

**Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk**
Niezapominajek 8
30-239 Kraków
(nazwa i dane adresowe podmiotu habilitującego,
wybranego do przeprowadzenia postępowania)

za pośrednictwem:

Rady Doskonałości Naukowej
pl. Defilad 1
00-901 Warszawa
(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

Anna Pajor-Świerzy
(imię i nazwisko wnioskodawcy)

**Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk**
(miejsce pracy/jednostka naukowa)

Wniosek

z dnia **28 września 2023**

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w
dziedzinie **nauk ścisłych i przyrodniczych** w dyscyplinie¹ **nauki chemiczne**

Określenie osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora
habilitowanego

**Rozwinięcie metodologii otrzymywania materiałów przewodzących na bazie nanocząstek
bimetalicznych o strukturze core@shell do zastosowania w nowoczesnej elektronice.**

Wnoszę – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie
wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 zm.) – aby komisja habilitacyjna podejmowała
uchwałę w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w głosowaniu ~~tajnym~~/jawnym^{*2}

Zostałem poinformowany, że:

*Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w
sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości Naukowej
z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).*

Kontakt za pośrednictwem e-mail: kancelaria@rdn.gov.pl , tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu.

Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c)

¹ Klasyfikacja dziedzin i dyscyplin wg. rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin w zakresie sztuki (Dz. U. z 2018 r. poz. 1818).

² * Niepotrzebne skreślić.

Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz art. 232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu przeprowadzenie postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu.

Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest na stronie www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html



.....
(podpis wnioskodawcy)

Załączniki:

1. Dane wnioskodawcy (Załącznik 1)
2. Kopia dokumentu potwierdzająca posiadanie stopnia doktora (Załącznik 2)
3. Autoreferat (Załącznik 3)
4. Wykaz osiągnięć naukowych stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny (Załącznik 4).
5. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (Załącznik 5)
6. Oświadczenia współautorów określające ich udział w publikacjach (Załącznik 6)

Autoreferat

1. Imię i nazwisko.

Anna Pajor-Świerzy

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- **2007** *dyplom licencjata ochrony środowiska*,
Kierunek: Ochrona środowiska,
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,
Tytuł pracy licencjackiej: *Lokalizacja i liczba gawronów w Krakowie*
- **2009** *dyplom magistra ochrony środowiska*
Kierunek: Ochrona środowiska
Specjalność: Chemia środowiska
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,
Tytuł pracy magisterskiej: *Adsorpcja polimerów na powierzchniach modelowych*
- **2014** *stopień naukowy doktora nauk chemicznych*
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków
Tytuł pracy doktorskiej: *Elektroaktywne wielowarstwowe filmy polielektrolitowe z wbudowanymi nanocząstkami*

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

- **[10.2009 – 10.2014]** – Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „Zaawansowane Materiały dla Nowoczesnych Technologii i Energetyki Przyszłości”, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie,

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie oraz Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie,

- **[01.2015 – 01.2017]** – staż podoktorski, Casali Center for Applied Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerozolima, Izrael,
- **[02.2017 – obecnie]** – adiunkt, grupa: Nanostruktury Materii Miękkiej (kierownik: dr hab. Krzysztof Szczepanowicz), Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.

Rozwinięcie metodologii otrzymywania materiałów przewodzących na bazie nanocząstek bimetalicznych o strukturze core@shell do zastosowania w nowoczesnej elektronice.

4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe (✉ - autor korespondencyjny)

H1. A. Pajor-Świerzy ✉, Y. Faray, A. Kamysny, S. Magdassi, "Air stable copper-silver core-shell submicron particles: Synthesis and conductive ink formulation", Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2016) 521, 272-280.

(IF = 5,2; 5-letni IF: 4,7; punkty MNiSW:70), liczba cytowań **40** (bez autocytowań 34)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w stworzeniu koncepcji pracy, zaplanowaniu badań laboratoryjnych, wykonaniu prac eksperymentalnych oraz analizie danych eksperymentalnych i wysunięciu konkluzji. Na podstawie uzyskanych wyników napisałam manuskrypt a także przygotowałam wszystkie rysunki oraz wykresy. Ponadto, pełniłam rolę autora korespondencyjnego a także odpowiadałam na pytania recenzentów i przygotowałam końcową wersję publikacji.

H2. A. Pajor-Świerzy✉, Y. Faray, A. Kamyshny, S. Magdassi, "Effect of carboxylic acids on conductivity of metallic films formed by inks based on copper@silver core-shell particles", Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2017) 522, 320-327.

(IF = 5,2; 5-letni IF: 4,7; punkty MNIŚW:70), liczba cytowań 24 (bez autocytowań 22)

Mój udział w powstanie tej publikacji obejmował współudział w merytorycznym jej aspekcie, zaplanowaniu oraz przeprowadzeniu prac doświadczalnych. Otrzymane wyniki poddane zostały analizie i interpretacji przez wszystkich współautorów. Na tej podstawie napisałam manuskrypt a także przygotowałam wszystkie wykresy oraz rysunki. Ponadto, pełniłam rolę autora korespondencyjnego a także odpowiadałam na pytania recenzentów i przygotowałam końcową wersję publikacji.

H3. A. Pajor-Świerzy✉, D. Gaweł, E. Drzymała, R. Socha, M. Parlińska-Wojtan, K. Szczepanowicz, P. Warszzyński "The optimization of methods of synthesis of nickel-silver core-shell nanoparticles for conductive materials", Nanotechnology (2019) 30, 1-8.

(IF = 3,5; 5-letni IF: 3.2; punkty MNIŚW:100), liczba cytowań 16 (bez autocytowań 10)

Mój udział w powstanie tej pracy obejmował stworzenie koncepcji pracy oraz zaplanowanie prac doświadczalnych. Ponadto, współudział w przeprowadzeniu eksperymentów, dyskusji oraz interpretacji uzyskanych wyników. W oparciu o raport przygotowany przez Magistrantkę napisałam manuskrypt a także przygotowałam wszystkie rysunki, wykresy oraz zajmowałam się częścią edytorską pracy. Ponadto, pełniłam rolę autora korespondencyjnego, odpowiadałam na otrzymane recenzje i przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

H4. A. Pajor-Świerzy✉, R. Socha, R. Pawłowski, P. Warszzyński, K. Szczepanowicz, "Application of metallic inks based on nickel-silver core-shell nanoparticles for fabrication of conductive films", Nanotechnology (2019) 30, 225301.

(IF = 3,5; 5-letni IF: 3.2; punkty MNIŚW:100), liczba cytowań 16 (bez autocytowań 11)

Mój wkład w powstanie powyższej publikacji dotyczył opracowania jej merytorycznej części, zaplanowanie i przeprowadzenie części prac laboratoryjnych. Ponadto, współudział w dyskusji oraz interpretacji uzyskanych wyników. Na tej podstawie napisałam manuskrypt, przygotowałam wszystkie wykresy oraz rysunki a także zajmowałam się edytorską częścią pracy. Pełniłam rolę autora korespondencyjnego, co wiązało się również z udzieleniem odpowiedzi na otrzymane recenzje. Ponadto, przygotowałam końcową wersję manuskryptu.

H5. A. Pajor-Świerzy✉, R. Pawłowski, P. Warszzyński, K. Szczepanowicz, "The conductive properties of ink coating based on Ni-Ag core-shell nanoparticles with the bimodal size distribution", Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2020) 31, 12991–12999.

(IF = 2,8; 5-letni IF: 2,5; punkty MNIŚW:70), liczba cytowań 8 (bez autocytowań 4)

Moje zaangażowanie w powstanie powyższej publikacji obejmowało opracowanie jej zakresu merytorycznego, zaplanowanie, przeprowadzenie badań oraz części pomiarów. Ponadto, wraz z współautorami pracy prowadziłam dyskusje na temat uzyskanych wyników oraz ich interpretację. Na podstawie otrzymanych wyników napisałam manuskrypt, zajmowałam się jego edytorską częścią a także przygotowałam wszystkie wykresy oraz rysunki. Pełniłam również rolę autora korespondencyjnego, co wiązało się z udzieleniem odpowiedzi na otrzymane recenzje. Ponadto, przygotowałam końcową wersję manuskryptu.

H6. A. Pajor-Świerzy ✉, F. Szendera, R. Pawłowski, K. Szczepanowicz, "Nanocomposite inks based on nickel–silver core–shell and silver nanoparticles for fabrication conductive coatings at low-temperature sintering", *Colloids and Interfaces* (2021) 5, 15-27.

(IF = 2,4; 5-letni IF: 2,9; punkty MNiSW: 20), liczba cytowań 5 (bez autocytowań 3)

Mój wkład w powstanie powyższej publikacji dotyczył opracowania jej zakresu merytorycznego, zaplanowanie oraz przeprowadzenie części prac doświadczalnych. Ponadto, zajmowałam się analizą części danych eksperymentalnych. Na ich podstawie wysunęłam wnioski, które zostały przedyskutowane z resztą współautorów i sformułowane ostateczne konkluzje. Moją rolą było również napisanie i wysłanie manuskryptu (jako autor korespondencyjny) oraz udzielenie odpowiedzi na otrzymane recenzje. Ponadto, przygotowałam końcową wersję manuskryptu, co związane było z jego edycją oraz procesem redakcyjnym.

H7. A. Pajor-Świerzy ✉, D. Staśko, R. Pawłowski, G. Mordarski, A. Kamyshny, K. Szczepanowicz, „Polydispersity vs. Monodispersity. How the properties of Ni-Ag core-shell nanoparticles affect the conductivity of ink coatings”, *Materials* (2021) 14, 2304.

(IF = 3,4; 5-letni IF: 3,8; punkty MNiSW: 140), liczba cytowań 3 (bez autocytowań 1)

Mój udział w powstanie tej pracy obejmował stworzenie jej koncepcji oraz zaplanowanie prac doświadczalnych. Ponadto, uczestniczyłam w przeprowadzeniu eksperymentów, dyskusji oraz interpretacji otrzymanych wyników. Biorąc również pod uwagę raport przygotowany przez Magistranta napisałam manuskrypt a także przygotowałam wszystkie rysunki, wykresy oraz zajmowałam się częścią edytorską pracy. Pełniłam również rolę autora korespondencyjnego, co wiązało się z wysłaniem manuskryptu oraz odpowiedziami na otrzymane recenzje. Ponadto, przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

H8. A. Pajor-Świerzy ✉, R. Pawłowski, P. Sobik, A. Kamyshny, K. Szczepanowicz, “Effect of oxalic acid treatment on conductive coatings formed by Ni@Ag core–shell nanoparticles”, *Materials* (2022) 15(1), 305.

(IF = 3,4; 5-letni IF: 3,8; punkty MNiSW: 140), liczba cytowań 0 (bez autocytowań 0)

Mój wkład w powstanie powyższej publikacji obejmował opracowanie jej zakresu merytorycznego, zaplanowanie, przeprowadzenie prac doświadczalnych oraz części pomiarów. Ponadto, wraz z pozostałymi współautorami uczestniczyłam w dyskusji oraz analizie otrzymanych wyników, które zamieściłam i opisałam w powyższym manuskrypcie. Przygotowałam do niego wszystkie rysunki, wykresy oraz zajmowałam się częścią edytorską pracy.

Pełniłam również funkcję autora korespondencyjnego, co obejmowało wysłanie publikacji oraz ustosunkowanie się do otrzymanych recenzji. Ponadto, przygotowałam ostateczną wersję pracy.

Oryginalne publikacje (wraz z Supplementary Information) oraz oświadczenia wszystkich współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie każdej z prac cyklu zebrano w załącznikach 5 oraz 6.

Sumaryczny IF cyklu prac wynosi **29.4**. Suma punktów według ujednoliconego wykazu czasopism punktowanych MNiSW wynosi **710**. Liczba cytowań cyklu publikacji, według bazy Scopus, wynosi **115** (bez autocytowań **88**) (dane z **25 września 2023 roku**).

4.3. Omówienie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę habilitacji

4.3.1. Tło naukowe

Nanotechnologia stanowi innowacyjny kierunek w rozwoju nauki i techniki, który stwarza możliwości postępu w wielu dziedzinach naszego życia. Obejmuje projektowanie, charakterystykę, produkcję i zastosowanie struktur oraz urządzeń w skali nanometrycznej w różnych dziedzinach naszego życia. Produkty nanotechnologii są niezwykle przydatne ze względu na swoje specyficzne właściwości zarówno fizyczne jak i chemiczne.

W ciągu ostatnich lat, nanocząstki metali (NPs) wzbudzały duże zainteresowanie ze względu na ich małe wymiary oraz duży stosunek powierzchni do objętości, co determinuje ich specyficzne właściwości różniące się od tych dla ich odpowiedników w skali makro. Nanocząstki są interesujące nie tylko z naukowego punktu widzenia, ale także w związku z możliwością ich zastosowania w różnych gałęziach przemysłu takich jak np. przemysł kosmetyczny, tekstylny czy też farmaceutyczny [1-5]. Jednym z zastosowań nanocząstek metali, ze względu na ich niską temperaturę topnienia i wysokie przewodnictwo, jest wytwarzanie tzw. „drukowanej elektroniki”. Tego typu nanocząstki są stosowane jako główny składnik materiałów przewodzących (tuszów lub past) do produkcji np. ogniw słonecznych, tranzystorów cienkowarstwowych, drukowanych płytek, transparentnych elektrod przewodzących, elastycznych wyświetlaczy, urządzeń elektrochromowych lub ekranów dotykowych.

Pierwszy krok w przygotowaniu materiałów przewodzących stanowi proces syntezy nanocząstek metali, którego optymalizacja i kontrola są niezbędne do uzyskania drukowanych ścieżek o wysokim przewodnictwie. Odpowiednią i najbardziej powszechną metodą wytwarzania nanocząstek metali, jako funkcjonalnego składnika past i tuszów, jest metoda

redukcji chemicznej. W procesie tym nanocząstki otrzymywane są poprzez redukcję jonów prekursorów przez odpowiedni środek redukujący w ciekłym ośrodku [6, 7] lub w wyniku rozkładu prekursora [8]. Wśród środków redukujących najczęściej stosowane są: borowodorek sodu, hydrazyna, cytrynian sodu i kwas askorbinowy [6]. Dyspersja nanocząstek metali syntezowana metodami redukcji chemicznej może charakteryzować się różnymi właściwościami takimi jak rozkład wielkości nanocząstek, morfologia oraz ich stabilność. W celu ich kontroli bądź modyfikacji należy dobrać doświadczalne parametry reakcji redukcji (stężenie odczynników, rodzaj środka redukującego i stabilizującego, temperaturę, pH). Poza tym, stabilizacja nanocząstek metalicznych przed agregacją i sedymentacją jest ważna dla ich praktycznego zastosowania. W celu zabezpieczenia nanocząstek przed tymi procesami i uzyskania ich stabilnych dyspersji, kluczową kwestią jest dobór odpowiedniego środka stabilizującego. Najczęściej stosowanymi związkami zapewniającymi stabilizację dyspersji nanocząstek metalicznych są różnego rodzaju polimery [9] lub surfaktanty [10].

Dotychczas, spośród nanocząstek metali, nanocząstki srebra były najczęściej stosowane jako funkcjonalny komponent materiałów przewodzących (tuszów lub past). Pomimo, iż nanomateriały na bazie srebra mają oczywiste zalety, takie jak wysokie przewodnictwo (w optymalnych warunkach wytwarzania i spiekania może być porównywalna do przewodnictwa „masowego” metalu [1, 2, 11]) i odporność na utlenianie, ich wysoka cena ogranicza ich wykorzystanie na szerszą skalę przemysłową. W związku z tym podejmowane są liczne próby odnośnie wykorzystania tańszych komponentów tuszów lub past przewodzących takich jak metale nieszlachetne (np. miedź lub nikiel) [3]. Poza tym, ścieżki lub powłoki przewodzące na bazie nanocząstek Ag wykazują słabą stabilność mechaniczną, co może ograniczać ich zastosowanie w produkcji urządzeń elektronicznych. Natomiast te zawierające nanocząstki niklu bądź miedzi są bardziej odporne na uszkodzenia lub odkształcenia plastyczne [12]. Jednakże, podstawowym problemem odnośnie zastosowania nanocząstek Cu i Ni do otrzymywania przewodzących materiałów jest ich tendencja do procesu utleniania w środowisku atmosferycznym, co skutkuje obniżeniem lub całkowitą utratą przewodnictwa elektrycznego drukowanych ścieżek. W związku z tym, istotne jest aby znaleźć skuteczną metodę ochrony nanocząstek przed tym niepożądanym zjawiskiem. Proces utleniania nanocząstek niklu lub miedzi można ograniczyć poprzez osadzenie na ich powierzchni powłoki ze środków stabilizujących, takich jak związki powierzchniowo czynne, polimery, alkanotiole i długołańcuchowe kwasy karboksylowe [13-15]. Jednakże, takie podejście jedynie minimalizuje ich proces utleniania, nie zapewniając długoterminowej stabilności. W tym kontekście, najbardziej obiecujące jest powlekanie powierzchni nanocząstek cienką warstwą

przewodzącego, odpornego na proces utleniania metalu szlachetnego. W wyniku tego procesu powstają nanocząstki bimetaliczne typu core@shell. Struktury takie można otrzymać poprzez galwanizację [16], reakcję transmetalacji [3, 17] lub osadzanie próżniowe [18]. Procesy galwaniczne i osadzanie próżniowe są metodami drogimi i czasochłonnymi. W przeciwieństwie do procesu transmetalacji, który jest prostą i taną metodą redukcji chemicznej. Zachodzi na skutek różnicy potencjałów redoks dwóch metali. W procesie tym wstępnie uformowana powierzchnia nanocząstki rdzenia działa jako środek redukujący dla drugiego metalu o wyższym potencjale redoks.

W celu otrzymania drukowanych ścieżek, na bazie nanocząstek metalicznych, o dobrej jakości i przewodnictwie elektrycznym, należy zoptymalizować właściwości tuszów lub past. Znaczącym parametrem odnośnie właściwości przewodzących drukowanej elektroniki jest stężenie nanocząstek w dyspersji tuszu. Ogólnie rzecz biorąc, powłoki lub drukowane ścieżki o wyższym przewodnictwie można uzyskać przy większym stężeniu nanocząstek w tuszu ze względu na obecność większej ilości metalu i większej liczby punktów kontaktowych pomiędzy nanocząstkami w powłokach metalicznych. W celu zatężenia dyspersji zsyntetyzowanych nanocząstek wykorzystywany jest np. sekwencyjny proces wirowania i ich sedimentacji, a następnie ponowne zdyspergowanie nanocząstek w odpowiedniej ilości ciekłego nośnika [19-21]. Stężenie nanocząstek metalicznych w tuszu przewodzącym mieści się zazwyczaj w zakresie 20–80% wag. [22]. W kontekście zapewnienia wydajnego procesu powlekania lub drukowania tuszami metalicznymi, modyfikuje się także ich właściwości (zwilżalność oraz przyczepność do podłoża) poprzez zastosowanie różnych związków, takich jak środki zwilżające, modyfikatory reologii i napięcia powierzchniowego, substancje utrzymujące wilgoć lub wypełniacze. Przykładowo, w celu uzyskania powłok o wysokiej jakości, do tuszów zawierających Ni@Ag NPs dodawano jako środki zwilżające Surfynol PSA 336 [23] lub TEGO WET KL 245 [24].

Proces wytwarzania ścieżek przewodzących na bazie nanocząstek metali obejmuje z reguły dwa etapy: ich osadzanie lub drukowanie na odpowiednim podłożu (1), a następnie spiekanie (2) w celu przekształcenia nieprzewodzącego tuszu w metaliczne, przewodzące struktury. Osadzanie przewodzących tuszów lub past na bazie nanocząsteczek core@shell można przeprowadzać różnymi metodami, takimi jak np. pióro kulkowe [25], powlekanie obrotowe [26] lub za pomocą prętów [23, 24], druk strumieniowy [17] lub sitodruk [27]. Proces drukowania lub osadzania powłok stanowi dopiero pierwszy etap otrzymywania powłok lub ścieżek mających zdolność przewodzenia prądu elektrycznego. Po ich otrzymaniu, kluczowe jest utworzenie bezpośrednich kontaktów pomiędzy metalicznymi nanocząstkami w powłoce

w celu uzyskania ścieżek elektrycznych o wysokim przewodnictwie. Jest to związane z obecnością stabilizatora, który działa jak izolująca powłoka organiczna, otacza każdą nanocząstkę ograniczając kontakt pomiędzy nimi, co prowadzi do obniżenia przewodnictwa elektrycznego wytwarzanych materiałów. W związku z tym z reguły wymagany jest proces spiekania, w którym skutecznie usuwa się warstwę ochronną stabilizatora z powierzchni metalicznych nanocząstek, co skutkuje ich łączeniem, poprawą kompaktowości metalicznych powłok oraz utworzeniem ciągłego styku elektrycznego. Przekształcenie nieprzewodzącej powłoki w taką o dobrych właściwościach przewodzących można osiągnąć poprzez jej wygrzewanie w odpowiedniej temperaturze, poddawanie działaniu intensywnego impulsu świetlnego, promieniowania mikrofalowego, plazmy, pola elektrycznego lub przez działanie chemicznych środków spiekających [2, 28]. Spośród różnych metod spiekania, wciąż najpowszechniej stosowaną techniką jest spiekanie termiczne poprzez wygrzewanie osadzonych powłok lub ścieżek w odpowiednim zakresie temperatur. W związku z tym, iż nanocząstki metali mają znacznie niższą temperaturę topnienia (ze względu na ich wysoki stosunek powierzchni do objętości i zwiększoną samodyfuzję atomów powierzchniowych) w porównaniu do ich odpowiedników w skali makro [29], proces spiekania można prowadzić w stosunkowo niskich temperaturach. Spiekanie termiczne jest procesem dwuetapowym. W pierwszym następuje rozkład termiczny i/lub odparowanie dodatków organicznych, co prowadzi do powstania połączeń międzycząstkowych. W drugim etapie, w wyniku międzycząstkowej dyfuzji atomowej, obserwuje się wzrost ziaren nanocząstek, co zapewnia przewodnictwo zbliżone do masowego metalu. Siłą napędową wzrostu średniej objętości cząstek jest redukcja energii powierzchniowej, która zależy od promienia nanocząstki [30].

4.3.2. Motywacja i cel pracy

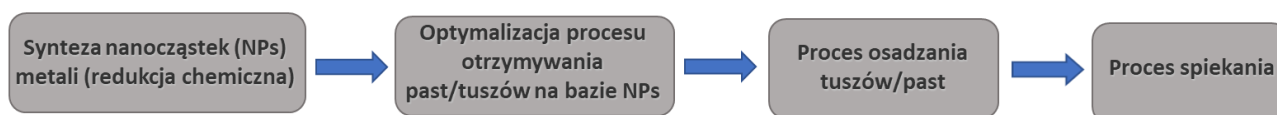
Rozwój światowego rynku przemysłu elektronicznego wiąże się ze wzrostem zapotrzebowania na nowe materiały charakteryzujące się wysokim przewodnictwem oraz niskimi kosztami produkcji. W związku z tym, do podjęcia przeze mnie realizacji badań, będących przedmiotem habilitacji, zainspirował mnie wzrost zainteresowania wykorzystaniem nanocząstek metali, w związku z ich unikatowymi właściwościami, do wytwarzania ścieżek oraz urządzeń elektronicznych takich jak np. ogniwa słoneczne, różnego rodzaju sensory czy też tzw. „elastyczna” elektronika. Ponadto, biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny, moją motywacją było obniżenie kosztów produkcji materiałów przewodzących poprzez wykorzystanie nanocząstek miedzi oraz niklu, które wymagają znacznie mniejszych nakładów finansowych w stosunku do dotychczas wykorzystywanych nanocząstek srebra. Dodatkowo,

wykorzystując nanoczątki metali, w związku z ich znacznie niższą temperaturą topnienia w stosunku do ich odpowiedników w skali makro, można obniżyć temperaturę otrzymywania materiałów przewodzących na ich bazie, co ma znaczenie zarówno pod względem ekonomicznym jak i w procesie produkcji „elastycznych” urządzeń elektronicznych, w którym stosowane są podłoża wrażliwe na działanie wysokiej temperatury. Wykorzystanie bimetalicznych nanocząstek core@shell umożliwia również polepszenie właściwości przewodzących powłok na bazie nanocząstek metalicznych, gdyż forma bimetaliczna posiada z reguły wyższe przewodnictwo w stosunku do ich mono metalicznego odpowiednika.

Biorąc pod uwagę wymienione czynniki motywacyjne, sformułowałam główny cel swoich badań. Zatem, było to **opracowanie metodologii otrzymywania materiałów przewodzących na bazie nanocząstek bimetalicznych o strukturze core@shell do zastosowania w przemyśle elektronicznym**.

4.3.3 Metodologia badań

Proces otrzymywania ścieżek przewodzących na bazie nanocząstek metali obejmuje kilka etapów: (1) syntezę nanocząstek; (2) przygotowanie tuszu lub pasty na ich bazie; (3) ich osadzanie metodami drukowania lub powlekania; (4) proces spiekania, co schematycznie przedstawiono na rysunku 1.

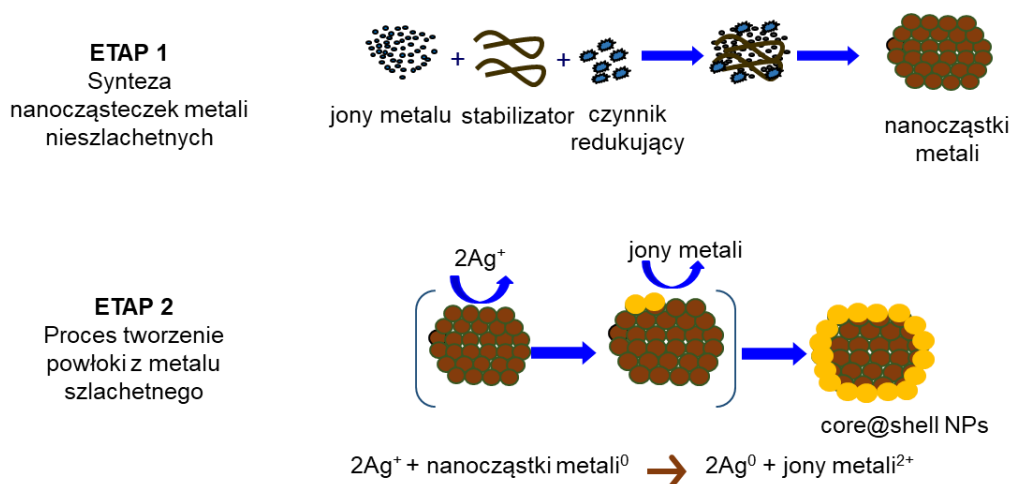


Rysunek 1. Schemat realizacji poszczególnych etapów badań.

Synteza metalicznych nanocząstek o strukturze core@shell

Celem pierwszej części moich badań było otrzymanie, odpornych na procesy utleniania i agregacji, bimetalicznych nanocząstek typu core@shell („rdzeń@powłoka”), których rdzeń stanowiły nanocząstki miedzi lub niklu otoczone srebrną powłoką.

Metodologia wytwarzania nanocząstek metalicznych „rdzenia” (core), które pokrywane są powłokami (shell) z metalu szlachetnego stanowi dwuetapowy proces przedstawiony schematycznie na rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat dwuetapowej syntezy nanocząstek typu core@shell.

W pierwszym etapie procesu syntezy nanocząstek core@shell otrzymywałam wodne dyspersje nanocząstek metali (Cu lub Ni) w wyniku reakcji jonów prekursorów z odpowiednim środkiem redukującym w ciekłym ośrodku. W procesie tym kluczowe znaczenie ma właściwy dobór zarówno rodzaju jak i stężenia poszczególnych reagentów. W związku z tym został zbadany wpływ różnego typu prekursorów nanocząstek metali, środków redukujących, a także stabilizatorów na finalne właściwości (wielkość, kształt, stabilność odnośnie agregacji) nanocząstek miedzi oraz niklu [H1-H8].

Nanocząstki miedzi [H1, H2] zostały otrzymane stosując azotan miedzi – Cu(NO₃)₂, jako prekursor nanocząstek oraz formaldehyd sulfoksyłanu sodu – SFS, jako środek redukujący. Wybór SFS jako czynnika redukującego związany był z tym, iż w porównaniu do najpopularniejszych środków redukujących, np. hydrazyny, jest on mniej toksyczny i szkodliwy, co jest szczególnie ważne w zastosowaniach przemysłowych. Proces syntezy Cu NPs prowadzono w obecności dwóch rodzajów stabilizatorów polimerowych: polianionowego PAA (sól sodowa kwasu poliakrylowego) oraz amfifilowego, niejonowego PVP (poliwinylopirolidon), które zapewniały stabilizację nanocząstek odnośnie procesu agregacji oraz częściowo chroniły je przed procesem utleniania. Zbadałam wpływ ich stężenia oraz masy molowej na wielkość syntetyzowanych cząstek oraz ich stabilność.

Nanocząsteczki niklu otrzymywałam przy użyciu różnych rodzajów prekursorów oraz stabilizatorów, wykorzystując do tego celu dwie zbliżone do siebie metody. W pierwszej z nich, nanocząstki te syntetyzowałam poprzez redukcję jonów niklu, w postaci octanu niklu lub kompleksu nikiel-amoniak, odpowiednio przez nadmiar lub niedobór borowodoru sodu (jako czynnika redukującego) [H3, H4]. W celu zoptymalizowania koloidalnej stabilności dyspersji Ni NPs stosowałam różne stabilizatory polimerowe: PAA, PSS (poli(4-styrenosulfonian sodu),

PEI (polietylenoimina) oraz PVP o różnych stężeniach. Druga wykorzystywana metoda syntezy Ni NPs, stanowiła modyfikację pierwszego procesu. W podejściu tym, nanocząstki niklu otrzymywałam [H5-H8] przy użyciu NiSO_4 jako ich prekursora i CMC (karboksymetylocelulozy sodu) jako stabilizatora. Jony Ni redukowane były przy niedoborze NaBH_4 . W procesie tym, dodatkowo zastosowałam dwa rodzaje czynników kompleksujących: AMP (aminometylopropanol) i CA (kwas cytrynowy) w celu wzmocnienia efektywności procesu redukcji jonów Ni do nanocząstek.

W kolejnym etapie syntezy nanocząstek o strukturze rdzeń@powłoka, jako rdzenie do tworzenia srebrnej powłoki wytypowałam dyspersję nanocząstek metalicznych (Cu lub Ni) o optymalnych właściwościach (wielkość, kształt oraz stopień agregacji). Głównym problemem w syntezie nanocząstek typu core@shell (ze względu na obecność nadmiaru środka redukującego) może być redukcja jonów srebra do formy nanocząstek zamiast otoczki, co może prowadzić do powstania różnego rodzaju nanocząstek takich jak: srebra, niklu/miedzi oraz częściowo nanocząstek core@shell. W celu uniknięcia tego niepożądanego procesu redukcji jonów srebra do nanocząstek należy wyeliminować czynnik redukujący z drugiego etapu syntezy nanocząstek core@shell. W tym kontekście, w swoich badaniach stosowałam dwa rodzaje podejść. Jednym z nich było naprzemienne odwirowywanie i „płukanie” zdekantowanego osadu nanocząstek Cu i Ni, odpowiednio przy użyciu wodnych roztworów kwasów (askorbinowego lub mrówkowego) jako przeciwutleniaczy [H1, H2]; lub wodą destylowaną [H3, H4]. Inną możliwością było prowadzenie syntezy nanocząstek niklu przy niedoborze środka redukującego [H3-H8], który został zużyty podczas procesu syntezy tych nanocząstek i dzięki temu nie zakłócał procesu tworzenia srebrnej otoczki.

Proces powstawania nanocząstek Cu@Ag i Ni@Ag prowadziłam stosując reakcję transmetalacji, która polegała na redukcji jonów srebra, w postaci kompleksu srebro-amoniak [H1-H4] lub AgNO_3 [H5-H8], na powierzchni otrzymanych nanocząstek rdzenia (Cu lub Ni), które pełniły rolę czynnika redukującego. Proces ten jest możliwy dzięki różnicy potencjałów redoks pomiędzy metalem rdzenia i powłoki.

Przygotowanie tuszów lub past na bazie core@shell NPs

W kolejnym etapie moich badań [H1-H8] skupiłam się na optymalizacji właściwości tuszów lub past, na bazie otrzymanych nanocząstek core@shell, odnośnie ich właściwości zwilżających oraz adhezji do podłoża. Jest to istotne dla uzyskania powłok o dobrej jakości i wysokim przewodnictwie elektrycznym.

W celu zoptymalizowania właściwości zwilżających tuszów lub past i uzyskania jednolitych powłok na powierzchni substratu wykorzystywałam różnego rodzaju dodatkowe rozpuszczalniki (PG, EG, eter dimetylowy glikolu etylenowego, eter metylowy di(glikolu propylenowego)) [H1, H2] oraz komercyjnie dostępne środki zwilżające (BYK 348, BYK 346, BYK 333, BYK 349, TEGO WET KL245, TEGO 505, TEGO 510, Surfynol KL 245) [H1-H8]. Związki te dodawałam do wodnych dyspersji nanocząstek Cu@Ag oraz Ni@Ag. Ponadto, w jednym z etapów badań, tusze na bazie Cu@Ag NPs lub Ni@Ag NPs zostały dodatkowo zmodyfikowane poprzez zastosowanie różnych rodzajów kwasów karboksylowych (kwasu askorbinowego, propionowego, szczawowego i oleinowego) o różnym stężeniu. Celem tej modyfikacji było zbadanie ich wpływu na przewodnictwo wytworzonych powłok [H2, H8].

Przygotowanie powłok przewodzących na bazie core@shell NPs

W celu uzyskania stabilnych, metalicznych ścieżek przewodzących na stałych podłożach (szklanych lub polimerowych), w ostatnim etapie badań [H1-H8] wykorzystywałam metody drukowania/osadzania (powlekanie prętowe, sitodruk, powlekanie natryskowe) otrzymanych materiałów na bazie nanocząstek core@shell. Osadzone w ten sposób powłoki były następnie poddawane procesowi spiekania (ze względu na obecność związków organicznych) w celu przekształcenia ich nieprzewodzącej formy w struktury o dobrych właściwościach przewodzących. W swoich badaniach skupiałam się głównie na procesie spiekania termicznego, co jest najprostszą i wciąż najczęściej stosowaną metodą otrzymywania materiałów przewodzących [H1-H8]. Ponadto, opracowałam „mieszany” proces spiekania, łączący ze sobą metodę chemiczną (bazującą na zastosowaniu kwasu szczawowego) oraz termiczną. Wykorzystywałam tutaj dwa podejścia. W pierwszym z nich, pasta na bazie Ni@Ag NPs była modyfikowana kwasem szczawowym (o czym już wspominałam w poprzednim podrozdziale), który pełnił funkcję chemicznego czynnika spiekającego. Po osadzeniu takich powłok, dodatkowo poddawałam je procesowi spiekania termicznego. W drugim podejściu, powłoki najpierw były osadzane, po czym traktowane kwasem szczawowym (poprzez ich zanurzenie w jego roztworze) a następnie wygrzewane w odpowiedniej temperaturze [H8].

4.3.4. Metody instrumentalne

Właściwości bimetalicznych nanocząstek o strukturze core@shell a także powłok na ich bazie zostały scharakteryzowane za pomocą różnych technik instrumentalnych, z których najważniejsze to: Dynamiczne Rozpraszanie Światła (DLS), Laserowa Elektroforeza Dopplera (LDA), Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM) i Spektroskopia Rentgenowska

z Dyspersją Energii (EDS), Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM), Spektrofotometria UV-Vis, Dyfrakcja Promieni Rentgenowskich (XRD) oraz Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów (XPS). Właściwości przewodzące otrzymanych powłok mierzono metodą czteropunktowej sondy.

Wszystkie metody i procedury eksperymentalne są szczegółowo opisane w załączonych publikacjach [H1-H8].

4.3.5. Wyniki i dyskusja

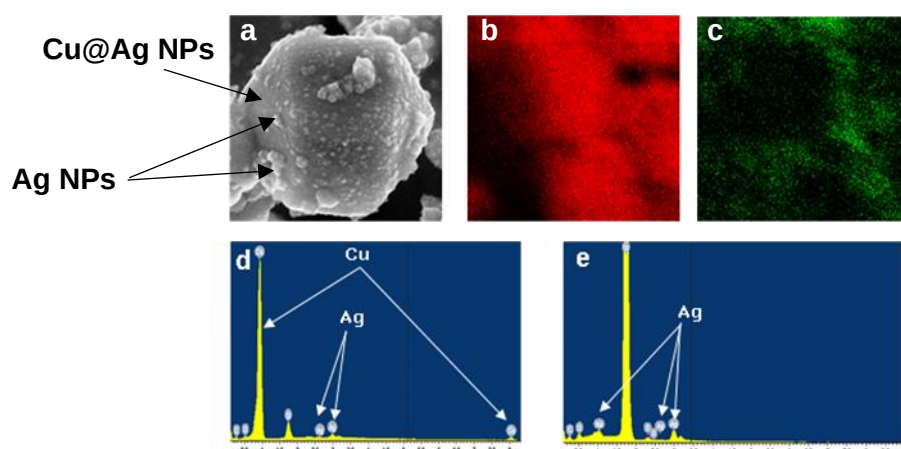
4.3.5.1. Synteza nanocząstek Cu@Ag i wytwarzanie przewodzących powłok

Moja „przygoda” dotycząca syntezy oraz zastosowania nanocząstek metalicznych o strukturze core@shell do wytwarzania materiałów przewodzących rozpoczęła się w trakcie mojego stażu podoktorskiego na Uniwersytecie Hebrajskim w Jerozolimie. W tym czasie moje badania skupiały się na opracowaniu i optymalizacji procesu otrzymywania nanocząstek Cu@Ag, który obejmował trzy etapy: (1) syntezę nanocząstek miedzi, (2) pozbycie się nadmiaru środka redukującego poprzez sekwencyjny proces wirowania i płukania otrzymanej dyspersji nanocząstek, (3) tworzenie srebrnej otoczki w wyniku reakcji transmetalacji, co opisano szczegółowo w załączonych publikacjach [H1, H2].

W pierwszym etapie, poprzez modyfikację warunków syntezy (stosując różne rodzaje reagentów o różnych stężeniach) uzyskałam dyspersję cząstek miedzi o średniej wielkości 900 ± 25 nm. Dyspersja ta była stabilizowana PAA o stężeniu 7% (MW=1200). Otrzymane Cu NPs charakteryzowały się optymalnymi właściwościami fizykochemicznymi, dlatego wybrałam je jako rdzenie do formowania srebrnej otoczki. Zauważyłam, że po dodaniu do dyspersji otrzymanych nanocząstek miedzi kompleksu amoniak-srebro (jako prekursora srebrnej powłoki), ich wielkość nieznacznie wzrosła do 913 ± 22 nm. Sugerowało to powstanie nanocząstek miedź@srebro z bardzo cienką srebrną powłoką.

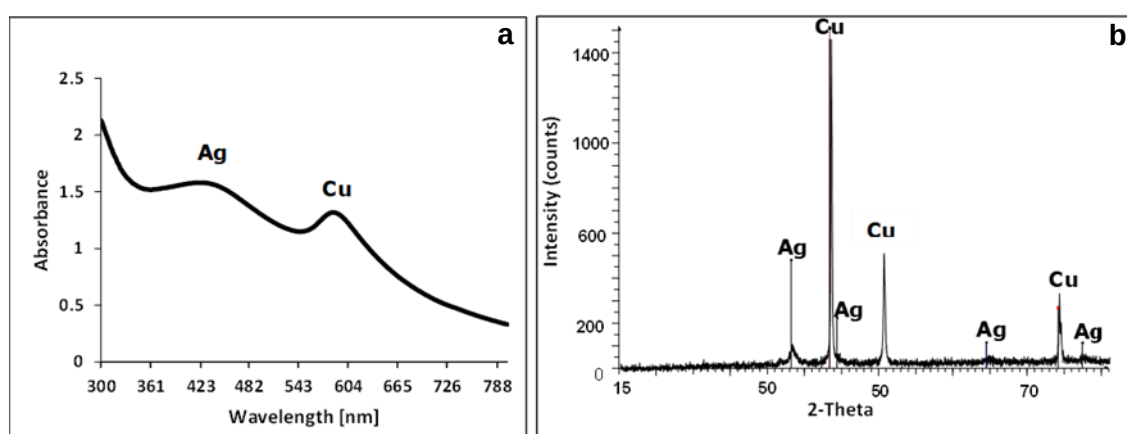
Na rysunku 3 przedstawiono obraz SEM cząstek (Rys. 3a) oraz ich mapowanie chemiczne (3b, c). Wskazują one na obecność dwóch rodzajów cząstek: Cu@Ag oraz Ag. Dużą cząstkę stanowi rdzeń zbudowany z miedzi (obraz czerwony, rys. 3b) pokryty srebrną otoczką (obrazek zielony, rys. 3c), natomiast małe cząstki to nanocząstki Ag, które stanowią niewielki ułamek całkowitej zawartości dyspersji. Czarne „dziury” w mapowaniu Ag (obraz zielony, rys. 3c) odpowiadają rdzeniowi Cu struktury core@shell. Poza tym na widmie EDS nanocząstek Cu@Ag (rys. 3d) można zaobserwować charakterystyczne piki dla Cu i Ag. W przypadku

mniejszych nanocząstek (rys. 3e) piki odpowiadające srebru. Wyniki te również potwierdzają powstanie dwóch rodzajów nanocząstek.



Rysunek 3. Obraz SEM nanocząstek Cu@Ag oraz Ag (a); mapowanie elementarne Cu@Ag (b) i Ag (c); Analiza EDS dużych cząstek Cu@Ag (d) i nanocząsteczek Ag (e).

Na widmie UV-Vis wodnej dyspersji cząstek Cu@Ag (rys. 4a) można zaobserwować charakterystyczne pasma absorpcji przy długości fali około 420 i 600 nm, typowe dla Ag i Cu NPs. Ich obecność sugeruje utworzenie nanocząstek o strukturze core@shell. Dyfraktogram XRD dla dyspersji Cu@Ag NPs (rys. 4b) wskazuje na obecność zarówno miedzi jak i srebra, co potwierdza wytwarzanie nanocząstek typu core@shell. Analiza przy użyciu metody XRD wskazuje na brak wykrywalnych ilości tlenków miedzi, co sugeruje stabilność nanocząstek Cu względem procesu utleniania.



Rysunek 4. Widmo UV-Vis (a) oraz dyfraktogram XRD (b) Cu@Ag NPs.

W kolejnym etapie moich badań otrzymane nanocząsteczki Cu@Ag zostały wykorzystane do przygotowania pasty. W tym kontekście, ich dyspersję poddano sekwencyjnemu procesowi

wirowania i płukania w celu usunięcia nadmiaru środka stabilizującego. Po czym wytrącony osad ponownie rozdyspergowano w wodzie, aby uzyskać stabilną dyspersję odnośnie agregacji przy wysokich stężeniach nanocząstek, do której następnie dodano odpowiedni środek zwilżający. W celu uzyskania powłok o najniższej rezystywności wymagane jest optymalne stężenie środka zwilżającego, gdyż przy jego zbyt niskim stężeniu powłoka będzie niejednorodna a zbyt duże stężenie środka zwilżającego może utrudniać jego dekopozycję. Takie pozostałości w warstwie środka zwilżającego będą stanowić izolator elektryczny, prowadząc do obniżenia jej przewodnictwa.

W procesie optymalizacji właściwości tuszów na bazie Cu@Ag NPs badałam wpływ różnego rodzaju środków zwilżających o różnych stężeniach na jakość powłok osadzonych za pomocą metody powlekania ręcznego [H1-H2], co nie wymagało specjalistycznego i drogiego sprzętu. Powłoki na bazie nanocząstek Cu@Ag, wizualnie o najlepszej jakości uzyskałam z tuszu modyfikowanego komercyjnie dostępnym środkiem zwilżającym BYK 348 (0,05%) [H1, H2], co można zauważyć w przedstawionej poniżej tabeli 1.

Ponadto, oprócz powłok modyfikowanych BYK 348 jednorodnością charakteryzowały się te na bazie tuszów zawierających takie środki zwilżające jak BYK 333 (0,03%) i Surfynol (0,02%) (tab. 1). W związku z tym, te trzy rodzaje powłok o najlepszej jakości (modyfikowane BYK 348, BYK 333 oraz Surfynolem) poddawałam procesowi spiekania termicznego. Jednorodność powłok modyfikowanych innymi środkami zwilżającymi (tab. 1) nie była wystarczająca, dlatego nie przeprowadzono tego procesu. Proces spiekania jest z reguły wymagany ze względu na obecność materiału organicznego (niezbędnego dla zachowania stabilności nanocząstek odnośnie procesu agregacji) w formulacji tuszu lub pasty, co powoduje, iż rezystancja osadzonych materiałów może być zbyt wysoka, aby mieć większe znaczenie praktyczne. W celu jej obniżenia osadzone powłoki poddawane są dodatkowym procesom, co w moich badaniach osiągnięto poprzez ich wygrzewanie na płycie grzejnej. Proces spiekania prowadzi do zmniejszenia odległości między nanocząstkami w powłokach, polepszenia kontaktu między nimi oraz ich koalescencji, co zapewnia właściwości przewodzące tego typu powłok.

Zbadałam wpływ temperatury i czasu spiekania na przewodnictwo powłok utworzonych z nanocząstek Cu@Ag. Zaobserwowałam, że wartości ich rezystancji zależą od warunków spiekania [H1, H2]. Najniższą wartość ($0,18 \pm 0,01 \Omega/\square$) uzyskano w temperaturze 250°C (czas wygrzewania 15 minut), co umożliwiałoby usunięcie substancji organicznych. Przewodnictwo warstwy po procesie spiekania w tych optymalnych warunkach wynosiło 16% w stosunku do masowej miedzi [H1].

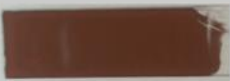
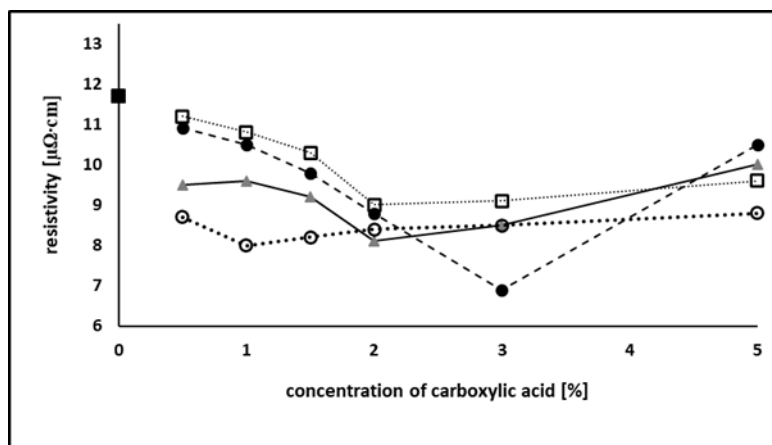
Type of wetting agent	Homogeneity after drying	Sheet resistance [$\Omega/\square$]
BYK 333 (0.030%) (polyether-modified polydimethylsiloxane)		2.96±0.56
BYK 348 (0.05%) (polyether-modified siloxane)		0.18±0.01 (the conductivity 16% of bulk copper)
DISPERBYK 190 (0.025%) (solution of high molecular weight block copolymer)		Sintering not performed
WET KL 245 (0.025%) (polyether siloxane copolymer)		Sintering not performed
WET 500 (0.035%) (non-ionic organic surfactant)		Sintering not performed
SURFYNOL (0.020%) (acetylenic diol surface active agent)		0.79±0.11

Tabela 1. Wpływ różnych rodzajów środków zwilżających (o optymalnym stężeniu) na jakość i przewodnictwo (po spiekaniu w optymalnych warunkach: 250°C, 15 min) powłok na bazie Cu@Ag NPs.

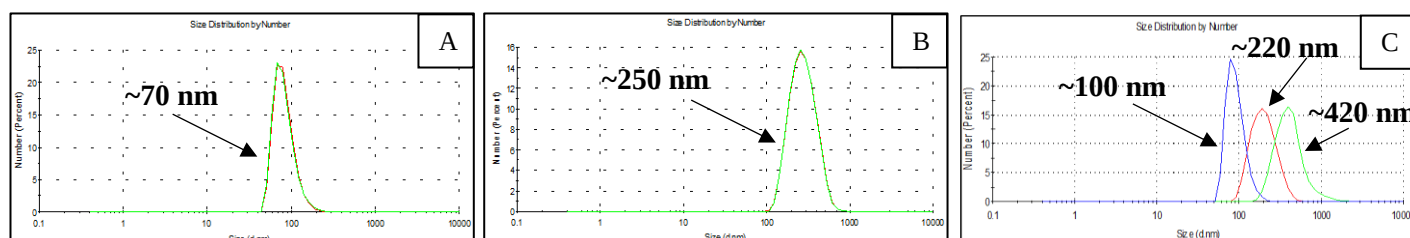
Ze względu na specyficzne właściwości kwasów karboksylowych (przeciwutleniające, kompleksujące, redukujące) wybrałam je do badań nad ich wpływem na przewodnictwo powłok na bazie nanocząstek Cu@Ag [H2]. W wyniku modyfikacji past zawierających te nanoacząstki wszystkimi rodzajami wytypowanych kwasów karboksylowych (propionowym, szczawiowym, cytrynowym i oleinowym) zaobserwowałam znaczny spadek rezystywności warstw metalicznych po procesie spiekaniu w optymalnych warunkach (250°C, 15 min), co przedstawiono na rysunku 5. Poza tym zauważyłam, że najniższe wartości rezystancji wykazywały powłoki modyfikowane kwasem oleinowym. Dla jego optymalnego stężenia (3% wag.) uzyskane przewodnictwo wynosiło około **25%**. Zatem było 1.5 razy wyższe w porównaniu do wartości otrzymanej dla powłok nie zawierających kwasu oleinowego (16%). Wpływ kwasów karboksylowych na polepszenie przewodnictwa powłok na bazie Cu@Ag NPs można wytłumaczyć poprzez ich działanie na oderwanie otoczki polimerowego stabilizatora z powierzchni nanocząstek, co umożliwia ich bezpośredni kontakt i przepływ prądu elektrycznego. Ponadto, działanie to może być połączone z redukcją powstałych tlenków miedzi.



Rysunek 5. Wpływ różnych kwasów karboksylowych na rezystywność powłok na bazie Cu@Ag NPs po spiekaniu w temperaturze 250°C przez 15 min (■ – bez kwasu, ▲ – kwas szczawowy, ○ – kwas propionowy, ● – kwas oleinowy, □ – kwas cytrynowy). Odchylenia od wartości rezystywności nie przekraczają 10% [H2].

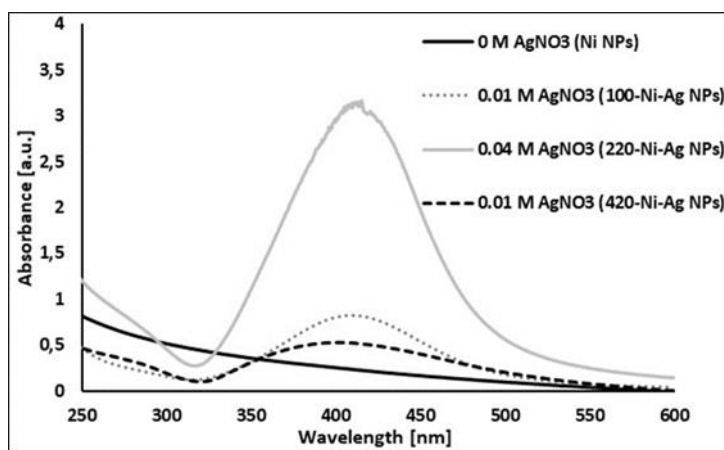
Wiedzę i doświadczenie dotyczące procesu wytwarzania materiałów przewodzących na bazie nanocząstek core@shell, które zdobyłam podczas stażu podoktorskiego, przeniosłam i wykorzystuję w macierzystej instytucji (Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk). Kontynuuję badania nad syntezą tego typu nanocząstek jako głównego składnika tuszów bądź past do otrzymywania struktur przewodzących. Jednakże badania, które obecnie prowadzę skupiają się na procesie syntezy nanocząstek nikel@srebro o strukturze core@shell. Ma to związek z ich niższą ceną oraz lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do nanocząstek Cu@Ag.

Poprzez zmodyfikowanie metody syntezy nanocząstek core@shell, którą rozwinęłam w trakcie stażu po doktorskiego, otrzymywałam nanocząstki nikel@srebro, co szczegółowo zostało przedstawiono w załączonych publikacjach [H3-H8]. Nanocząsteczki Ni@Ag o optymalnych właściwościach fizykochemicznych zostały otrzymane w obecności PAA (MW 100000) [H3-H5] lub CMC [MW 90000] [H6-H8], jako czynników stabilizujących. Nanocząstki te charakteryzowały się średnim rozkładem wielkości 70±20 nm (przy nadmiarze NaBH₄ oraz w obecności PAA), 250±20nm (przy niedoborze NaBH₄ oraz w obecności PAA) oraz 220±20 nm (przy niedoborze NaBH₄ oraz w obecności CMC). Poza tym, poprzez modyfikację stężenia czynników kompleksujących (OA, AMP), otrzymałam nanocząstki Ni@Ag (w obecności CMC) o rozkładzie wielkości około 100 i 420 nm [H7]. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Rozkład wielkości nanocząstek Ni@Ag, otrzymanych w obecności PAA z nadmiarem (A) i niedoborem (B) środka redukującego [H3-H5]; w obecności CMC, przy różnym stężeniu czynników kompleksujących (OA, AMP) i niedoborze środka redukującego (C) [H6-H8].

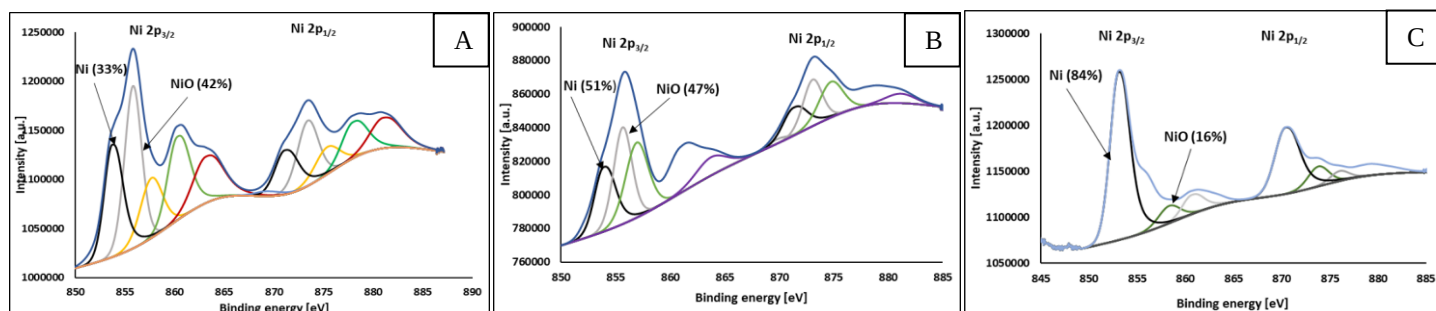
Analiza przy użyciu spektroskopii UV-Vis pozwoliła mi potwierdzić powstanie nanocząstek nikiel@srebro o strukturze core@shell. Na widmach UV-Vis (rysunek 7) dla wszystkich rodzajów otrzymanych nanocząsteczek Ni@Ag NPs (o różnej wielkości) obserwowałam charakterystyczne pasma absorpcji przy długości fali około 420 nm. Pasma te nie były widoczne w przypadku widma wyznaczonego dla nanocząstek niklu, co sugeruje powstanie nanocząstek typu rdzeń@powłoka. Ponadto, widma otrzymane dla nanocząstek nikiel@srebro są zbliżone do tych charakterystycznych dla sferycznych nanocząstek srebra. W przypadku struktur core@shell są jednak znacznie „szersze”, co potwierdza powstanie tego rodzaju nanocząstek. Zaobserwowałam również, iż przy wykorzystaniu do procesu syntezy nanocząstek core@shell większego stężenia (0.04M) prekursora srebrnej otoczki (AgNO_3), intensywność pików absorpcji wzrastała, co wynikało ze wzrostu grubości srebrnej powłoki. Wyższe stężenie AgNO_3 było konieczne do osiągnięcia stabilności odnośnie procesu utleniania nanocząstek Ni@Ag NPs o rozmiarze ok. 220 nm,



Rysunek 7. Widma absorpcji Ni NPs (czarna krzywa) oraz Ni@Ag NPs przy różnych stężeniach AgNO_3 .

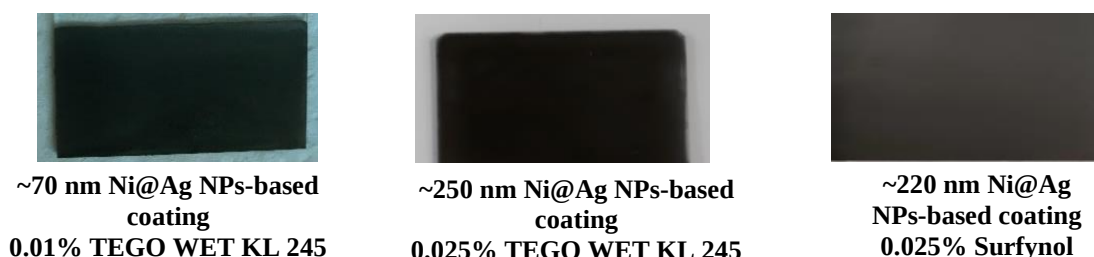
Przy użyciu metody XPS badałam skład chemiczny dyspersji otrzymanych nanocząstek Ni@Ag w celu analizy ich stabilności odnośnie procesu utleniania. Widma XPS dyspersji nanocząstek Ni@Ag przedstawiono na rysunku 8. Można zauważyć, iż najwyższy procent atomowy metalicznego niklu (84%) [H7] uzyskano dla dyspersji nanocząstek Ni@Ag stabilizowanych CMC (rys. 8 C), co wskazuje na lepszą stabilność takich nanocząstek pod względem procesu utleniania w porównaniu do tych stabilizowanych PAA, gdzie procent

atomowy metalicznego niklu wynosił: 33% dla Ni@Ag NPs o rozmiarze około 70 nm (ryc. 8A) oraz 51% dla nanocząstek o rozmiarze około 250 nm (ryc. 8B) [H3-H5].



Rysunek 8. Przykładowe widma XPS nanocząstek Ni@Ag otrzymanych w obecności PAA z nadmiarem (A) i niedoborem (B) środka redukującego [H3-H5]; w obecności CMC i niedoborze środka redukującego (C) [H6-H8].

W kolejnym etapie badań otrzymane dyspersje nanocząstek nikiel@srebro wykorzystywałam do procesu przygotowania past, co wymagało optymalizacji ich właściwości. W związku z tym, badałam zarówno wpływ różnych rodzajów środków zwilżających jak i ich stężenia na jakość osadzonych powłok. Otrzymane pasty były наносzone na odpowiednie podłoża (szklane lub polimerowe) przy użyciu dwóch metod (powlekanie prętowe [H3-H8] lub sitodruk [H5]). Spośród nich, najczęściej wykorzystywaną metodą była metoda powlekania ręcznego. Optymalną zwilżalność podłoża (Rys. 9) dla pasty zawierającej nanocząstki Ni@Ag o rozmiarze około 70 nm i 250 nm uzyskałam stosując TEGO WET KL 245 jako czynnik zwilżający, odpowiednio o stężeniu 0,01% oraz 0,025% [H3-H5]. W przypadku powłok na bazie nanocząstek Ni@Ag o rozmiarze około 220 nm najlepszą jednorodnością charakteryzowały się te modyfikowane Surfynolem o stężeniu 0.025% [H6-H8].

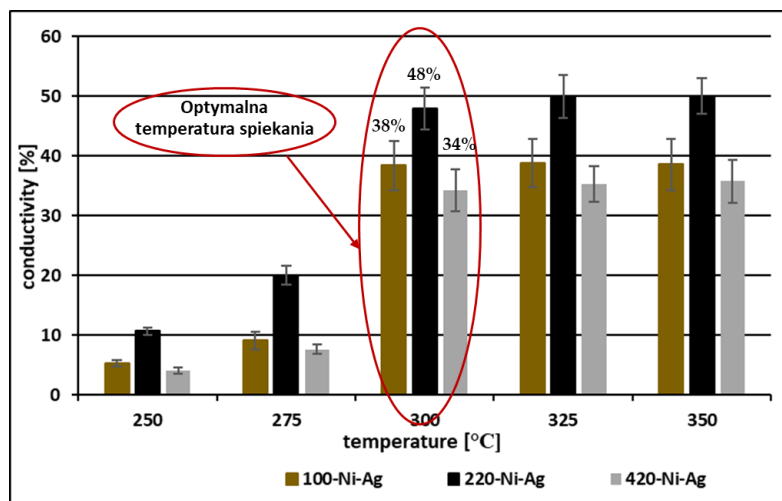


Rysunek 9. Przykładowe obrazy powłok metalicznych na bazie nanocząstek Ni@Ag [H3-H8] z odpowiednim rodzajem i optymalnym stężeniem środka zwilżającego przedstawiające ich jakość po procesie suszenia (60 °C, 15 min).

Następnie, powłoki na bazie Ni@Ag NPs o optymalnych właściwościach poddawane były procesowi spiekania termicznego. Te zawierające nanocząstki Ni@Ag o średniej wielkości 70 i 250 nm spiekano w zakresie temperatur 250-370°C przez czas od 10 do 60 minut [H4]. Zauważyłam, iż spośród powłok na bazie Ni@Ag NPs o rozmiarze 70 lub 250 nm, niższą

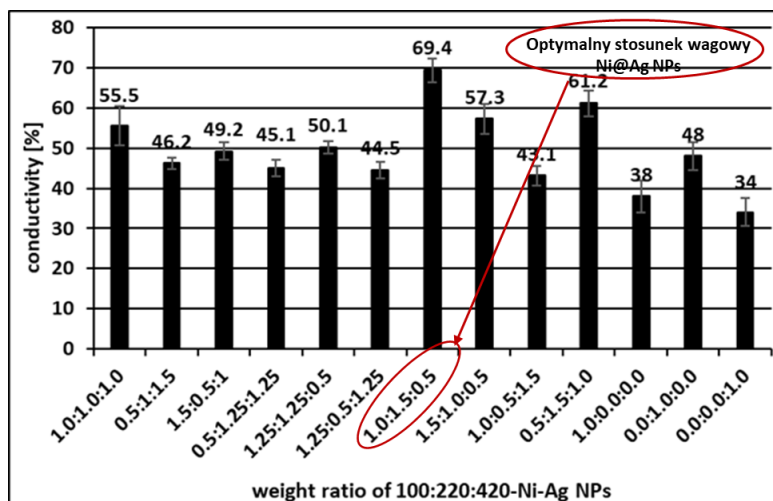
wartość rezystancji ($0,254 \pm 0,05 \text{ } \Omega/\square$) można uzyskać dla powłok na bazie Ni@Ag NPs o większych rozmiarach (250 nm). Muszę tutaj nadmienić, iż wartość ta została osiągnięta w optymalnych warunkach procesu spiekania (30 min, 350°C). Obliczona wartość rezystywności właściwej, otrzymana z iloczynu grubości powłoki ($\sim 2 \text{ } \mu\text{m}$) oraz wartości rezystancji ($0,254 \pm 0,05 \text{ } \Omega/\square$), wyniosła $63 \text{ } \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Odpowiada ona przewodnictwu **11%** w stosunku do masowego niklu. Otrzymana wartość sugeruje, iż zastosowane warunki spiekania były optymalne do usunięcia materiałów organicznych oraz uniknięcia procesu utlenienia nanocząstek a także do utworzenia ścieżek przewodzących poprzez tworzenie połączeń między cząstkami. Pomimo, iż uzyskana wartość przewodnictwa powłok jest obiecująca dla ich przyszłego zastosowania w przemyśle elektronicznym, dodatkowo zbadałam wpływ mieszaniny nanocząstek Ni@Ag o rozmiarach 70 i 250 nm na właściwości przewodzące powłok. Analizowałam zależność ich rezystywności od stosunku stężeń Ni@Ag NPs o różnych rozmiarach **[H5]**. Zaobserwowałam znaczny spadek rezystywności powłok na bazie mieszaniny nanocząstek Ni@Ag o wielkości 70 i 250 nm przy ich stosunku masowym 1:1 po spiekaniu w temperaturze 300°C. Uzyskana wartość przewodnictwa wynosiła około **20%** w stosunku do masowego niklu. Polepszenie przewodnictwa na bazie bimodalnych nanocząstek Ni@Ag może być wynikiem tworzenia się większej liczby punktów kontaktowych pomiędzy nimi, co prowadzi do powstania bardziej kompaktowej struktury.

Proces spiekania termicznego zastosowałam również do procesu otrzymywania przewodzących powłok na bazie nanocząstek Ni@Ag (stabilizowanych CMC), charakteryzujących się różnym rozkładem wielkości (około 100, 220 i 420 nm) **[H6-H8]**. Powłoki te spiekano w zakresie temperatur 250-350°C **[H7]**. W pierwszej kolejności zbadałam wpływ ich rozmiaru na właściwości przewodzące powłok na ich bazie. Zauważyłam, iż wielkość nanocząstek w spiekanych warstwach wpływa na ich właściwości przewodzące, co przedstawiono na rysunku 10. Największą przewodność w całym zakresie stosowanych temperatur uzyskałam dla powłok na bazie nanocząstek o średniej wielkości około 220 nm. Może być to związane z najniższym stężeniem substancji organicznych w wykorzystywanych pastach. Ponadto zauważyłam, iż optymalna temperatura spiekania powłok na bazie wszystkich rodzajów nanocząstek wynosiła 300°C. W sytuacji, gdy proces ten prowadzony był w wyższych temperaturach przewodnictwo powłok praktycznie nie ulegało zmianie. Najwyższą przewodność, wynoszącą około **48%**, uzyskałam dla powłok na bazie nanocząsteczek Ni@Ag o średniej wielkości około 220 nm, po procesie spiekania w optymalnych warunkach (300°C i 30 min).



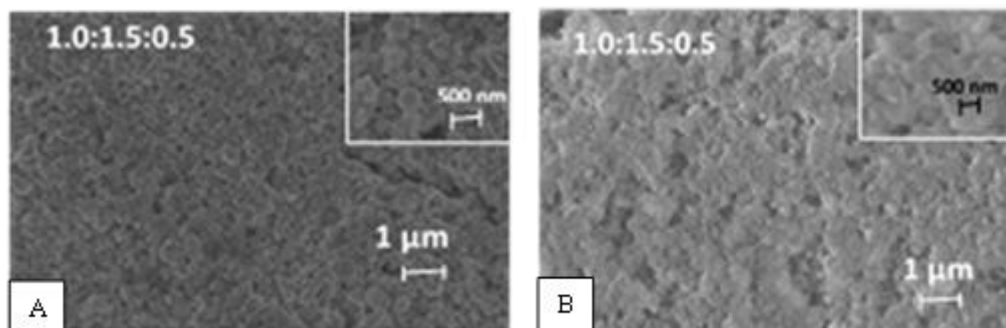
Rysunek 10. Zależność przewodnictwa (w porównaniu do masowego niklu) powłok na bazie nanocząsteczek Ni@Ag o różnym rozmiarze od temperatury spiekania (czas 30 min) [H7].

Biorąc pod uwagę poprawę właściwości przewodzących powłok na bazie Ni@Ag NPs o bimodalnym rozkładzie wielkości [H5], analizowałam wpływ polidispersyjności nanocząstek Ni@Ag na finalne przewodnictwo powłok na ich bazie. W tym celu, dyspersje nanocząstek o różnym rozmiarze (100, 220, 420 nm) zostały zmieszane ze sobą i utworzone z nich powłoki poddano procesowi spiekania w optymalnych warunkach (300°C, 30 min) [H7]. Na rys. 11 przedstawiono wartości przewodnictwa (jako procent masowego niklu) metalicznych powłok, po spiekanii w optymalnych warunkach, w zależności od stosunków wagowych poszczególnych nanocząstek. Najwyższą wartość przewodnictwa uzyskałam dla dyspersji Ni@Ag NPs przy stosunku wagowym 1.0:1.5:0.5 odpowiednio dla rozmiarów 110, 220 i 420 nm. Obliczone wartości rezystywności i przewodnictwa wyniosły odpowiednio 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ oraz **69%** (w stosunku do masowego niklu). Ta znacząca poprawa przewodnictwa powłok na bazie nanocząstek o polidispersyjnym rozkładzie wielkości wynika z ich lepszego upakowania, gdyż mniejsze cząstki wypełniają puste przestrzenie pomiędzy większymi cząstkami, zapewniając ich efektywne łączenie się podczas procesu spiekania a co za tym idzie większą kompaktowość powłok.



Rysunek 11. Zależność przewodnictwa (w porównaniu do masowego niklu) powłok na bazie „mieszaniny” nanocząstek Ni@Ag o różnym rozmiarze od ich stosunku wagowego (optymalne warunki spiekania: 300°C, 30 min).

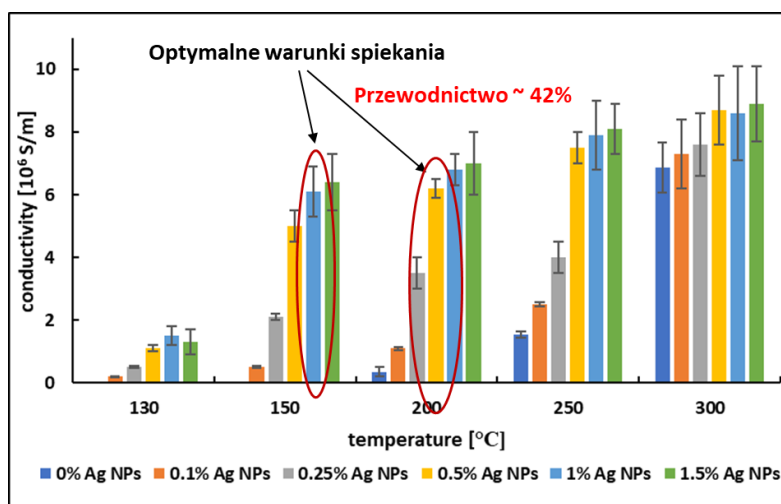
Rysunek 12 przedstawia obrazy SEM powłok złożonych z polidispersyjnych nanocząstek przed i po procesie spiekania w optymalnych warunkach (300°C, 30 min). Jak wyraźnie widać, nanocząstki w powłoce po procesie spiekania (rys. 12B) są ze sobą dobrze połączone i tworzą jednolite struktury, co zapewnia im najwyższe przewodnictwo spośród pozostałych badanych powłok.



Rysunek 12. Obrazy SEM powłok metalicznych utworzonych z mieszaniny nanocząsteczek Ni@Ag w optymalnym stosunku wagowym (1.0:1.5:0.5): (A) po suszeniu w temperaturze 60°C przez 10 min i (B) po spiekanii w temperaturze 300°C przez 30 min [H7].

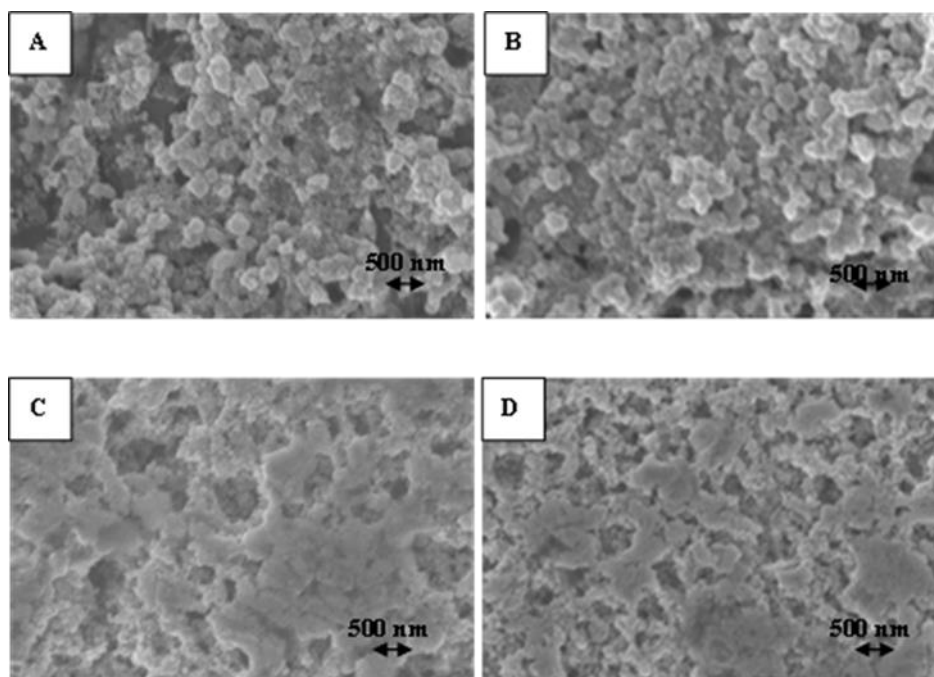
Celem kolejnego etapu moich badań [H6] było obniżenie temperatury spiekania procesu otrzymywania powłok na bazie nanocząstek Ni@Ag, przy jednoczesnym zachowaniu ich dobrych właściwości przewodzących. Jest to istotne w przypadku ich przyszłego zastosowania do wytwarzania elastycznej elektroniki. W związku z tym wybrałam nanocząstki srebra jako materiał domieszkujący powłoki na bazie nanocząsteczek Ni@Ag ze względu na ich dobre przewodnictwo oraz niższą temperaturę topnienia w porównaniu z nanocząstkami niklu. Ponadto, na podstawie wcześniej uzyskanych wyników [H5, H7], przewidywałam, iż Ag NPs

o mniejszych rozmiarach (ok. 30 nm) będą wypełniać wolne przestrzenie między większymi nanocząstkami Ni@Ag, poprawiając kompaktowość powłok a co za tym idzie ich właściwości przewodzące. W tym kontekście, badałam zależność właściwości przewodzących takich hybrydowych warstw od stężenia Ag NPs oraz temperatury spiekania. Zauważyłam, iż dodatek nanocząstek Ag wpływa na wzmocnienie właściwości przewodzących tego typu powłok w całym zakresie stosowanych temperatur spiekania, co przedstawiono na rysunku 13. Największy efekt dopowania Ag NPs zaobserwowano w niskiej temperaturze spiekania (130–200°C). W przypadku powłok składających się wyłącznie z nanocząstek nikiel@srebro ich przewodnictwo było bardzo niskie (rezystywność powyżej 1,5 kΩ·cm) po procesie spiekania w temperaturze 130–150°C. Obniżenie temperatury spiekania powłok na bazie Ni@Ag po dodaniu nanocząstek Ag, tak jak przewidywałam, może być skutkiem znacznie niższej temperatury topnienia srebra (930°C) w porównaniu z niklem (1455°C) bądź tworzenia bardziej „upakowanych” warstw. Analiza uzyskanych wyników i uwzględnienie dwóch kluczowych kryteriów (o których wspomniałam już wcześniej, a które są istotne dla zastosowania metalicznych past na szerszą skalę) takich jak: (1) wysoka przewodność otrzymanych ścieżek oraz (2) możliwość ich wytwarzania na elastycznych podłożach, pozwoliło mi wybrać dwa rodzaje nanokompozytowych powłok o optymalnych właściwościach do przyszłego ich zastosowania w przemyśle elektronicznym. Pierwszy rodzaj stanowią powłoki na bazie Ni@Ag NPs domieszkowane 1% Ag NPs i spiekane w niskiej temperaturze 150°C do wytwarzania materiałów przewodzących na podłożach wrażliwych na wysoką temperaturę. Natomiast drugi typ to powłoki o dobrych właściwościach przewodzących, które mogą obniżyć koszty wytwarzania tego rodzaju materiałów na dużą skalę w oparciu o pastę zawierającą niższe stężenie nanocząstek Ag (0.5%) spiekanych w temperaturze 200°C. Przewodnictwo tych powłok było porównywalne i odpowiadało 42% w stosunku do masowego niklu.



Rysunek 13. Zależność przewodnictwa powłok na bazie Ni@Ag NPs w zależności od temperatury spiekania oraz stężenia dopowanych Ag NPs (optymalny czas 30 min).

Analizowałam również właściwości morfologiczne powłok na bazie past zawierających Ni@Ag NPs domieszkowanych 0.5% lub 1% Ag NPs po procesie suszenia (60°C, 15 min) oraz po procesie spiekania w optymalnych warunkach. Obrazy SEM takich powłok zostały przedstawione na rysunku 14. Można zauważyć, iż po procesie suszenia (rys. 14A, B), w strukturze obu osadzonych metalicznych powłok, widoczne są wolne przestrzenie między nanocząstkami oraz trudno wyznaczyć punkty kontaktowe pomiędzy nimi. Natomiast, powłoki po procesie spiekania, zarówno te zawierające 0.5% (w temperaturze 200°C) jak i 1% (w temperaturze 150°C) Ag NPs są bardziej jednolite w porównaniu do tych po procesie suszenia. Poszczególne nanocząstki łączą się ze sobą i tworzą niemalże jednorodne struktury. Tworzenie się takich „stopionych” nanokompozytowych warstw powoduje przekształcenie nieprzewodzących metalicznych powłok (po procesie suszenia) w powłoki charakteryzujące się wysokim przewodnictwem.



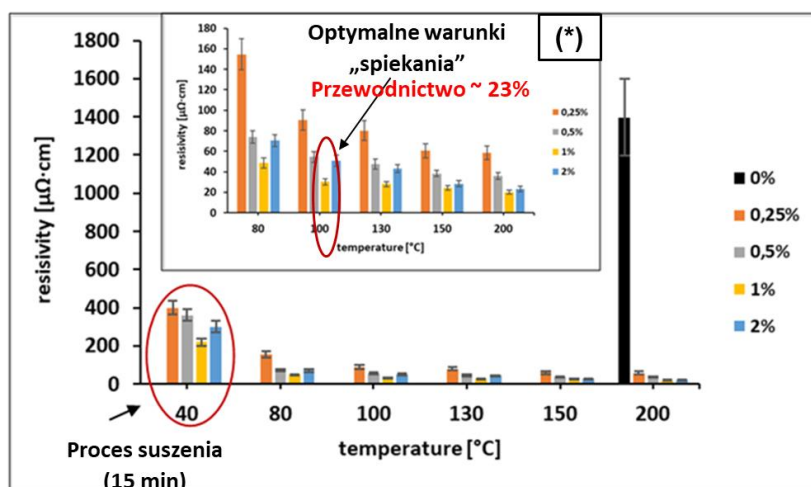
Rysunek 14. Obrazy SEM powłok na bazie Ni@Ag NPs po procesie suszenia: (A) dopowanych 0.5% Ag NPs, (B) dopowanych 1% Ag NPs (60°C, 10 min), po procesie spiekania (C) dopowanych 0.5% Ag NPs (200°C) (D) dopowanych 1% Ag NPs (150°C) [H6].

Podążając za światowym trendem produkcji elastycznych urządzeń elektronicznych jak i biorąc pod uwagę względy ekonomiczne procesu otrzymywania ścieżek i materiałów przewodzących, w swoich badaniach kontynuowałam poszukiwania metody spiekania, która

umożliwi otrzymanie powłok o dobrych właściwościach przewodzących przy jednoczesnym zachowaniu niskiej temperatury ich otrzymywania. W tym kontekście, zwróciłam uwagę na specyficzne właściwości kwasu szczawiowego (OA), który wykazuje zarówno właściwości antyoksydacyjne, redukujące jak i kompleksujące dla jonów metali, a także charakteryzuje się niską temperaturą rozkładu. Zatem, w celu uzyskania struktur przewodzących, opracowałam „mieszaną” metodę spiekania poprzez zastosowanie podejścia, opartego na spiekaniu chemicznym (przy użyciu OA) oraz procesie spiekania termicznego [H8]. W metodzie tej, w pierwszej kolejności osadzone powłoki na bazie tuszu utworzonego z nanocząstek Ni@Ag o średniej wielkości 220 nm zostały poddane działaniu kwasu szczawiowego jako chemicznego środka spiekającego a następnie powłoki te dodatkowo były wygrzewane w różnych zakresach temperatur. Zauważyłam, iż rezystancja powłok, które nie były zanurzane w roztworze OA, po spiekaniu w temperaturach poniżej 150°C była zbyt wysoka do detekcji. Po ich spiekaniu w wyższej temperaturze (200°C) rezystywność była wciąż bardzo wysoka (czarny słupek, rys. 15). Zaobserwowałam również, iż opór właściwy powłok poddanych działaniu OA w całym zakresie stężeń (0.25-2% wag.) i spiekanych w najniższej temperaturze (80°C) był znacząco niższy w porównaniu z wartością uzyskaną dla powłok nie traktowanych tym związkiem i spiekanych w temperaturze 200°C. Na podstawie uzyskanych wyników, jako optymalne stężenie kwasu szczawiowego zostało wybrane stężenie 1%, dla którego w całym zakresie stosowanych temperatur spiekania uzyskano najniższe wartości rezystancji. Ponadto, można zauważyć, iż zastosowanie kwasu szczawiowego umożliwiło obniżenie temperatury spiekania do 100°C, co stanowi dopuszczalną temperaturę przy spiekaniu powłok metalicznych na podłożach elastycznych, takich jak polimery, papier czy tekstylia.

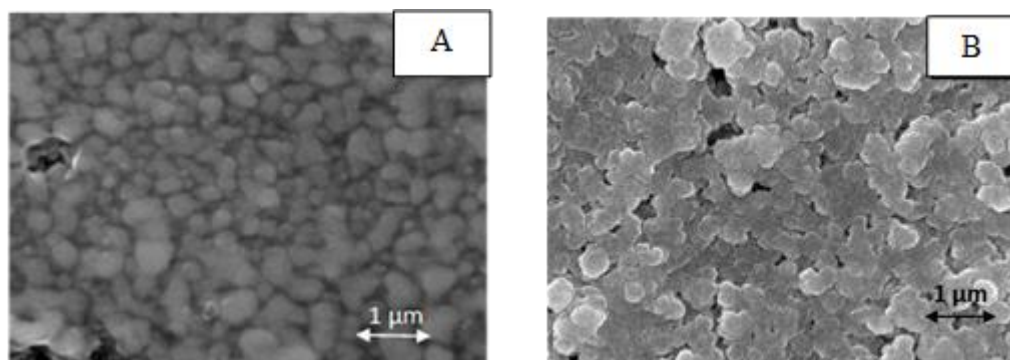
Mechanizm działania OA nie jest jednoznaczny i trywialny, dlatego należy rozważyć kilka możliwości. Kwas szczawiowy to najprostszy kwas dikarboksylowy, który wykazuje właściwości przeciwutleniające, redukujące i kompleksujące [31-35]. Posiada on również zdolność rozpuszczania tlenku niklu, który może tworzyć się na powierzchni nanocząstek. Zatem, mechanizm jego działania może polegać na przeniesieniu tlenku niklu na dwa różne rozpuszczalne kompleksy powierzchniowe z tym kwasem i ich rozpuszczeniu do jonów niklu. Następnie jony te w procesie spiekania termicznego mogą przekształcić się w metaliczny nikiel, co skutkuje poprawą przewodnictwa otrzymywanych powłok. Inne wyjaśnienie mechanizmu działania kwasu szczawiowego można powiązać z jego właściwościami redoks. Może on redukować tlenek niklu. Pyzatym, Kanzaki i in. [34] przygotowali powłoki utworzone z tuszu na bazie Cu NPs zawierającego 1% OA, o oporności właściwej $5,5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ po spiekaniu

termicznym (150°C). Wyjaśniono tam mechanizm działania OA na proces spiekania powłok jako efekt jego ochronnej roli dla nanocząstek Cu przed procesem utleniania.



Rysunek 15. Zależność rezystywności powłok na bazie Ni@Ag NPs od stężenia OA (0–2%) po suszeniu (40°C, 15 min) i spiekaniu (80–200°C, czas ogrzewania 30 min). Wykres (*) przedstawia dane w zakresie rezystywności 0–180 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [H8].

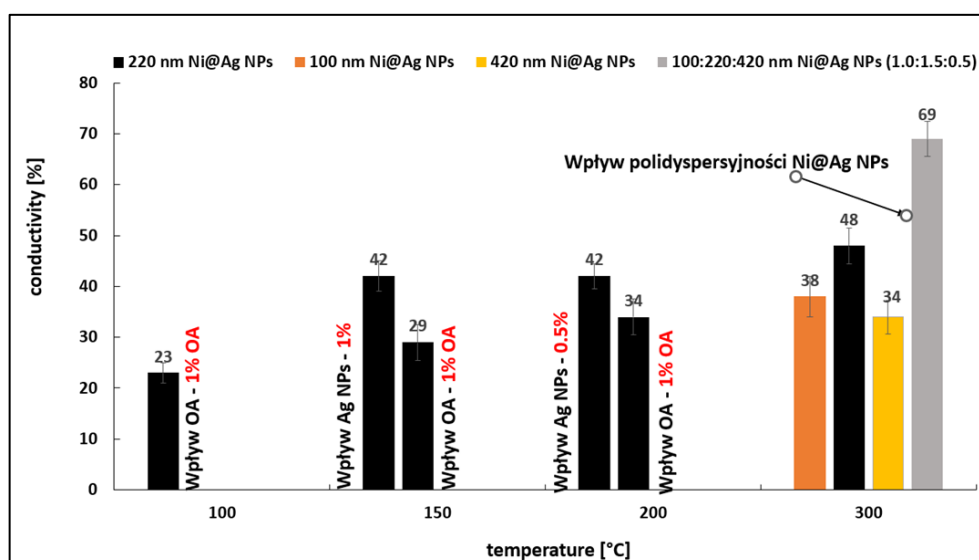
Porównałam również właściwości morfologiczne oraz topograficzne powłok na bazie nanocząstek Ni@Ag po procesie spiekania w 100°C przez 30 min (rysunek 16A) oraz po spiekaniu za pomocą podejścia „mieszanego” (poprzez traktowanie powłok OA a następnie ich spiekaniu w optymalnych warunkach: 100°C, 30 min). Jak widać na przedstawionych obrazach (rysunek 16), nanocząstki w powłoce poddanej działaniu najpierw 1% OA a następnie wygrzewaniu w temperaturze 100°C (rysunek 16B) są znacznie mocniej ze sobą połączone lub nawet „zespawane” w porównaniu do tych w powłoce nietraktowanej kwasem szczawiowym (Rysunek 16A). Przewiduję, iż spowodowało to zauważalny spadek rezystywności powłok zanurzonych w roztworze OA.



Rysunek 16. Przykładowe obrazy SEM powłok na bazie Ni@Ag NPs: (A) po procesie spiekania (100°C, 30 min); po procesie spiekania (B) chemicznego+termicznego (1%OA, 100°C, 30 min) [H8].

Zestawienie najbardziej obiecujących wyników dotyczących właściwości przewodzących powłok na bazie nanocząstek Ni@Ag odnośnie ich przyszłego zastosowania do produkcji

drukowanej elektroniki przedstawiono na rysunku 17. W kontekście procesu wytwarzania materiałów przewodzących na podłożach, które są odporne na wysoką temperaturę, najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla powłok opartych na mieszaninie nanocząstek core@shell o różnych średnich rozmiarach (szary słupek) po procesie spiekania w temperaturze 300°C. Uzyskana wartość przewodnictwa wynosiła około 70% w porównaniu do przewodnictwa dla masowego niklu. Natomiast, powłoki dopowane 1% stężeniem nanocząstek srebra po spiekaniu w niskiej temperaturze (150°C) mogą mieć duży potencjał do wytwarzania elastycznej elektroniki. W procesie tym ze względu na zastosowanie podłoży wrażliwych na wysoką temperaturę musi być ona możliwie najniższa. Ponadto, biorąc pod uwagę ekonomiczny aspekt procesu wytwarzania materiałów przewodzących oraz ich zastosowanie w produkcji elastycznych wyświetlaczy, w którym ich cena powinna być możliwie najniższa a przewodnictwo możliwie wysokie, obiecujące wartości przewodnictwa uzyskano dla powłok traktowanych kwasem szczawiowym (1%) i spiekanych w niskiej temperaturze 150 lub 100°C.



Rysunek 17. Porównanie przewodnictwa (w porównaniu do masowego niklu) powłok na bazie nanocząstek Ni@Ag w zależności od podejścia do procesu spiekania (w optymalnych warunkach, 30 min).

4.3.5. Wnioski

Podsumowując, uważam, że moje badania wnoszą nową wiedzę dotyczącą optymalizacji procesu syntezy nanocząstek bimetalicznych typu core@shell oraz efektywnego procesu wytwarzania materiałów przewodzących na ich bazie. Opracowany przeze mnie proces syntezy nanocząstek o odpowiednich właściwościach (rozmiar, stabilność przed agregacją i utlenianiem) jest obiecujący w kontekście ich wykorzystania do wytwarzania nowoczesnej drukowanej elektroniki. Jednym z najbardziej interesujących zastosowań jest produkcja

przewodzących ścieżek i urządzeń na elastycznych podłożach, w których wymagana jest niska temperatura spiekania ze względu na wykorzystanie substratów wrażliwych na ciepło.

Wierzę, że uzyskane wyniki przyczynią się do znaczącego postępu oraz rozwoju w dziedzinie nanotechnologii poprzez opracowanie nowej metodologii wytwarzania drukowanych materiałów przewodzących oraz zwiększenie dostępności różnych narzędzi do klasyfikacji i manipulacji nanocząstkami. W związku z tym, iż w moich badaniach do procesu wytwarzania powłok przewodzących wykorzystano niewymagające dużych nakładów finansowych pasty na bazie metalicznych nanocząstek core@shell, uzyskane wyniki mogą mieć również kluczowe znaczenie z ekonomicznego i przemysłowego punktu widzenia. Mogą obniżyć koszty procesu produkcji układów elektronicznych. Ponadto, przeprowadzone badania nad optymalizacją właściwości tuszów/past a także warunków procesu ich drukowania lub osadzania pozwolą na uzyskanie drukowanych ścieżek o wysokiej jakości i przewodnictwie. Przyczyni się to do rozwoju procesu wytwarzania drukowanych urządzeń elektronicznych, gdyż wciąż oczekuje się znacznego udoskonalenia dotychczas wykorzystywanych technologii. Poza tym, obecnie większość elastycznych urządzeń elektronicznych zawiera złącza, które można bezpośrednio wydrukować. Dlatego uzyskane wyniki pomogą rozszerzyć możliwości zastosowania metalicznych tuszów do procesu wytwarzania tego typu urządzeń. Uważa się, że rozwój technologii wytwarzania takich elastycznych, zginanych, składanych, zwijanych i rozciągliwych urządzeń będzie miał wpływ na poprawę jakości wielu obszarów ludzkiej działalności. Tym samym uzyskane wyniki, przyczynią się do stworzenia nowych możliwości wytwarzania tanich i efektywnie działających układów i urządzeń elektronicznych.

Literatura:

- [1] Kamysny, A.; Magdassi, S. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics. *Chem. Rev.* 2019, 48, 1712-1740.
- [2] Kamysny, A.; Magdassi, S. Metallic nanoinks for inkjet printing of conductive 2D and 3D structures. In *Nanomaterials for 2D and 3D Printing*; Kamysny, A., Magdassi, S., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2017, 119–160.
- [3] Pajor-Świerzy, A.; Szczepanowicz, K.; Kamysny, A.; Magdassi, S. Metallic core-shell nanoparticles for conductive coatings and printing. *Advances in Colloid and Interface Science* 299, 2022, 102578.
- [4] Kokura, S.; Handa, O.; Takagi, T.; Ishikawa, T.; Naito, Y.; Yoshikawa, T. Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics, *Nanomedicine: NBM* 6, 2010 570-574.
- [5] Zhang, F.; Wu, X.; Chen, Y.; Lin, H. Application of Silver Nanoparticles to Cotton Fabric as an Antibacterial Textile Finish, *Fibers and Polymers* 4 (10), 2009, 496-501.
- [6] Kamysny, A.; Magdassi, S. Aqueous dispersions of metallic nanoparticles. Preparation, stabilization, and application, in *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects* (ed V. Starov), CRC Press, Boca Raton-London-New York, 2010, pp. 747-778.
- [7] Dupont, J.; Fonseca, G.S.; Umpierre, A.P.; Fichtner, F.P.; Teixeira, S.R. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (16), 2002, 4228-4229.
- [8] Jung, I.; Jo, Y.H.; Kim, I.; Lee, H.M. A simple process for synthesis of Ag nanoparticles and sintering of conductive ink for use in printed electronics, *J. Electron. Matter.* 41 (1), 2012, 115-121.

- [9] Pajor-Świerzy, A.; Farraj, Y.; Kamyszhny, A.; Magdassi, S. Air stable copper-silver core-shell submicron particles: synthesis and conductive ink formulation, *Colloids and Surf. A* 521, 2017, 272–80.
- [10] Chen, L.; Zhang, D.; Chen, J.; Zhou, H.; Wan, H. The use of CTAB to control the size of copper nanoparticles and the concentration of alkylthiols on their surfaces, *Mater. Sci. Eng. A*, 415 (1-2), 2006, 156-161.
- [11] Abbel, R.; Meinders, E.R. Printing technologies for nanomaterials. In: Kamyszhny A, Magdassi S, editors. *Nanomaterials for 2D and 3D printing*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2017, 1–26.
- [12] Sharma, A.; Hickman, J.; Gazit, N.; Rabkin, E.; Mishin, Y. Nickel nanoparticles set a new record of strength. *Nature Communications* 9, 2018, 4102.
- [13] Jaji, N.-D.; Lee, H.L.; Hussin, M.H.; Akil, H.M.; Zakaria, M.R.; Othman, M.B.H. Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews* 9, 2020, 1456–1480.
- [14] Chen, D.-H.; Hsieh, Ch.-H. Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions. *J. Mater. Chem.* 12, 2002, 2412–2415.
- [15] Heilmann, M.; Kulla, H.; Prinz, C.; Bienert, R.; Reinholz, U.; Buzanich, A.G. Emmerling, F. Advances in nickel nanoparticle synthesis via oleylamine route. *Nanomaterials* 10, 2020, 713.
- [16] Li, D.; Li, D.-W.; Li, Y.; Fossey, J.S.; Long, Y.-T. Cyclic electroplating and stripping of silver on Au@SiO₂ core/shell nanoparticles for sensitive and recyclable substrate of surface enhanced Raman scattering. *J. Mater. Chem.*, 20, 2010, 3688–3693.
- [17] Grouchko, M.; Kamyszhny, A.; Magdassi, S.; Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing. *J. Mater. Chem.*, 19, 2009, 3057-3062.
- [18] Wang, B.; Ji, Z.; Zimone, F.T.; Janowski, G.M.; Rigsbee, J.M. A technique for sputter coating of ceramic reinforcement particles. *Surface and Coatings Technology*, 91, 1997, 64-68.
- [19] Yu, X.; Li, J.; Shi, T.; Cheng, C.; Liao, G.; Fan, J. et al. A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. *J. Alloys. Compd.* 724, 2017, 365–72.
- [20] Lee, C.; Kim, N.R.; Koo, J.; Lee, Y.J.; Lee, H.M. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics. *Nanotechnol.* 26, 2015, 455601.
- [21] Peng, Y.; Yang, C.; Chen, K.; Popuri, S.R.; Lee, C-H; Tang, B-S. Study on synthesis of ultrafine Cu-Ag core-shell powders with high electrical conductivity. *Appl Surf Sci* 263, 2012, 38–44.
- [22] Nir, M.M.; Zamir, D; Haymov, I; Ben-Asher, L.; Cohen, O.; Faulkner, B.; De La Vega, F. Electrically conductive inks for inkjet printing. *Chemistry of inkjet inks*; Magdassi, S. New Jersey, London, Singapore: World Scientific; 2021. p. 225–54.
- [23] Pajor-Świerzy, A.; Szendera, F.; Pawłowski, R.; Szczepanowicz, K. Nanocomposite inks based on nickel-silver core-shell and silver nanoparticles for fabrication conductive coatings at low-temperature sintering. *Coll Interfaces* 5, 2021, 15.
- [24] Pajor-Świerzy, A.; Pawłowski, R.; Warszynski, P.; Szczepanowicz, K. The conductive properties of ink coating based on Ni-Ag core-shell nanoparticles with the bimodal size distribution. *J Mater Sci Mater Electron* 2020, 31, 12991–9.
- [25] Tan, S.; Zu, X.; Yi, G.; Liu, X. Synthesis of highly environmental stable copper-silver core-shell nanoparticles for direct writing flexible electronics. *J Mater Sci Mater Electron* 28, 2017, 15899–906.
- [26] Lee, C.; Kim, N.R.; Koo, J.; Lee, Y.J.; Lee, H.M. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics. *Nanotechnol.* 26, 2015, 455601.
- [27] Yim, S.J.; Lee, J.Y.; Yu, J-W. Intense pulsed light sintered core-shell nanoparticles for organic photovoltaic devices. *Macromol. Res.* 27, 2019, 1167–72.
- [28] Kamyszhny, A.; Steinke, J.; Magdassi S. Metal-based inkjet inks for printed electronics, *Open Appl. Phys. J.* 4, 2011, 19-36.
- [29] Buffat, P.; Borel, J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A* 13 (6), 1976, 2287-2298.
- [30] Fang, Z.Z. *Sintering of Advanced Materials: Fundamentals and Processes*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2010, 483-500.
- [31] Zhang, W.; Sun, A.; Zhao, X.; Pan, X.; Han, Y.; Suo, N.; Yu, L.; Zuo, Z. Structural and magnetic properties of Ni_{0.5}Cu_{0.5}Co ferrites prepared from sol-gel auto combustion method with different complexing agents. *Journal of Alloys and Compounds* 816, 2020, 152501.
- [32] Bayri, B.; Rosset, R.; Desbarres, J.; Jardy, A.; Noel, D.; Kerrec, O.; Lantes, B. Complexing properties of the main organic acids used in decontamination solutions for nuclear power plants and reactions involved in their degradation or elimination. *Nuclear Engineering and Design* 160, 1996, 159–170.
- [33] Penuela, J.; Martinez, J.D.; Araujo, M.L.; Brito, F.; Lubes, G.; Rodriguez, M.; Lubes, V. Speciation of the nickel(II) complexes with oxalic and malonic acids studied in 1.0 mol·dm⁻³ NaCl at 25°C. *Journal of Coordination Chemistry* 64, 2011, 2698–2705.
- [34] Kanzaki, M.; Kawaguchi, Y.; Kawasaki, H. Fabrication of conductive copper films on flexible polymer substrates by low-temperature sintering of composite Cu ink in air, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 2017, 20852–20858.

[35] Mou, Y.; Peng, Y.; Zhang, Y.; Cheng, H.; Chen, M. Cu-Cu bonding enhancement at low temperature by using carboxylic acid surface-modified Cu nanoparticles. *Materials Letters* 227, 2018, 179-183.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Moja aktywność naukowa realizowana poza jednostką macierzystą, w szczególności zagraniczna, to przede wszystkim staż podoktorski na Uniwersytecie Hebrajskim (Casali Center for Applied Chemistry) w Izraelu (01.2015 - 01.2017), który był dla mnie ważny ze względu na zdobycie nowego doświadczenia i wiedzy na temat procesu syntezy nanocząstek bimetalicznych core@shell oraz ich wykorzystania do otrzymywania przewodzących materiałów. Uzyskane w trakcie tego stażu wyniki zostały opublikowane w dwóch artykułach, które wchodzi w skład publikacji stanowiących moje osiągnięcie naukowe **[H1-H2]**. Poza tym po odbyciu stażu podoktorskiego nadal kontynuuję współpracę z moimi byłymi promotorami, prof. Shlomo Magdassi i dr. Alexandrem Kamyshnym z Uniwersytetu Hebrajskiego poprzez np. partnerstwo podczas realizacji projektu badawczego Homing (Fundacja na rzecz Nauki Polskiej), w którym byłam kierownikiem. W czasie realizacji tego projektu spędziłam również tydzień w laboratorium prof. Magdassi, korzystając z drukarki atramentowej do wytwarzania ścieżek przewodzących. Wymiernym wskaźnikiem tej współpracy międzynarodowej są trzy publikacje (dwie z nich wchodzi w skład mojego dorobku naukowego: **H7, H8**).

Moja działalność naukowa obejmowała także kilka staży zagranicznych w renomowanych ośrodkach naukowych:

08.2015 – Universidad Complutense de Madrid, Hiszpania (jeden miesiąc)

03.2016 – Technische Universität Darmstadt, Niemcy (jeden miesiąc)

05.2019 – International Iberian Nanotechnology Laboratory, Portugalia (7 dni)

Ponadto obecnie realizuję projekt badawczy (Sonata, NCN) we współpracy z International Iberian Nanotechnology Laboratory z Portugalii, co podkreśla funkcjonalną i dobrze prosperującą współpracę międzynarodową.

Warto również wspomnieć, że już podczas doktoratu wykazywałam się aktywnością międzynarodową. Poza licznymi konferencjami zagranicznymi (szczegółowa lista w załączniku nr 4) odbyłam także szkolenie z dziedziny fizykochemii powierzchni Cost D-43 School Surfaces: Interaction Forces and Engineering w Holandii.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Do moich działań popularyzujących naukę zalicza się aktywny udział w Festiwalach Nauki w Krakowie w czasie studiów doktoranckich w latach 2009-2014 a także w Dniach Otwartych Instytutu Katalizy i Chemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w latach 2009-2014 i 2017-2019.

Ponadto wygłosiłam dwa, godzinne wykłady szkoleniowe podczas międzynarodowych warsztatów studenckich:

20-24.02.2017 – CoWet Winter School; pt. **“Synthesis and stabilization of metal nanoparticles for conductive inks”** Saloniki, Grecja,

20-24.06.2022 - NanoPaint Summer School; pt. **“Metallic and Hybrid Metal-Metal Core-Shell Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, and Application in Printed Electronics”** Darmstadt, Niemcy.

Poza tym, sprawowałam opiekę promotorską nad pracami licencjackimi i magisterskimi:

- **2018** – Dorota Gawęł, tytuł pracy magisterskiej: **„Rozwinięcie metodologii syntezy i stabilizacji nanocząstek metali w celu otrzymywania materiałów przewodzących”**
- **2018** – Roman Zawada, tytuł pracy licencjackiej: **„Optymalizacja metod syntezy nanocząstek metalicznych jako komponentów przewodzących materiałów”**
- **2019** – Dawida Staśko, tytuł pracy magisterskiej: **„Rozwinięcie metodologii syntezy i stabilizacji nanocząstek metali w celu otrzymywania materiałów przewodzących”**
- **2021** – Aleksandra Kucharska, tytuł pracy inżynierskiej: **„Optymalizacja metod syntezy nanocząstek metalicznych jako komponentów przewodzących materiałów”**
- **2023** – Mikołaj Polak, tytuł pracy inżynierskiej: **„Badanie właściwości tuszów na bazie nanocząstek metali do procesu wytwarzania przewodzących materiałów”**

Ponadto, obecnie jestem promotorem dwóch prac magisterskich. Obrona jednej z nich, pani inż. Katarzyny Kozak, planowana jest na 29 września 2023. Tytuł pracy mgr: **„Optymalizacja procesu syntezy nanocząstek metali w celu wytwarzania ścieżek przewodzących”**.

Od października badania do pracy magisterskiej pod moją opieką promotorską rozpoczyna pan inż. Mikołaj Polak, który będzie kontynuował badania rozpoczęte w trakcie jego pracy inżynierskiej. Tytuł Jego pracy mgr to „**Materiały przewodzące na bazie nanocząstek metali do zastosowania w przemyśle elektronicznym**”. Sprawuję również opiekę nad doktorantem (panem mgr Mikołajem Zalewskim), który wykonuje badania do pracy doktorskiej w ramach projektu NanoPaint.

Umiejętności dydaktyczne mogłam również wykorzystać w trakcie sprawowania opieki nad stażystami, którzy wykonywali badania dotyczące tematu habilitacji, w trakcie trwania praktyk studenckich lub byli zatrudnieni do realizacji badań odnoszących się do tematyki mojego projektu Sonata.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Poza powyżej wymienionymi osiągnięciami wchodzącymi do cyklu habilitacyjnego, brałam również aktywny udział w wykonywaniu doświadczeń i interpretacji uzyskanych wyników, czego efektem jest współautorstwo w kilku publikacjach z zakresu syntezy nanocząstek metalicznych:

- E. Drzymała✉, G. Gruzeł, **A. Pajor-Świerzy**, J. Depciuch, R. Socha, A. Kowal, P. Warszzyński, M. Parlinska-Wojtan, “Design and assembly of ternary Pt/Re/SnO₂ NPs by controlling the zeta potential of individual Pt, Re, and SnO₂ NPs”, J Nanopart Res (2018) 20, 144.
- R. Pawłowski✉, K. Kielbasinski, P. Sobik, B. Pawłowski, H. Wita, R. Konefał, M. Auguścik, **A. Pajor-Świerzy**, J. Szałapak, J. Krzemiński, M. Jakubowska, “Obtaining of silver nanopowders by the thermal decomposition of fatty silver salts with various chain length”, Materials Research Express (2019) 6 (6) , 065046.
- B. Klebowski✉, M. Stec✉, J. Depciuch✉, A. Gałuszka✉, **A. Pajor-Swierzy**✉, J. Baran✉, M. Parlinska-Wojtan✉, "Gold-Decorated Platinum and Palladium Nanoparticles as Modern Nanocomplexes to Improve the Effectiveness of Simulated Anticancer Proton Therapy", Pharmaceutics (2021) 13, 1726.
- G. Gruzeł✉, K. Szmuc, E. Drzymała, P. Piekarz, **A. Pajor-Świerzy**, A. Budziak, E. Pastor, "Thin Layer vs. Nanoparticles: Effect of SnO₂ Addition to PtRhNi Nanoframes for

Ethanol Oxidation Reaction", International Journal of Hydrogen Energy (2022) 47(33), 14823-14835.

- B. Klebowski✉, M. Stec, J. Depciuch, A. Panek, D. Krzempek, W. Komenda, A. Gałuszka-Bulaga, **A. Pajor-Świerzy**, J. Baran, M. Parlinska-Wojtan, "Improving the Effect of Cancer Cells Irradiation with X-rays and High-Energy Protons Using Bimetallic Palladium-Platinum Nanoparticles with Various Nanostructures", Cancers (2022) 14, 5899.

Ponadto, jestem zarówno głównym jak i korespondencyjnym autorem przeglądowej publikacji w renomowanym czasopiśmie Advances in Colloid and Interface Science (**A. Pajor-Świerzy**✉, K. Szczepanowicz, A. Kamyshny, S. Magdassi✉, "**Metallic Core-Shell Nanoparticles for Conductive Coatings and Printing**", 2022, 299, 102578). Przegląd literaturowy do tego artykułu umożliwił mi usystematyzowanie wiedzy odnośnie otrzymywania materiałów przewodzących na bazie nanocząstek metalicznych o strukturze core@shell oraz stał się dla mnie inspiracją do rozwinięcia metod ich otrzymywania.

Dwie dodatkowe publikacje, w tematyce osiągnięcia habilitacyjnego, są obecnie na etapie recenzji:

- **A. Pajor-Świerzy**✉, L. Szyk-Warszyńska, D. Duraczyńska, K. Szczepanowicz „**UV-Vis sintered conductive coatings based on Ni-Ag core-shell nanoparticles for flexible electronics application**”, Materials Today (wysłana 13 września 2023)
- **A. Pajor-Świerzy**✉, K. Kozak, D. Duraczyńska, A. Wiertel-Pochopień, J. Zawala, K. Szczepanowicz "**The effect of the thickness of the silver shell in nickel@silver (core@shell) nanoparticles on the fabrication and the conductivity of the ink-based coatings**", Nanotechnology, Science and Applications (wysłana 13 sierpnia 2023).

W wyżej wymienionych artykułach również pełnię funkcję zarówno głównego jak i korespondencyjnego autora.

Poza tematyką związaną z cyklem habilitacyjnym interesuję się również fizykochemią układów koloidalnych na bazie nanocząstek metali. W tym kontekście, prowadzę badania dotyczące

wpływu różnych czynników zwilżających na właściwości fizykochemiczne (napiecie powierzchniowe, kąty zwilżania) tuszów lub past na bazie nanocząstek nikiel@srebro o strukturze core@shell. Badania te mogą przyczynić się do optymalizacji właściwości (zwilżalność oraz adhezja do podłoża, właściwości mechaniczne oraz przewodzące) przewodzących ścieżek zawierających nanocząstki metali, co ma istotne znaczenie odnośnie ich wykorzystania m.in. w elektronice drukowanej. Wymiernym efektem tych badań są uzyskane wyniki, będące podstawą pracy inżynierskiej (pt. „Badanie właściwości tuszów na bazie nanocząstek metali do procesu wytwarzania przewodzących materiałów”) pana Mikołaja Polak, studenta Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie oraz wystąpień konferencyjnych, których wykaz zamieściłam w załączniku numer 4 dokumentacji wymaganej do rozpoczęcia postępowania habilitacyjnego. Ponadto, oprócz procesu otrzymywania tuszów na bazie nanocząstek metali interesuję się również metodami wytwarzania tego typu materiałów na bazie nanodrutów o strukturze core@shell. W związku z tym biorę udział w realizacji badań będących tematem europejskiego projektu NanoPaint (tytuł projektu: „Development of conductive inks and of conductive printed patterns on its basis”). W ramach tych badań sprawuję również opiekę nad doktorantem. W obszarze moich zainteresowań naukowo-badawczych znajduje się również zastosowanie nanocząstek metali o strukturze core@shell do otrzymywania sensorów elektrochemicznych. Na tej podstawie, aplikowałam o projekt Sonata BIS-10 (tytuł projektu: „*Udoskonalenie elektrochemicznej metody detekcji glukozy poprzez zastosowanie kompozytowych filmów zawierających nanocząstki metali*”) z wynikiem zakwalifikowania do II etapu (rozmowy kwalifikacyjnej).

Ponadto, biorąc pod uwagę swoją aktywność odnośnie aplikowania o projekty badawcze oraz rozwojowe. Oprócz zrealizowanych bądź wciąż kontynuowanych projektów, w których pełniłam funkcję kierownika, dwukrotnie aplikowałam o projekt Lider (edycja XI oraz XII, tytuł projektu: „*Materiały kompozytowe na bazie nanocząstek metalicznych do zastosowania w przemyśle elektroenergetycznym*”) Narodowego Centrum Badań i Rozwoju z rezultatem zakwalifikowania do drugiego etapu, rozmowy kwalifikacyjnej.

Moje przyszłe plany naukowe związane są z kontynuacją i rozwijaniem tematyki badań przedstawionej w habilitacji. Zamierzam skupić się na dalszych modyfikacjach procesu spiekania powłok na bazie nanocząstek core@shell w celu wzmocnienia ich właściwości przewodzących w niskich temperaturach wygrzewania odnośnie ich zastosowania w

przyszłości do otrzymywania ścieżek przewodzących na podłożach wrażliwych na wysoką temperaturę do „elastycznej” elektroniki.

Ponadto, wciąż zabiegam o pozyskanie doktorantów oraz magistrantów, co pozwoliłoby mi na rozwinięcie grupy specjalizującej się w realizowanych przeze mnie badaniach eksperymentalnych.

Otrzymane nagrody i wyróżnienia:

2022 – nagroda za najlepszą publikację z roku 2022 w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN (A. Pajor-Świerzy✉, K. Szczepanowicz, A. Kamyshny, S. Magdassi✉, “Metallic Core-Shell Nanoparticles for Conductive Coatings and Printing”, *Advances in Colloid and Interface Science* (2022) 299, 102578).

2012-2013 – stypendium naukowe (projakowskiowe) dla najlepszych doktorantów (Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, Krakow, Interdisciplinary PhD Studies „Advanced Materials for Modern Technologies and Future Energetics” co-organized with Faculty of Physics and Applied Computer Science AGH University of Science and Technology and Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences)



.....
(podpis wnioskodawcy)