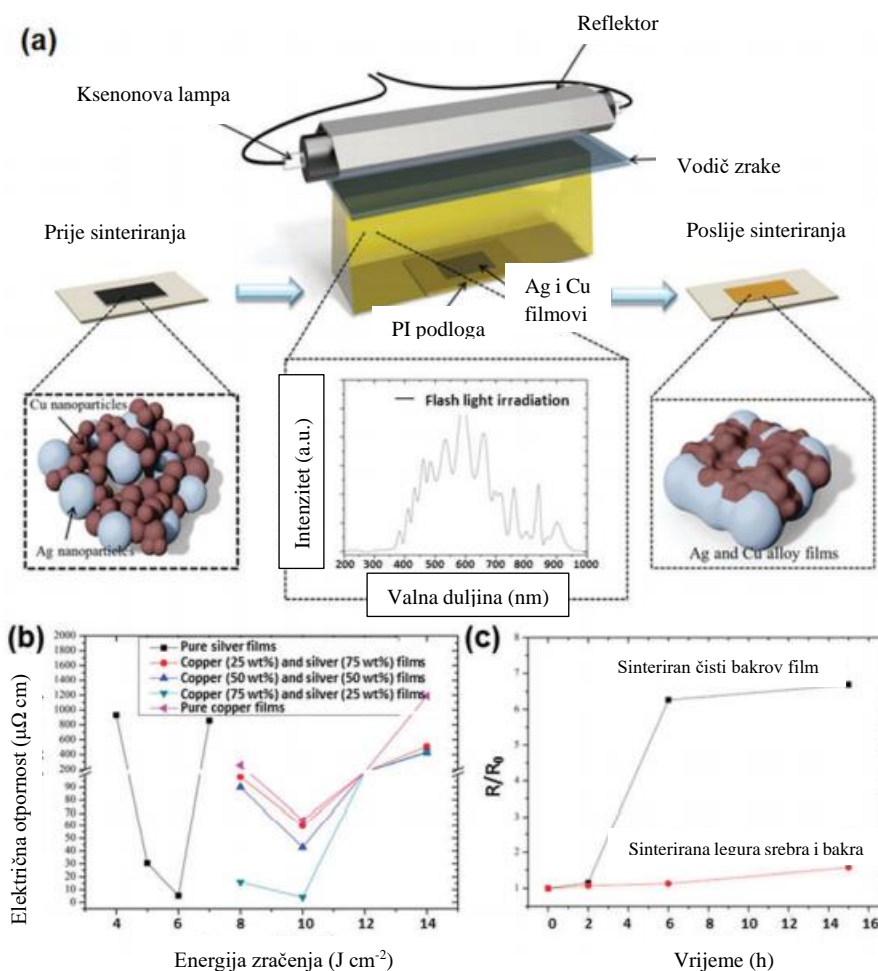
*Slika 9.* SEM slike prozirne elektrode presvučene srebrvim nanožicama na poliuretanskim podlogama nakon (a) grebanja, (b) zacjeljivanja jednim impulsom IPL zračenja i (c) zacjeljivanja s dva impulsa IPL zračenja. [37]

Takvi rezultati su dobiveni zbog nastale topline koju srebrove nanožice apsorbiraju iz IPL energije pod optimiziranim uvjetima zračenja. Toplina se učinkovito prenosi na izrezane poliuretanske podloge, zbog čega dolazi do bitnog popravka oštećenja nastalih tijekom početne faze. Stoga se proces ozračivanja IPL-om može smatrati zamjenom konvencionalnom toplinskom grijanju za razvoj zdravstvenih elektroničkih uređaja.

Chung i suradnici [40] istraživali su mogućnost zavarivanja srebrovih nanožica IPL zračenjem potpomognutim približno infracrvenim zračenjem (*near infra-red*, NIR) za dobivanje prozirnih, savitljivih vodljivih filmova. IPL energija korištena za zavarivanje srebrovih nanočestica bila je  $8 \text{ J cm}^{-2}$ , a korištena NIR energija iznosila je  $13,3 \text{ W cm}^{-2}$ . Kao rezultat, dobiveni filmovi srebrovih nanožica pokazali su vodljivost od  $45,2 \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$  i propusnost od 96,65%.

### 2.3 Vodljive tinte hibridnog tipa

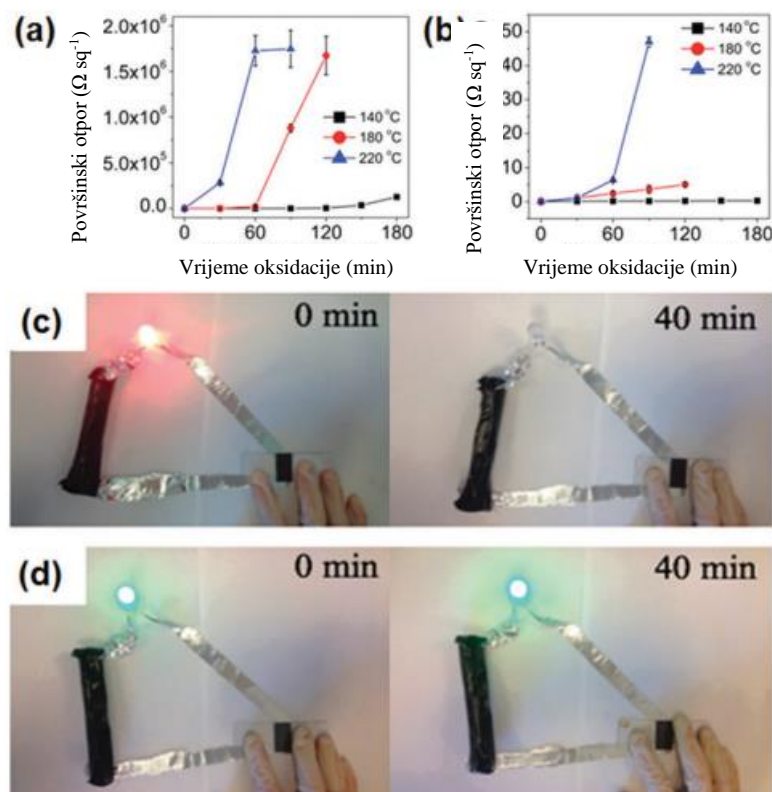
Jako je bitno da glavne komponente tiskane elektronike koje tvore vodljive linije pokazuju visoku vodljivost i visoku otpornost na oksidaciju te da su jeftine. Međutim, iako je bakar jeftin, osjetljiv je na oksidaciju, dok su srebro i zlato otporni na oksidaciju, ali skupi. [41] Ključ za razvoj jeftinih vodljivih tinti je sprječavanje toplinske oksidacije bakra s visokim električnim otporom i niskim troškovima. Zato se uvode kombinacije dviju vrsta materijala koje međusobno nadoknađuju unutarnje nedostatke materijala i na taj način dobivaju elektroničke uređaje koji imaju nisku cijenu i visoku kvalitetu. Istodobno korištene bakrove i srebrove hibridne nanotinte koje su dobivene postupkom žičane eksplozije u jednom koraku bi bile dobri kandidati za tiskanu elektroniku temeljenu na IPL-u. [42] Za dobivanje hibridnih nanotinti na bazi bakra i srebra upotrijebljen je postupak eksplozije žice (*wire explosion* process) za proizvodnju nanočestica srebra koje su bile jednolično pričvršćene i okružene sitnim nanočesticama bakra. [43] Postupkom eksplozije žice stvaraju se metalne nanočestice različitih veličina, ali heterogena raspodjela čestica bimodalnog tipa pokazuje bolje karakteristike sinteriranja od čestica ujednačene veličine. [44] Što više povećamo narinuti napon u procesu eksplozije žice, veličina kombiniranih čestica bakra/srebra se smanjivala, što je dovelo do niskog električnog otpora na sinteriranom metalnom hibridnom filmu. IPL sinterirani bakar/srebro kombinirani nanotintni filmovi pokazali su najmanju otpornost od  $4,06 \text{ } \mu\Omega \text{ cm}$  nakon ozračivanja bljeskom energije od  $10 \text{ J cm}^{-2}$ , što je niže od onog u sinteriranim čistim srebrovim filmovima (slika 10).



Slika 10. (a) Shema IPL procesa sinteriranja bakar-srebro hibridne tinte i valna duljina spektra IPL-a iz ksenonove žarulje. (b) Otpornost sinteriranih bakar-srebro hibridnih nanotintnih filmova kao funkcija težinskog udjela i bakar-srebro hibridnih filmova. (c) Toplinska stabilnost sinteriranih čistih bakrovih filmova i bakar-srebro hibridnih filmova. [42]

Rezultati su pripisani uklanjanju pora na sinteriranim bakar-srebro hibridnim nanotintnim filmovima i povećanju srebrovih čestica na koje je vezan bakar. Za razliku od čistog bakra koji je nakon 2 sata na temperaturi od 100 °C pokazao naglo povećanje otpornosti, sinterirani bakar-srebro hibridni nanotintni filmovi nije pokazao veće promjene ni nakon više od 15 sati na istoj temperaturi. Ova vrsta hibridnog sustava tinte može se koristiti za stvaranje tiskane elektronike za jeftine, pouzdane primjene otporne na oksidaciju.

Tinte na bazi metalnih nanočestica, koje se sastoje od komercijalno dostupnih nanočestica bakra obrađenih mravljom kiselinom, srebrvim nitratom, poli (N-vinilpirolidonom) i dietilen glikolom, mogu se koristiti za jednostavnu proizvodnju hibridnih bakar-srebro vodljivih elektrodnih uzoraka sa otporom na oksidaciju koja je dobivena IPL sinteriranjem. [27] Mravlja kiselina je bitna za uklanjanje početnih oksidnih slojeva, u čijoj se prisutnosti nanočestice bakra pretvaraju u sol bakrov metanoat, a zatim se bakrov metanoat pretvara u metalni bakar nakon IPL zračenja. [45] Otpor bakrovih filmova povećava se za 6 redova veličine nakon toplinske oksidacije na visokoj temperaturi od 220 °C u usporedbi s onom čistih bakrovih filmova, dok dodavanje srebrvog nitrata dovodi do male promjene otpora zbog stvaranja hibridnih bakar-srebro filmova koji suzbijaju oksidaciju bakra. Srebrov nitrat najprije se apsorbira na površinama bakrovih nanočestica, što rezultira stvaranjem vanjske ljuske srebra na površinama putem galvanjske reakcije zamjene. Bakrovi film sinterirani IPL-om bez srebrvog nitrata pokazao je početni površinski otpor od  $0,23 \pm 0,02 \Omega \text{ sq}^{-1}$ , ali se njegov otpor brzo povećao na  $10^6 \Omega \text{ sq}^{-1}$  nakon 60 minuta na 180 °C, kao što je prikazano na slici 11.



Slika 11. Promjena površinskog otpora pri 140, 180, i 220 °C na (a) čistom bakrovom filmu i (b) bakar-srebro hibridnom filmu. Osvjetljenje LED žaruljom (c) čistog bakrovog filma i (d) hibridnog filma bakar-srebro nakon 40 minuta oksidacije na 180 °C. [28]

Sinterirani bakar-srebro hibridni film, gdje je molarni omjer srebra prema bakru bio 0,22, nije pokazao značajne promjene u pogledu površinskog otpora. Njegov površinski otpor povećao se na samo  $\sim 50 \Omega \text{ sq}^{-1}$  čak i kad je bio 90 minuta na temperaturi od 220 °C. Ovaj rezultat pokazuje da je oksidacija bakra na visokim temperaturama uspješno zaustavljena zbog prisutnosti srebra.

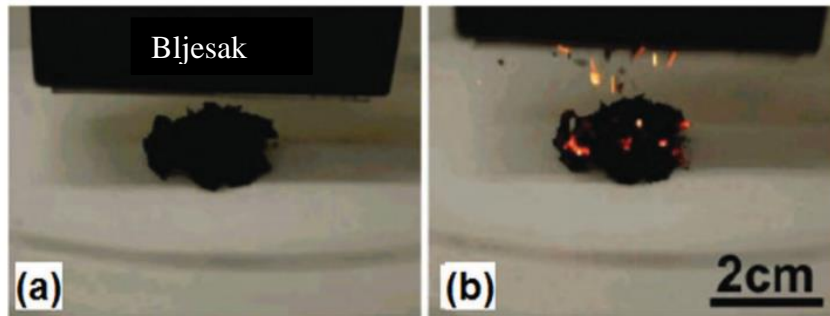
Park i suradnici [46] istraživali su utjecaj IPL zračenja na ljuska-jezgra hibridnu pastu koja se sastojala od jezgri mikročestica bakra promjera 3,5  $\mu\text{m}$  presvučenih srebrovom ljuskom i nanočestica srebra promjera 150 nm, s ciljem dobivanja velike električne vodljivosti i otpornosti na oksidaciju. Hibridna pasta omjera 1:2 (AgNPs : jezgra-ljuska CuMPs) sinterirani su jednim IPL impulsom energije  $10 \text{ J cm}^{-2}$  trajanja 10 ms. Nakon sinteriranja, pasta je pokazala otpornost od 6,54  $\mu\Omega \text{ cm}$  i visoku otpornost na oksidaciju (stopa povećanja otpornosti: 4,92%) zbog zbijenosti čestica koja je rezultat IPL sinteriranja. Hibridna pasta načinjena od AgNP i jezgra-ljuska CuMP se zbog svojih svojstava može koristiti u ekstremnim uvjetima i kod njih osigurati visoku vodljivost i otpornost na oksidaciju.

### 3. Ugljikovi nanomaterijali

Nanougljici su širok raspon ugljikovih materijala nano dimenzija. Najčešći nanougljici su ugljikove nanocjevčice, fuleren i grafen no stvoriti se mogu i druge vrste, kao što su nanovlakna, zavojnice, rogovi i luk, što nije uobičajeno. Sastoje se od  $\text{sp}^2$ -vezanih ugljikovih atoma, u kojima hibridizacija  $\pi$ -elektrona određuje njihova mehanička, toplinska i optoelektrička. Zbog svoje velike površine mogu se koristiti kao elektrode ili površinski aktivni katalizatori. Odlomak govori o utjecaju IPL zračenja na strukturni razvoj i kemijske modifikacije nanougljika. [4]

### 3.1. Ugljikove nanocjevčice (CNT)

2002. godine, Ajayan i suradnici [5] pisali su o zapažanju da se jednostijene ugljikove nanocjevčice (*Single walled carbon nanotubes*, SWCNT) mogu zapaliti na zraku i izlaganjem bljeskalici fotoaparata na bliskoj udaljenosti (nekoliko centimetara od uzorka) (slike 12 (a) i (b)).

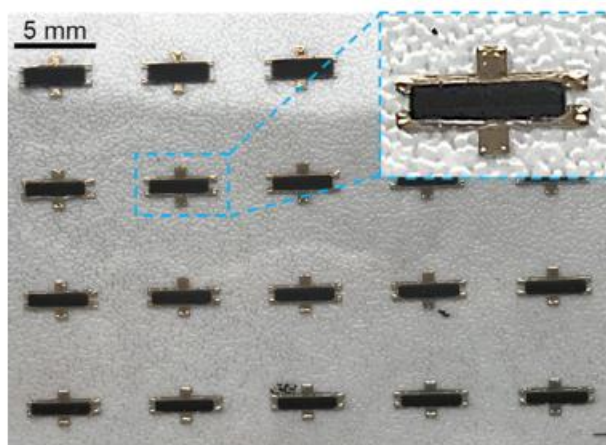


Slika 12. (a i b) Spaljivanje SWNT-a primjenom bljeskalicom fotoaparata [5]

Utvrđeno je da je prosječna svjetlosna energija potrebna za paljenje SWCNT-a  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , sa vremenom porasta impulsa od 50 mikrosekundi i smanjenja 1.2 milisekundi za uzorak gustoće  $0,2 \text{ g cm}^{-3}$ . Zbog visoke toplinske vodljivosti SWCNT, porastom gustoće uzorka potrebno je i više energije za njihovo paljenje jer se toplina nastala fototermalnom konverzijom brzo rasipa. Ako uzmemo u obzir da ugljikove nanocjevčice CNT (*carbon nanotubes*) oksidiraju na temperaturi većoj od  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , SWCNT-i bi mogli doseći takvu temperaturu na granici svjetlosne energije potrebnu za paljenje. Toplinsko zadržavanje pri bljeskanju SWCNT-a dovelo je do nastanka puno stožastih vrhova nalik na nanorogove. Pri bljeskanju SWCNT-a, čuo se glasan fotoakustični zvuk koji je nastao zbog širenja i sužavanja zarobljenih plinova.

Bockrath i suradnici [47] izvijestili je da se fotoakustični efekt može promatrati na drugim ugljikovim materijalima, poput aktivnog ugljena i grafita, koji sadrže katalizatore plemenitih metala. Predložili su da ta neobična pojava dolazi iz kombinacije dobro raspršenog metalnog katalizatora u kontaktu sa ugljikom velike površine. Iako mehanizmi paljenja i rekonstrukcije nisu u potpunosti shvaćeni, Ajayan i suradnici [48] objasnili su da katalitički učinak možda nije glavni uzrok, s obzirom na to da se strukturna rekonstrukcija SWCNT-a dogodila u odsutnosti paljenja u cijelom masovnom uzorku, ne samo blizu katalitičkih čestica.

Mitra i suradnici [49] istraživali su izvedivost proizvodnje fleksibilnog i tankog senzora baziranog na višestjenim ugljikovim nanocjevčicama (*Multi walled carbon nanotubes*, MWCNT) na polimernim podlogama poput PET-a IPL sinteriranjem. IPL sinteriranje koristilo se za obradu srebrove elektrode i za CNT slojeve, a korištena je i metoda termalnog sinteriranja za usporedbu. Pripremili su stabilnu otopinu MWCNT-a promjera 20-40 nm i duljine 1-2  $\mu\text{m}$  tako da su modificirali CNT COOH skupinama ultrazvučnom obradom u koncentriranim dušičnim i sumpornim kiselinama, nakon čega su raspršeni na  $w=0,05\%$  u izopropanolu. Srebrov sloj obrađen je IPL sinteriranjem energijom od  $0,82 \text{ J cm}^{-2}$  u trajanju od 1 ms, a CNT-izopropanol otopina je tiskana između srebrovih elektroda sa laganim preklapanjem, kako bi dobili siguran kontakt. Tiskani CNT-slojevi su pokazali djelomično nehomogenu raspodjelu, što je ovisilo o iznosu deponiranog materijala i parametrima tiskanja, kao npr. ravnomjernom otpuštanju kapljica i temperaturi. Homogenost CNT slojeva je optimizirana i slojevi su funkcionalizirani termalnim i IPL sinteriranjem. IPL sinteriranje je prouzročilo lagane defekte u srebrovom sloju (mali mjehurići), dok je CNT sloj ostao neoštećen. Obje metode sinteriranja dale su otporne CNT slojeve u rasponu od nekoliko  $\text{M } \Omega$  do  $100 \text{ k}\Omega$ , ovisno o izvedenom rasporedu i iskorištenom CNT materijalu (broj slojeva). Pokazalo se da je IPL sinteriranje korisno za obradu uzorka koji se sastoji od dva različita materijala, ali da ga treba prilagoditi granicama oba materijala. Istodobno bljeskanje dva različita materijala, u ovom slučaju srebrovih nanočestica i CNT-a predstavlja prepreku, zato što prethodno IPL sinteriran srebrov sloj bude dvaput obrađen. Stoga se IPL parametar drugog bljeska mora namjestiti s obzirom na oba materijala, tako da već sinteriran sloj ne izgori, a drugi sloj bude dovoljno sinteriran za potrebna strukturna i funkcionalna svojstva.



*Slika 13.* Niz potpuno inkjet-printanih CNT-srebrovih elektroda nakon IPL sinteriranja na  $0.71 \text{ J cm}^2$  za 1 ms [49]

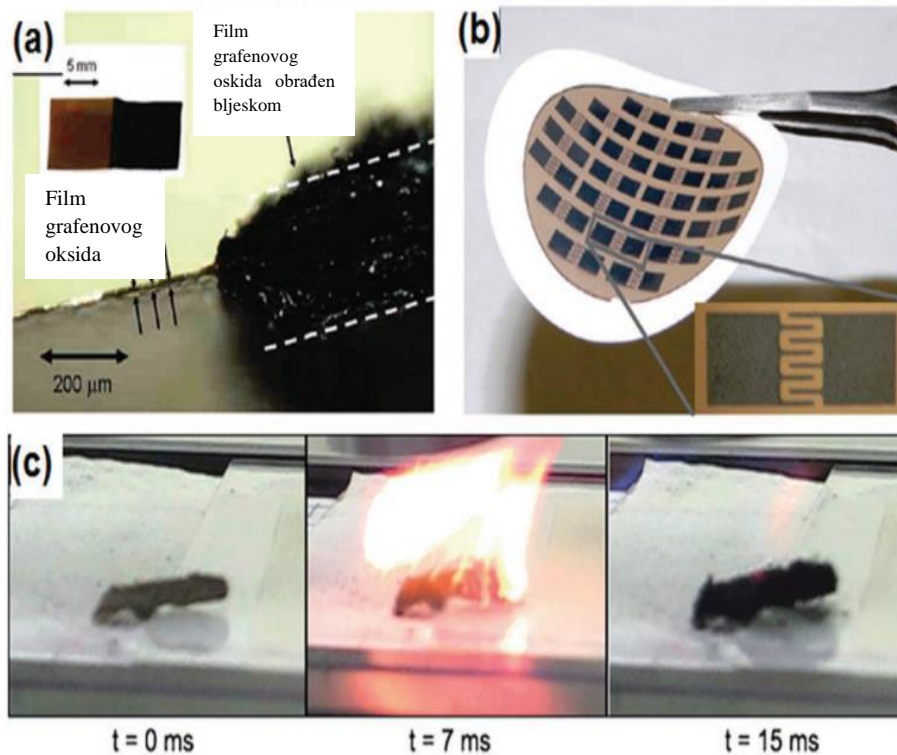
Lee i suradnici [50] proizveli su Ag-MWCNTs u kompozitu i sinterirali tiskane električne krugove IPL zračenjem. Zračili su uzorke Ag-MWCNTs masenih udjela  $w=0, 1, 2, \text{ i } 3\%$  IPL energijom od 3,5 MW trajanjima impulsa 0,8, 0,85, 0,9 i 0,95 ms. Povećanjem trajanja impulsa smanjivala se električna otpornost, pa je tako najmanja izmjerena bila kod trajanja impulsa od 0,95 ms i iznosila je  $11 \mu\Omega \text{ cm}$  za  $w=0\%$ . Daljnjim mjerenjem sa trajanjem impulsa od 0,95 ms, ali promjenama masenog udjela Ag-MWCNT u pasti, pokazalo je da je najmanja otpornost postignuta kod masenog udjela  $w=2\%$  od  $8,5 \mu\Omega \text{ cm}$ . Do smanjenja električne otpornosti došlo je zbog stvaranja električnih mostova između nanočestica srebra i zbog prijenosa stresa nastalog IPL sinteriranjem između MWCNTs, zbog čega je došlo do poboljšanja geometrijske strukture.

### **3.2. Reducirani grafenov oksid**

Reducirani grafenov oksid (rGO), smatra se obećavajućim kandidatom za primjenu grafena zbog svoje potencijalne uporabe u obradi otopine. Budući da GO ne vodi struju, potrebna je redukcija GO kako bi mogao voditi struju. Isprva su predloženi različiti načini redukcije GO, kao na primjer kemijska i toplinska redukcija, no fotonska redukcija GO IPL-om je privukla posebnu pozornost kao ekološki prihvatljiva, brza metoda koja ne koristi kemikalije. Cote i suradnici [51] su prvi krenuli proučavati utjecaj IPL-a na redukciju i nanostrukturu GO. Otkrili su da svijetlo bljeskalice fotoaparata trenutno pokreće redukcijsku reakciju GO fototermalnim zagrijavanjem. Nakon što je intenzitet



bljeska pao, smeđ i proziran GO je postao crn i neproziran, što ukazuje na pretvorbu GO u reducirani grafitni ugljik (slika 14 (a)).

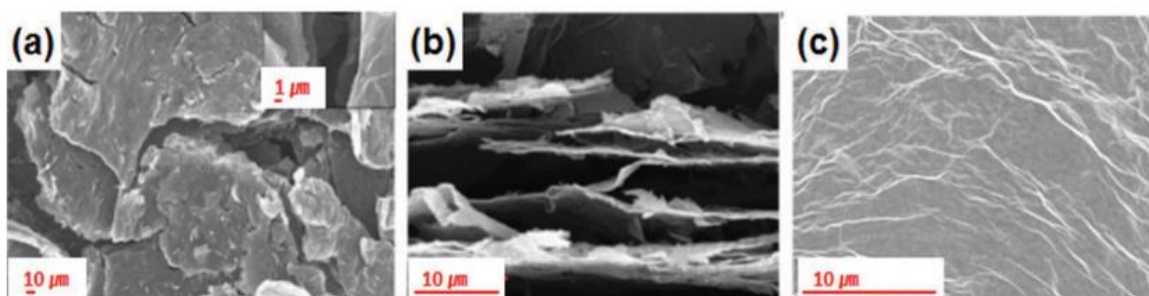


Slika 14. (a) Poprječni presjek GO papira koji prikazuje razlike prije i poslije redukcije bljeskalicom. Samo je desna polovica GO reducirana. Svijetlosmeđi dio (lijevi) je GO. Debljina se povećala za gotovo dva reda veličine, što je rezultiralo vrlo pahuljastim i potencijalno velikim površinskim slojem. (b) Nizovi međusobno razdijeljenih rGO elektroda izrađenih bljeskanjem. Umetak prikazuje povećanu sliku jednog seta elektroda. Prsti elektroda su široki 100 milimetara. (c) Serija fotografija koja prikazuje uzorak GO pjene prije, tijekom i nakon paljenja bljeskom u vremenskom intervalu prikazanom u milisekundama (ms). Uzorak GO pjene stavljen je na papir natopljen etanolom, a nakon izlaganja bljesku, uzorak je zapalio pare etanola, prikazano na središnjoj slici [1]

Taj je proces bio popraćen glasnim pucanjem sličnim onom koji se čuje kada su SWCNT-i izloženi bljeskanju. Energije bljeska koje su korištene za redukciju GO filma bile su oko  $0,1-0,2 \text{ J cm}^{-2}$ . Jedna od bitnih prednosti fotonskog procesa je ta da omogućuje fotouzorkovanje (slika 16. (b)). Dobili su rGO uzorke kao nizove međusobno

razdijeljenih elektroda na papirnoj podlozi izlaganjem IPL preko fotomaske. Prsti elektroda bili su široki 100 milimetara. Takvi nizovi elektroda uspješno su iskorišteni kao senzori para amonijaka. Za redukciju GO bljeskom bitno je namjestiti parametre impulsa zato što je obrada uzoraka bila najbolja kada je korišteno više impulsa manjih energija. Kada su korišteni bljeskovi relativno veće energije, obrađeno područje se povećalo zbog brzog širenja zraka i odlaženja plinova.

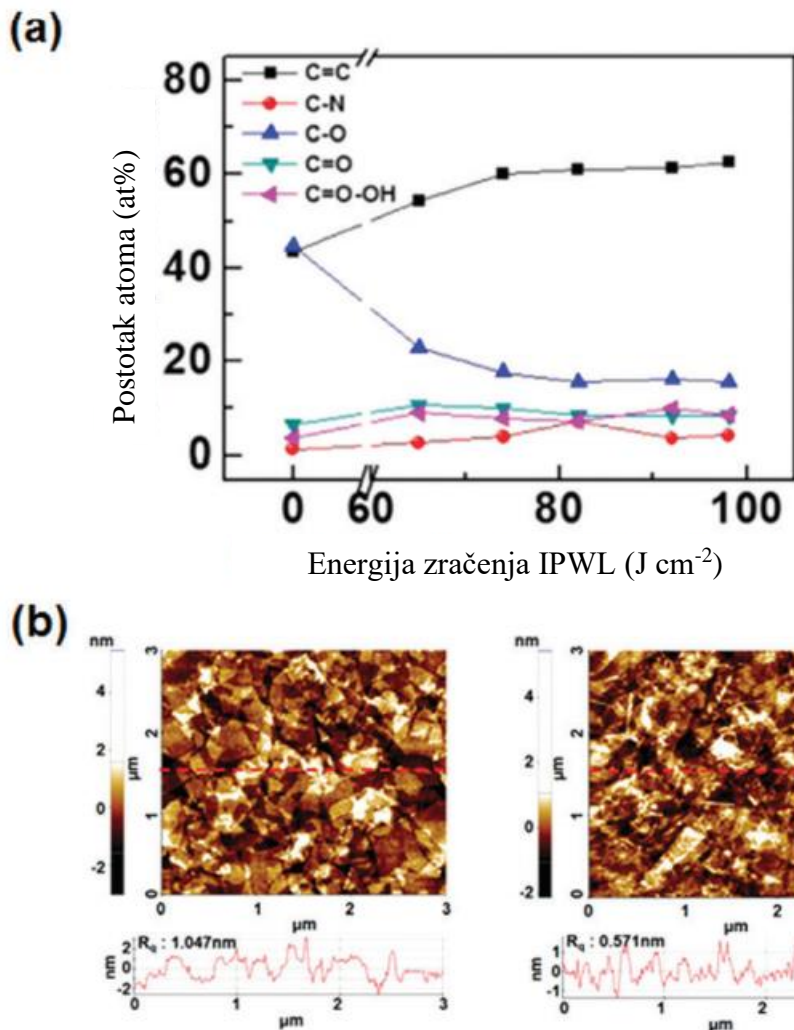
Egzotermno raspadanje GO pokrenuto bljeskom može biti dobar pokretač paljenja za goriva. SWNT-ovi su se u početku smatrali dodacima raketnim gorivima radi postizanja raspodijeljenog paljenja goriva zbog trenutnog porasta temperature koji doživljavaju pri izlaganju bljesku, ali su pokušaji su propali jer je za paljenje CNT-a potrebna vanjska opskrba kisikom i bilo je teško ravnomjerno raspršiti CNT u tekućim gorivima. Gilje i suradnici [1] usredotočili su se na činjenicu da GO nosi vlastitu opskrbu kisikom i da je vrlo raspršljiv u gorivima. Kao potvrdu teorije, stavili su uzorak GO pjene na papir koji je natopljen etanolom. Takav uzorak su izložili bljesku, GO se zapalio što je pokrenulo i gorenje para etanola (Slika 16 c.). Mukherjee i suradnici su predstavili veliku površinu reduciranih GO mikrostruktura obrađenih fotografskim bljeskom kao anodu za litij-ion baterije. [52] Za razliku od reduciranog grafen oksida tretiranog kemijskim redukcijom sredstvom i termički zagrijanog, bljeskom reduciran GO u grafenskoj anodi imao je mikropore, pukotine i praznine među slojevima, koje su nastale zbog brzog otplinjavanja. (Slika 15.).



Slika 15. (a) Gornji pogled na bljeskom reduciran GO. Uvećana slika pukotine veličine mikrometra. (b) Poprječni pregled fototermalno reduciranog GO papira na kojem se vidi proširena struktura. Ova struktura daje litijevim ionima veći pristup aktivnim mjestima i omogućuje brži transport litij-iona. (c) Gornji pogled na GO papir reduciran hidrazinom na kojem se vidi odsutnost pukotina i pora. [52]

Ove porozne strukture su poboljšale litijevu kinetiku interkalacije prvi velikoj brzini punjenja/praznjenja te je bljeskom reduciran GO pokazao 3-6 puta veće kapacitete pražnjenja od kemijski reduciranog GO bez mikropora.

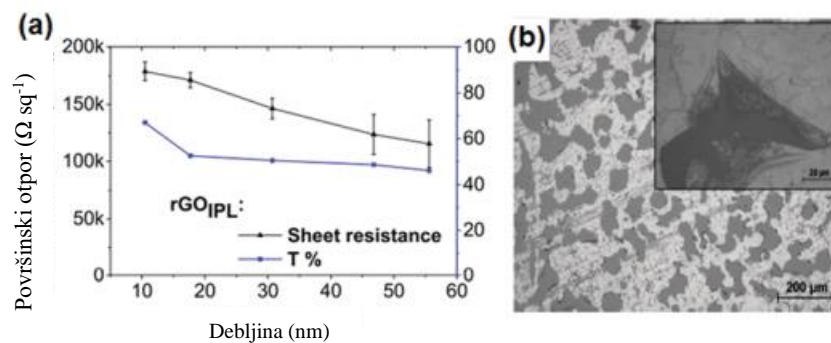
Eom i suradnici primijenili su IPL tretman za brzu redukciju mikrostrukturiranog GO. Nakon procesa redukcije, GO se sam sastavio u prstenast oblik manifestirajući tzv. *coffee-ring effect*.. Samosastavljen GO može igrati ulogu u svim tranzistorima na bazi GO. [53] Za razliku od prethodnog istraživanja, istražili su IPL redukciju GO filmova debljine nekoliko nanometara. U istraživanju, IPL energija zračenja varirala je između 65 i 98 J cm<sup>-2</sup> promjenom trajanja impulsa od 1,5 do 5 ms. S povećanjem energije zračenja IPL-a, C-O veze su se postupno smanjivale, dok su se C=C veze povećavale (Slika 16 (a)).



Slika 16. (a) Postotci atoma različitih funkcionalnih skupina u ovisnosti o IPL energiji zračenja. (b) AFM topološke slike GO (lijevo) i reduciran GO zračenjem IPL (desno) [53]

IPL zračenjem su uklonjene epoksidne skupine i stupanj redukcije GO može biti kontroliran energijom IPL zračenja. IPL reducirani GO listovi imali su presavijena i poderana područja koja su nastala zbog brzog toplinskog širenja i oslobađanja funkcionalnih skupina koje sadržavaju kisik tijekom IPL procesa redukcije (Slika 16 (b)). Optimalni uvjeti za redukciju GO ovise o debljini GO filmova i tipu podloge koja podržava GO filmove. [54] Kim i Park proučavali su utjecaj uvjeta bljeska na fototermalnu redukciju slobodnih GO filmova veličine 500 nm pripremljenih vakuuskom filtracijom. Otkrili su da je svjetlosna energija od  $40 \text{ J cm}^{-2}$  i trajanje impulsa 40 ms najpovoljnije za potpunu redukciju GO filmova. Kako bi proučili učinak broja impulsa, otkrili su da se preferira tretiranje jednim impulsom, budući da je površinski otpor rGO filmova reduciranih jednim impulsom niži od onih reduciranih s više impulsa.

Za GO filmove tanje od 50 nm na staklenoj podlozi, Al-Hamry i suradnici su izvijestili da su svjetlosne energije puno veće od  $200 \text{ J cm}^{-2}$  potrebne da bi GO filmovi postali vodljivi. [55] Kada su staklenu podlogu koja ima veliku toplinsku vodljivost promijenili u polimernu podlogu sa malom toplinskom vodljivošću, bilo je dovoljno koristiti slabiju energiju zračenja od otprilike  $0.5 \text{ J cm}^{-2}$  da bi se reducirali tanki GO filmovi. Usporedbom električnih i optičkih svojstava rGO filmova obrađenih IPL-om i onih proizvedenih toplinskim žarenjem, zaključeno je da je izlaganje tankih filmova GO IPL tretmanu nekoliko sekundi jednako učinkovito kao i toplinsko žarenje na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  30 minuta. Kada su GO tanki filmovi različite debljine bili izloženi istim uvjetima IPL zračenja, površinski otpor smanjivao se s povećanjem debljine, dok je propusnost debljih filmova ostao relativno konstantan na otprilike 50% (slika 17. (a)). Ova konvergentna propusnost pripisana je stvaranju porozne strukture u debljim filmovima, što je rezultat djelomične ablacije filma izloženošću IPL-u (slika 17. (b)).



Slika 17. (a) Utjecaj debljine na površinski otpor i propusnost IPL proizvedenih GO filmova. (b) Gornji prikaz 40 nm debelog GO filma proizvedenog IPL tretmanom koji pokazuje prisutnost poroznih i djelomično prozirnih područja. [55]

## 4. Zaključak

IPL tehnologija se pokazala kao svestrana metoda obrade materijala na bazi metala i ugljika. Prilikom sinteriranja nanomaterijala dolazi do morfoloških i strukturnih poboljšanja koja poboljšavaju optička i električna svojstva za razne primjene, što se skraćeno može vidjeti u tablici 1.

Tablica 1. Sažetak utjecaja IPL zračenja na različite nanomaterijale

Vrsta materijala	Nanomaterijal	Struktura	Utjecaj IPL zračenja	Primjena	IPL parametri	Električna i optička svojstva	Referenca
<b>Metalni nanomaterijali</b>	Ag	Nanočestice	Sinteriranje (gomilanje)	Vodljive elektrode	T=30 ms, E=50 J cm <sup>-2</sup> , 3 impulsa	$\rho = 49 \pm 3 \Omega \text{ m}$	[2]
	Ag	Nanožice	Varenje nanožica u točki kontakta	Prozirne elektrode	E= 1,14 J cm <sup>-2</sup> , t=50 ms	T=80%, R <sub>s</sub> = 19 $\Omega \text{ sq}^{-1}$	[26]
	Ag	Nanožice	Varenje nanožica u točki kontakta, poboljšanje vodljivosti	Popravlak oštećenih vodljivih elektroda	t= 500 ms, broj impulsa=1-2, E=0,66 J cm <sup>-2</sup>	R=16 $\pm 1,8 \Omega$	[26]
	Ag	Nanožice	Varenje nanožica u točki kontakta	Vodljivi filmovi	E <sub>IPL</sub> = 8 J cm <sup>-2</sup> , E <sub>NIR</sub> = 13,3 W cm <sup>-2</sup>	$\sigma = 45,2 \Omega \text{ sq}^{-1}$ , T= 96,65%	[40]
	Cu	Cu/Cu <sub>2</sub> O jezgra-ljuska NP (100 nm/ 20 nm) + CuO NP (< 50 nm)	Gomilanje, redukcija Cu <sub>2</sub> O oksida	Vodljive elektrode	Jedan impuls, E= 3,08 J cm <sup>-2</sup>	$\rho = 6 \mu\Omega \text{ cm}$	[5]
	Cu	Nanožice	Varenje nanožica u točki kontakta	Vodljiva mreža	E=272 mJ cm <sup>-2</sup> , t=20 ms	R <sub>s</sub> = nekoliko $\Omega \text{ sq}^{-1}$	[25, 26]
	Cu	Preteča soli	Gomilanje bakra i eliminacija nukleacije organskih tvari	Vodljive elektrode	E= 40,6 J cm <sup>-2</sup>	$\rho = 5,27 \mu\Omega \text{ cm}$	[56]
	Cu	Soli, bakrov nitrid	Gomilanje bakra	Vodljiva tinta, izrada elektroničkih pločica	E =8,3 J cm <sup>-2</sup>	R <sub>s</sub> = 0,506 $\Omega \text{ sq}^{-1}$	[21]
	Cu/Ag hibridi	Mješavina ljuska-jezgra	Gomilanje, sprječavanje oksidacije bakra	Vodljive elektrode	E= 10 J cm <sup>-2</sup> , jedan impuls	$\rho = 4,06 \Omega \text{ cm}$	[41]

		bakar-srebro nanočestica					
	Cu/Ag hibridi	Jezgra-ljuska MPs (3.5 μm) i AgNP(150 nm)	Gomilanje, sprječavanje oksidacije bakra, poboljšanje prijanjanja	Vodljive paste	Jedan puls, trajanje pulsa =10 ms, E= 10 J cm <sup>-2</sup>	ρ= 6,54 μΩ cm	[46]
<b>Ugljikovi nanomaterijali</b>	CNT	Nanocijevi	Paljenje, rekonstrukcija strukture (nanorogovi)	Dobivanje H <sub>2</sub> disocijacijom vode	SWCNT : E= 100 mW cm <sup>-2</sup> , t= 50 μs porast, 1,2 ms smanjenje impulsa MWCNT: E =0,82 J cm <sup>-2</sup>	R= raspon od nekoliko M Ω do 100 k Ω	[47], [49]
	Ag-MWCNT	Nanocijevi	Poboljšanje vodljivosti i savitljivosti	Kompozit	t= 0,95 ms, E=3,5 MW, w=(Ag-MWCNTs)=2 %	ρ= 8,5 μΩ cm	[50]
	Grafen oksid	Nanolistovi	Deoksidacija formacija nano i mikro pora, pukotina i praznina	Promotor paljenja senzora plina za goriva, anoda za Litij-ion baterije	E= 65-98 J cm <sup>-2</sup> , t= 1,5-5 ms		[1]
	Grafen oksid	Slobodni tanki GO listovi veličine 500 nm	Redukcija GO filmova	Vodljivi filmovi	Jedan impuls, E=40 J cm <sup>-2</sup> , t=40 ms		[54]
	Grafen oksid	GO filmovi tanji od 50 nm na (a)staklenoj i (b) polimernoj podlozi	Redukcija GO filmova	Vodljivi filmovi	(a) E>200 J cm <sup>2</sup> (b) E=0,5 J cm <sup>2</sup>		[55]

U tablici 1. prikazani su IPL parametri obrade različitih nanomaterijala, njihova primjena te rezultati dobiveni nakon obrade IPL-om. U obradi srebrnih materijala (nanočestica i nanožica) korištene su IPL energije u rasponu od 1 J cm<sup>-2</sup> do 50 J cm<sup>-2</sup>, trajanja impulsa bila su između 30 i 500 ms, a broj impulsa je varirao između 1 i 3. Bakrovi materijali pokazuju slične IPL energije sinteriranja dok se vremena trajanja impulsa i broj impulsa razlikuju. IPL energije korištene u obradi kretale su se u rasponu od 200 mJ cm<sup>-2</sup> do 40 J cm<sup>-2</sup>, vremena trajanja impulsa bila su znatno kraća, oko 20 ms te se gotovo uvijek koristio jedan impuls. Srebrovi materijali nakon obrade pokazuju veću

električnu otpornost od bakrovih materijala, ali su se srebrovi materijali također pokazali povoljni za izradu prozirnih elektroda, pri čemu je propusnost materijala nakon obrade iznosila između 80 i 95%. Za obradu ugljikovih materijala potrebna su kratka trajanja impulsa, između 0,9 i 40 ms, dok potrebne energije zračenja mogu znatno premašiti one koje zahtijevaju metalni nanomaterijali te dosežu i do  $200 \text{ J cm}^{-2}$ , ovisno o podlozi na kojoj se sinteriraju. Ugljikove nanocjevčice pokazale su velike otpore, između nekoliko  $\text{M}\Omega$  i  $100 \text{ k}\Omega$ .

Velike prednosti IPL tehnologije su njeno kratko trajanje procesa, širok spektar valnih duljina pomoću kojeg može selektivno sinterirati različite nanomaterijale istovremeno, siguran rad bez oštećenja podloge i sl. IPL tehnologija se pokazala jako korisnom u obradi metalnih nanomaterijala, kao što su srebrove i bakrove nanočestice kojima je omogućila aglomeriranje i stvaranje vodljivih puteva i njihove nanožice, koje međusobno zavari ne bi li dobili čvrstu, kvalitetnu i teško lomljivu podlogu. Također, njenom obradom nanougljika, iz grafen oksida dobivaju se kvalitetne anode za litij-ionske baterije i promotori paljenja plina za goriva te omogućuje poboljšanja u strukturama prilikom obrade nanocjevčica. Nakon obrade IPL-om, navedeni nanomaterijali pokazali su velike skokove u kvaliteti njihove električne vodljivosti i smanjenju površinskog otpora i otpornosti. Za razliku od toplinskog žarenja koje je dosad bilo neophodno za obradu nanomaterijala, IPL u većini slučajeva pruža bržu i efikasniju obradu koja je manje štetna za polimerne podloge, iako će se za vrijeme daljnjeg razvitka IPL-a kao nove metode još jedno vrijeme morati nadopunjavati.



## POPIS KRATICA

AgNPs – srebrove nanočestice

CNT- ugljikove nanocjevčice

CuMPs- bakrove mikročestice

CuNP -bakrove nanočestice

CuONP – nanočestice bakrova oksida

DA -Diels -Alder

DEG – dietilen glikol

FLA – *flash lamp annealing*

FTP – vremenski period bez pulsa

GFRPC – filmovi ojačani staklenim vlaknima

GO – grafenov oksid

IPL – intenzivna pulsirajuća svijetlost

IPWL – intenzivna pulsirajuća bijela svijetlost

LASER- *light amplification by stimulated emission of radiation*

MWCNTs – višestjene ugljikove nanocjevčice

NIR – blisko infracrveno

PDT – vrijeme trajanja pulsa

PET – poli(etilen-tereftalat)

PI – poliiimid

PU – poliuretan

PVP – poli(vinil-pirolidon)

RFID – identifikacija radiofrekvencije

rGO – reduciran grafenov oksid

SWCNT – jednostjane ugljikove nanocjevčice

SEM – skenirajući elektronski mikroskop

TEM – transmisijnska elektronska mikroskopija

UV-Vis – ultraljubičast – vidljivo r

## 5. LITERATURA

1. Gilje, S., i sur., *Photothermal Deoxygenation of Graphene Oxide for Patterning and Distributed Ignition Applications*. *Advanced Materials*, 2010. **22**(3): p. 419-423.
2. Niittynen, J., i sur., *Comparison of laser and intense pulsed light sintering (IPL) for inkjet-printed copper nanoparticle layers*. *Scientific Reports*, 2015. **5**.
3. Rebohle, L., S. Prucnal, and W. Skorupa, *A review of thermal processing in the subsecond range: semiconductors and beyond*. *Semiconductor Science and Technology*, 2016. **31**(10).
4. Lim, H.S., i sur., *Intense pulsed light for split-second structural development of nanomaterials*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017. **5**(29): p. 7142-7160.
5. Ajayan, P.M., i sur., *Nanotubes in a flash--ignition and reconstruction*. *Science*, 2002. **296**(5568): p. 705.
6. Kim, H.-S., i sur., *Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics*. *Applied Physics A*, 2009. **97**(4): p. 791.
7. Matsuhisa, N., i sur., *Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications*. *Nature Communications*, 2015. **6**(1): p. 7461.
8. Sirringhaus, H., i sur., *High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits*. *Science*, 2000. **290**(5499): p. 2123-6.
9. Yokota, T., i sur., *Low-voltage organic transistor with subfemtoliter inkjet source-drain contacts*. *MRS Communications*, 2011. **1**(1): p. 3-6.
10. Ryu, J., H.-S. Kim, and H.T. Hahn, *Reactive Sintering of Copper Nanoparticles Using Intense Pulsed Light for Printed Electronics*. *Journal of Electronic Materials*, 2011. **40**(1): p. 42-50.
11. Chung, W.Y., i sur., *Sintering Copper Nanoparticles with Photonic Additive for Printed Conductive Patterns by Intense Pulsed Light*. *Nanomaterials*, 2019. **9**(8).
12. Yonezawa, T., H. Tsukamoto, and M. Matsubara, *Low-temperature nanoredox two-step sintering of gelatin nanoskin-stabilized submicrometer-sized copper fine particles for preparing highly conductive layers*. *Rsc Advances*, 2015. **5**(75): p. 61290-61297.
13. Santillan, J.M.J., i sur., *Analysis of the structure, configuration, and sizing of Cu and Cu oxide nanoparticles generated by fs laser ablation of solid target in liquids*. *Journal of Applied Physics*, 2013. **113**(13).
14. Yong, Y.Q., i sur., *The mechanism of alkylamine-stabilized copper fine particles towards improving the electrical conductivity of copper films at low sintering temperature*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015. **3**(23): p. 5890-5895.
15. Yu, M.H., S.J. Joo, and H.S. Kim, *Multi-pulse flash light sintering of bimodal Cu nanoparticle-ink for highly conductive printed Cu electrodes*. *Nanotechnology*, 2017. **28**(20).
16. Choi, Y.-H., i sur., *Highly conductive polymer-decorated Cu electrode films printed on glass substrates with novel precursor-based inks and pastes*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(8): p. 3624-3631.
17. Walker, S.B. and J.A. Lewis, *Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperatures*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(3): p. 1419-1421.
18. Wang, B.Y., i sur., *Cu ion ink for a flexible substrate and highly conductive patterning by intensive pulsed light sintering*. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013. **5**(10): p. 4113-9.
19. Willix, R.L.S. and W.M. Garrison, *The Effect of Cupric Ion on the Radiation Chemistry of Aqueous Glycine I*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1965. **69**(5): p. 1579-1583.
20. Araki, T., i sur., *Cu Salt Ink Formulation for Printed Electronics using Photonic Sintering*. *Langmuir*, 2013. **29**(35): p. 11192-11197.

21. Nakamura, T., i sur., *Suitability of Copper Nitride as a Wiring Ink Sintered by Low-Energy Intense Pulsed Light Irradiation*. *Nanomaterials*, 2018. **8**(8).
22. Hu, W., i sur., *An elastomeric transparent composite electrode based on copper nanowires and polyurethane*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014. **2**(7): p. 1298-1305.
23. Chen, R., i sur., *Co-Percolating Graphene-Wrapped Silver Nanowire Network for High Performance, Highly Stable, Transparent Conducting Electrodes*. *Advanced Functional Materials*, 2013. **23**(41): p. 5150-5158.
24. Khaligh, H.H. and I.A. Goldthorpe, *Failure of silver nanowire transparent electrodes under current flow*. *Nanoscale Research Letters*, 2013. **8**(1): p. 235.
25. Ding, S., i sur., *One-Step Fabrication of Stretchable Copper Nanowire Conductors by a Fast Photonic Sintering Technique and Its Application in Wearable Devices*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(9): p. 6190-6199.
26. Ding, S., i sur., *Fast fabrication of copper nanowire transparent electrodes by a high intensity pulsed light sintering technique in air*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. **17**(46): p. 31110-31116.
27. Zhong, Z., i sur., *Continuous Patterning of Copper Nanowire-Based Transparent Conducting Electrodes for Use in Flexible Electronic Applications*. *ACS Nano*, 2016. **10**(8): p. 7847-7854.
28. Yim, C., A. Sandwell, and S.S. Park, *Hybrid Copper–Silver Conductive Tracks for Enhanced Oxidation Resistance under Flash Light Sintering*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(34): p. 22369-22373.
29. Hösel, M. and F.C. Krebs, *Large-scale roll-to-roll photonic sintering of flexo printed silver nanoparticle electrodes*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(31): p. 15683-15688.
30. Kang, J.S., i sur., *Sintering of Inkjet-Printed Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Intense Pulsed Light*. *Journal of Electronic Materials*, 2011. **40**(11): p. 2268.
31. Lee, K.J., i sur., *Direct synthesis and inkjetting of silver nanocrystals toward printed electronics*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(9): p. 2424-2428.
32. Al-Nimr, M. and V. Arpaci, *Picosecond thermal pulses in thin metal films*. *Journal of Applied Physics*, 1999. **85**: p. 2517-2521.
33. Yung, W., i sur., *Ink-jet printing and camera flash sintering of silver tracks on different substrates*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010. **210**: p. 2268-2272.
34. Cheng, Y.-T., i sur., *Laser annealing of gold nanoparticles thin film using photothermal effect*. *Microelectronic Engineering - MICROELECTRON ENG*, 2009. **86**: p. 865-867.
35. Lee, D., i sur., *Pulsed light sintering characteristics of inkjet-printed nanosilver films on a polymer substrate*. *Journal of Micromechanics and Microengineering - J MICROMECHANIC MICROENGINEER*, 2011. **21**.
36. Jiu, J., i sur., *Strongly adhesive and flexible transparent silver nanowire conductive films fabricated with a high-intensity pulsed light technique*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(44): p. 23561-23567.
37. Pyo, K.-h., i sur., *Extremely rapid and simple healing of a transparent conductor based on Ag nanowires and polyurethane with a Diels–Alder network*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016. **4**(5): p. 972-977.
38. Gandini, A., *The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unlick tool in macromolecular synthesis*. *Progress in Polymer Science*, 2013. **38**: p. 1–29.
39. Goussé, C., A. Gandini, and P. Hodge, *Application of the Diels–Alder Reaction to Polymers Bearing Furan Moieties. 2. Diels–Alder and Retro-Diels–Alder Reactions Involving Furan Rings in Some Styrene Copolymers*. *Macromolecules*, 1998. **31**(2): p. 314-321.

40. Chung, W.H., i sur., *The surface plasmonic welding of silver nanowires via intense pulsed light irradiation combined with NIR for flexible transparent conductive films*. *Nanoscale*, 2020. **12**(34): p. 17725-17737.
41. Luechinger, N.A., E.K. Athanassiou, and W.J. Stark, *Graphene-stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low-cost ink-jet printable electronics*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(44): p. 445201.
42. Chung, W.H., i sur., *Electrical wire explosion process of copper/silver hybrid nanoparticle ink and its sintering via flash white light to achieve high electrical conductivity*. *Nanotechnology*, 2016. **27**(20): p. 205704.
43. Murai, K., i sur., *Particle Size Controllability of Ambient Gas Species for Copper Nanoparticles Prepared by Pulsed Wire Discharge*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008. **47**: p. 3726-3730.
44. Joo, S.J., H.J. Hwang, and H.S. Kim, *Highly conductive copper nano/microparticles ink via flash light sintering for printed electronics*. *Nanotechnology*, 2014. **25**(26): p. 265601.
45. Grouchko, M., A. Kamyshny, and S. Magdassi, *Formation of air-stable copper–silver core–shell nanoparticles for inkjet printing*. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. **19**(19): p. 3057-3062.
46. Park, J.W., i sur., *A Study on Copper/Silver Core-Shell Microparticles with Silver Nanoparticles Hybrid Paste and its Intense Pulsed Light Sintering Characteristics for High Oxidation Resistance*. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*.
47. Bockrath, B., i sur., *Igniting nanotubes with a flash*. *Science*, 2002. **297**(5579): p. 192-192.
48. Ajayan, P.M., i sur., *Igniting nanotubes with a flash - Response*. *Science*, 2002. **297**(5579): p. 192-193.
49. Mitra, D., i sur., *Inkjet Printing and Intense Pulsed Light Sintering of Multiwall Carbon Nanotubes for Sensor Applications*. *Journal of Imaging Science and Technology*, 2018. **62**(4).
50. Lee, C.J., i sur., *Fabrication of IPL-Sintered Ag-MWCNT composite circuits and their flexibility characteristics*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. **794**: p. 341-346.
51. Cote, L.J., R. Cruz-Silva, and J. Huang, *Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite*. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. **131**(31): p. 11027-11032.
52. Mukherjee, R., i sur., *Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries*. *ACS Nano*, 2012. **6**(9): p. 7867-78.
53. Eom, D.S., i sur., *Coffee-Ring Structure from Dried Graphene Derivative Solutions: A Facile One-Step Fabrication Route for All Graphene-Based Transistors*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(46): p. 27081-27090.
54. Park, S.-H. and H.-S. Kim, *Environmentally benign and facile reduction of graphene oxide by flash light irradiation*. *Nanotechnology*, 2015. **26**(20): p. 205601.
55. Al-Hamry, A., i sur., *Tuning the reduction and conductivity of solution-processed graphene oxide by intense pulsed light*. *Carbon*, 2016. **102**: p. 236-244.
56. Perelaer, J., i sur., *Roll-to-Roll Compatible Sintering of Inkjet Printed Features by Photonic and Microwave Exposure: From Non-Conductive Ink to 40% Bulk Silver Conductivity in Less Than 15 Seconds*. *Advanced Materials*, 2012. **24**(19): p. 2620-2625.