Optička svojstva nanočestica CuO

Vukić, Ivna

Master's thesis / Diplomski 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:149:538639

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-10**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivna Vukić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PDIPLOMSKI STUDIJ

Ivna Vukić

OPTIČKA SVOJSTVA NANOČESTICA CuO

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv.prof.dr.sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Članovi povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Pred. dr. sc. Iva Movre Šapić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Zagreb, srpanj 2021.

Veliko hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću na stručnom znanju, pomoći te susretljivosti tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem asistentici mag. ing. cheming. Mariji Lukić, što me savjetima i velikom strpljivošću stručno usmjeravala i pomagala mi u izvođenju eksperimentalnih ispitivanja koja su bila važan dio izrade mojeg diplomskog rada.

Također bih se zahvalila v. pred. mr. sc. *Marinku Markiću na ustupljnenom prostoru za rad i pristup instrumentima te prof. dr. sc. Mariji Vuković Domanovac na ustupljenoj mikrovalnoj pećnici.*

Posebno hvala mojim roditeljima, obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj potpori tijekom cijelog školovanja.

SAŽETAK

Ovaj diplomski rad svojevrsni je nastavak završnog rada pod nazivom „Priprava i karakterizacija nanočestica CuO sintetiziranih u milireaktoru" u kojem je ispitan postupak dobivanja nanočestica bakrovog (II) oksida korištenjem milireaktora. Prednosti postupka sinteze u odnosu na klasične šaržne su brže dobivanje produkta pri sobnim uvjetima, bez ekstremnih tlakova i temperatura te kontinuirani način proizvodnje. U eksperimentalnom dijelu rada provedene su daljnje analize te su ispitana optička svojstva nanočestica. Nanočestice su karakterizirane kvalitativno UV/VIS metodom i FTIR-om. UV/VIS spektar dobivenih nanočestica pokazuje maksimume apsorpcija ispod 300 nm što karakterizira plavi pomak uslijed učinka kvantnog zatočenja, dok su na prikazanim FTIR spektrima vidljivi maksimumi frekvencija oko 600 cm^{-1} koji odgovaraju vibracijama istezanja Cu-O veze. Pri kratkim vremenima zadržavanja u milireaktoru (τ < 6 minuta) i tretiranjem uzorka mikrovalnim zračenjem različitog intenziteta, dobivene nanočestice su pokazale ravnomjernu raspodjelu veličina čestica koja po literaturi odgovara nanočesticama veličine 2,5 nm. Mjeren je pH otopina i doveden je u korelaciju sa stvaranjem koloida bakrovih oksida. Kod izmjerenog pH < 5,66 ne dolazi do promjene boje uzorka neovisno o snazi mikrovalnog zračenja.

Ključne riječi: bakrov(II) oksid, nanočestice, milireaktor, optička svojstva, mikrovalno zračenje

ABSTRACT

This diploma thesis is a continuation of the final paper entitled „Preparation and characterization of CuO nanoparticles synthesized in a milireactor” in which the process of obtaining copper (II) oxide nanoparticles using milireactor was examined. The advantages of the synthesis process compared to conventional batches are faster product production at room conditions, without extreme pressures and temperatures, and a continuous production method. In the experimental part of this paper, further analyzes were performed and the optical properties of nanoparticles were examined. Nanoparticles were characterized qualitatively by the UV/VIS method and FTIR. The UV/VIS spectrum of the obtained nanoparticles shows absorption maximum below 300 nm, which is characterized by a blue shift due to the quantum confinement effect, while the FTIR spectra show high frequencies around 600 cm^{-1} corresponding to vibrations of Cu-O bond. With short retention times in the millireactor (τ <6 minutes) and treatment of the sample with microwave radiation of different intensities, the obtained nanoparticles showed a uniform distribution of particle sizes corresponding to nanoparticles of 2.5 nm found in the literature. The pH of the solutions was measured and correlated with the formation of colloids of copper oxides. At the measured pH <5.66, there is no change in the color of the sample regardless of the strength of the microwave radiation.

Keywords: copper (II) oxide, nanoparticles, milireactor, optical properties, microwave radiation

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI UVOD 2
2.1. Nanotehnologija i nanočestice 2
2.2. CuO nanočestice 7
2.2.1. Veličina i oblik nanočestica 8
2.2.2. Optička svojstva nanočestica 9
2.2.3. Kvantno-mehanički efekti 12
2.3. Mikrovalna metoda 14
2.4. Aditivna proizvodnja i milireaktori 19
2.5. Metode karakterizacije 21
2.5.1. UV/VIS spektroskopija 22
2.5.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) . 25
2.6. Primjena CuO nanočestica 28
2.6.1. Biomedicinska primjena 28
3. EKSPERIMENTALNI DIO 30
3.1. Izrada milireaktora 30
3.2. Priprava otopina 31
3.3. Metoda priprave koloida u milireaktoru 34
3.4. Metode karakterizacije CuO nanočestica 35
3.5. Različiti reakcijski uvjeti sinteza provedenih u milireaktoru 36
3.5.1. Priprema koloida s NaOH 36
3.5.2. Priprema koloida s NaOH i ledenom octenom kiselinom 36
3.5.3. Priprema koloida s NaOH, lednom octenom kiselinom i kloroformom 36
3.5.4. Priprema koloida s DMSO 37
3.6. Mikrovalno zračenje uz različite uvjete 38
4. REZULTATI I RASPRAVA 39

4.1. Kvantnokemijski izračuni 41
4.2. Koloidi s NaOH 42
4.3. Koloidi s NaOH i ledenom octenom kiselinom 44
4.4. Koloidi s NaOH, lednom octenom kiselinom i kloroformom 46
4.5. Koloidi s DMSO 47
4.6. UV/VIS SPEKTRI 64
4.7. Učinak mikrovalnog zračenja 66
5. ZAKLJUČCI 67
6. LITERATURA 69
7. ŽIVOTOPIS 79

1. UVOD

Nanočestice sintetizirane kontinuiranim procesom u milireaktoru predstavljaju novi način proizvodnje koji je ujedno ekološki prihvatljiv te energetski učinkovit čemu teže nove tehnologije. Ovaj način proizvodnje nanočestica predstavlja alternativu skupim, dugotrajnim i opasnim metodama sinteze poput hidrotermalne sinteze, refluksne kondenzacije i elektronanšenja. Brojne prednosti provođenja reakcija u sustavima s malim dimenzijama kanala su kontinuirana proizvodnja, za razliku od klasične šaržne proizvodnje, uz manji utrošak kemikalija te brži način pronalaska optimalnih uvjeta sinteze. Za razliku od bolje poznatih i više primjenjivanih mikroreaktora koji nisu pogodni za nastajanje čvrstih faza zbog začepljenja kanala, u milireaktorima je mogućnost začepljenja kanala uslijed nastanka precipitata smanjena. Mikrovalno zračenje omogućuje ravnomjerno zagrijavanje uzorka i doprinosi bržem i učinkovitijem stvaranju željenih produkata. S ekonomskog aspekta korištenje mikrovalnog zračenja je isplativa metoda jer se štedi na energiji i vremenu sinteze.

Nanočestice posjeduju specifična svojstva koja ovise o veličini čestica i upravo zbog toga pronalaze primjene u brojnim industrijama. Za istaknuti su posebna optička svojstva do kojih dolazi zbog pobuđivanja površinskih plazmona u metalnim nanočesticama poput bakrovih oksida. Nanočestice bakrovih oksida imaju potencijalnu primjenu u raznim industrijama. Primjenjuju se u fotokatalizi, elektronici, dizajnu materijala, tribologiji te fotoćelijama. Upotrebljavaju se kao biosenzori, katalizatori, a sve više i u biomedicini, posebno u antimikrobnoj primjeni. Čestice na nanoskali imaju drugačija, tj. bolja ili potpuno nova optička, elektronska, magnetska, površinska i mehanička svojstva. Za biomedicinsku primjenu potrebno je da su čestice manje od 100 nm (optimalno 6 – 15 nm) da bi mogle proći kroz kapilare i da ne budu uklonjene od makrofaga te da su uniformne (čestice uske raspodjele veličine). U posljednje dvije godine zabilježen je porast broja publikacija u području sinteza nanočestica CuO. Pronalazak takvih publikacija u časopisima poput *Nature* stavlja naglasak na atraktivnost i primjenjivost nanočestica CuO, poput raznih biomedicinskih primjena.

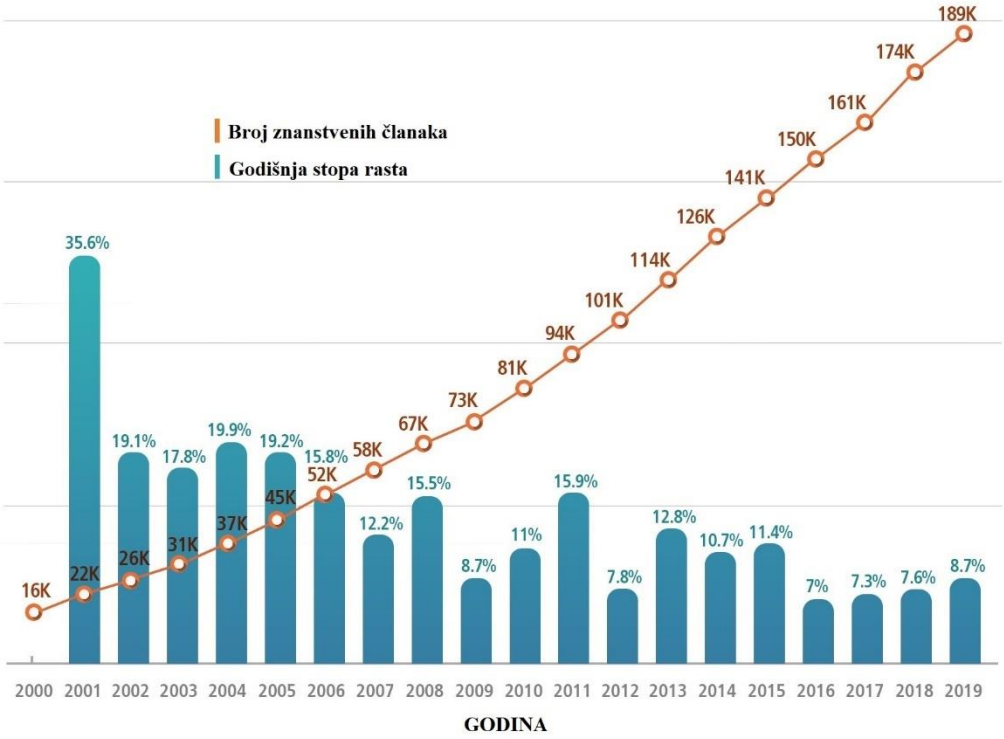
2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Nanotehnologija i nanočestice

Nanotehnologija se može definirati kao suvremena znanost koja uključuje inženjerstvo, projektiranje, sintezu i primjenu materijala i uređaja na nanometarskoj razini. Nanotehnologija sama po sebi nije jedna disciplina u nastajanju, već skup nekoliko tradicionalnih znanosti poput kemije, fizike, znanosti o materijalima, biologije i inženjerstva. [1] Početkom ere nanotehnologije smatra se slavni govor na sastanku Američkog fizičkog društva (engl. *American Physical Society*) u Caltechu pod nazivom „*There's Plenty of Room at the Bottom*" kojeg je 1959. godine održao fizičar Richard Feynman. Drexler nanotehnologiju 1981. godine definira kao proizvodnju materijala dimenzija između 0,1 i 100 nm ($1\ nm = 1 \times 10^{-9}\ m$). [2, 3]

Stručna skupina znanstvenika imenovana 1981. godine od strane Europske komisije nije se mogla složiti oko definicije nanotehnologije. Međutim, uspjeli su se dogovoriti oko radne definicije nanoznanosti i nanotehnologije kao „manipulacija, precizno postavljanje, mjerenje, modeliranje ili proizvodnja tvari razine ispod 100 nanometara". Ekponencijalni rast broja radova objavljenih s prefiksom 'nano-' u naslovu između 1992. i 2001. godine dokaz je brzog razvoja i istraživanja novog područja znanosti. [4] Slika 1. prikazuje rast broja znanstvenih članaka i sa prefiksom 'nano' u razdoblju između 2000. i 2019. godine, odnosno u zadnjih 20-ak godina. [5] Ekonomske procjene u pogledu napretka nanotehnologije još su upečatljivije. Deseci zemalja već imaju uspostavljene programe za razvoj nanotehnologije na nacionalnoj razini. [6, 7] Ipak, nanotehnologija je još uvijek u početnoj fazi razvoja u cijelom svijetu. Mnoge zemlje pokušavaju uspostaviti povoljan položaj tako da kada nanotehnološke primjene počnu imati značajan utjecaj na svjetsko gospodarstvo, države mogu u potpunosti iskoristiti prednost novih nanotehnoloških dostignuća. [8] Europa je dodijelila 4,865 milijardi eura za „Nanoznanosti, nanotehnologije, materijale i nove proizvodne tehnologije" u sklopu 7. okvirnog programa (engl. *Seventh Framework Programme,* FP7) za razdoblje od 2007. do 2013. godine. U Sjedinjenim Američkim Državama potpisan je posebni zakon o nanotehnologiji, kojim je izdvojeno 3,679 milijardi dolara sredstava za razdoblje od 2005. do 2008. godine. [9] Kina je nanotehnologiju prepoznala kao prioritetno područje za razvoj znanosti i tehnologije na nacionalnoj razini te je povećala ulaganja u istraživanje i razvoj na tom polju. Kina se posljedično pojavila kao jedna od ključnih zemalja u nanotehnologiji, s obzirom na drugi najveći broj objavljenih nanotehnoloških radova nakon Sjedinjenih

Američkih Država. [10, 11] Nanotehnologija nije u potpunosti bez rizika. Pokrenuta su brojna pitanja u vezi s potencijalnom toksičnošću nanočestica i novim problemom zbrinjavanja nanootpada. [12, 13] Unatoč tim rizicima, znanstvenici tvrde da će rani doprinosi nanotehnologije doći u elektronici, medicini i zdravstvu. [8]



Slika 1. Prikaz rastućeg broja znanstvenih članaka o nanotehnologiji u razdoblju između 2000. i 2019. godine. [5]

Nanočestice su izuzetno male čestice s najmanje jednom dimenzijom manjom od 100 nm. Tijekom protekla dva desetljeća provedena su opsežna istraživanja sinteze i uporabe nanočestica. Zbog svojih karakterističnih svojstava nanočestice imaju široku primjenu u mnogim gospodarskim i poljoprivrednim granama. [1] Biološka sinteza je ekološki prihvatljiv, isplativ i netoksičan pristup proizvodnji nanočestica. Farmaceutski važni spojevi biljaka i mikrobni ekstrakti koriste se za redukciju i stabilizaciju metalnih nanočestica. [14, 15]

Za metalne nanočestice, poput nanočestica srebra, zlata i platine pojavljuje se potreba za razvojem ekološki prihvatljivih postupaka sinteze nanočestica koji ne koriste otrovne kemikalije. [15, 16, 17] Sinteza nanočestica može se provesti pomoću različitih pristupa kao što su fizikalne, kemijske i biološke metode. [18] Biološke metode nude neizmjerne prednosti jer se mogu izvoditi pomoću različitih mikroorganizama, uključujući bakterije, gljivice, i enzime [19, 20] Na primjer, biljni dijelovi poput lišća, korijenja, stabljika, cvjetova, kora i

plodova te bakterijske stanice poput *Enterococcus faecium*, *Pediococcus pentosaceus* i *Lactobacillus* posreduju u redukciji i stabilizaciji metalnih iona. [21, 22] Biološka metoda sinteze zahtjeva manje vremena u usporedbi s fizikalnim i kemijskim metodama. Zelene sinteze nude dodatne prednosti kao što su laka dostupnost, netoksičnost, isplativost i jednostavno rukovanje. Kemijska metoda koristi reakcije poput fotokemijskih i elektrokemijskih tehnika kojima su potrebne visoke energije, tlak i temperatura. [23, 24, 25]

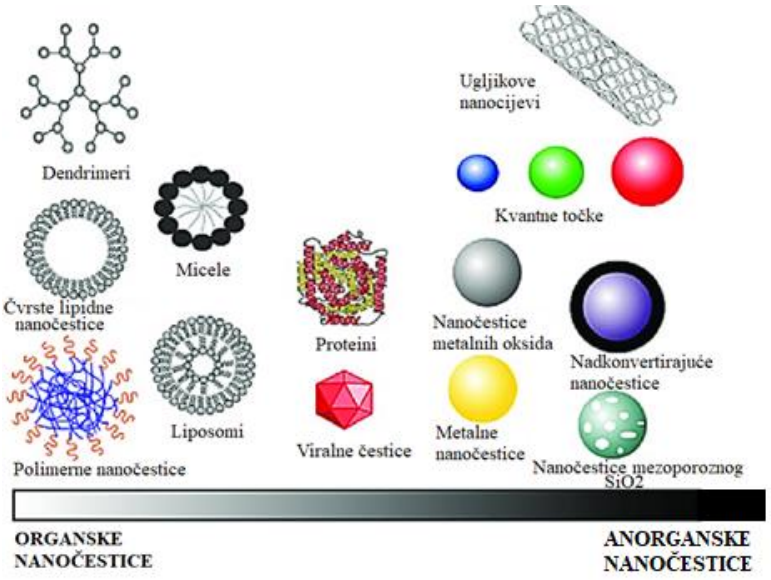
Nanočestice i uređaji na bazi nanočestica zanimljivi su u brojnim industrijskim primjenama zbog svojih jedinstvenih i često korisnih svojstava. Veliki omjer površine i volumena, zajedno s učincima veličine nanočestica (kvantni učinci), uvodi mnoge pojave ovisne o veličini, poput kemijskih, elektronskih, magnetskih i mehaničkih svojstava. Na primjer, talište nanočestica u usporedbi sa mikročesticama se smanjuje kada veličina dosegne nanometarsku razinu. [26] Veličina čestica igra presudnu ulogu u svojstvima nanočestica, pa je stoga dimenzioniranje čestica važan dio karakterizacije svojstava nanočestica.

Veličina čestica i raspodjela veličine nanočestica mogu se odrediti pomoću brojnih komercijalno dostupnih instrumenata. Instrumenti se mogu koristiti za analizu suhih prahova i prašaka raspršenih u suspenziji. Općenito, postoje dvije osnovne metode određivanja veličine čestica. Prva metoda uključuje mjerenje dimenzija nanočestice. Na primjer, mikroskopskim tehnikama mjere se mnogi dimenzionalni parametri pomoću slika nanočestica. Druga metoda koristi vezu između ponašanja čestice i njene veličine. To često podrazumijeva pretpostavku o ekvivalentnoj sfernoj veličini koja je razvijena korištenjem svojstva čestice ovisnog o veličini i povezujući to svojstvo s linearnom dimenzijom. [27] Ekvivalentni sferni promjeri su promjeri kuglica koje imaju jednaku ili ekvivalentnu duljinu, obujam itd. kao i same nepravilne čestice. Primjer ove metode je fotonska korelacijska spektroskopija (engl. *Photon-correlation Spectroscopy*, PCS) gdje je dinamička fluktuacija intenziteta raspršenog svjetla osnova za izračunavanje prosječne veličine čestica. [28] Nemoguće je raspravljati o veličini čestice bez razmatranja trodimenzionalnih karakteristika (oblika) same čestice. To je zato što se veličina čestice izražava bilo kroz linearne dimenzijske karakteristike izvedene iz njezina oblika ili kroz njezinu projiciranu površinu ili volumen. S druge strane, budući da čestice koje se proučavaju nisu u potpunosti iste veličine, potrebne su informacije o prosječnoj veličini čestica i raspodjeli veličina oko te prosječne vrijednosti. [29]

Mnoga fizička svojstva nanočestica razlikuju se od mikročestica što im daje široku paletu novih primjena. Nanočestice kapsulirane ili adsorbirane u matričnim materijalima korištene su

kao nosači za isporuku molekula lijeka. [30] Posebna optička svojstva zbog pobuđivanja površinskih plazmona u metalnim nanočesticama mogu se koristiti u biomedicini, tehnologijama zaštite energije i zaštite okoliša. [31] Neke od osnovnih funkcija nanočestica kao što je kataliza elektrokemijskih reakcija i pojačavanje prijenosa elektrona, čine ih vrlo korisnima u dizajniranju novih elektrokemijskih senzorskih sustava. [32] Kao takve, teme istraživanja mehaničkih svojstava nanočestica postaju sve bitnije posljednjih godina. Nanočestice pokazuju različita mehanička svojstva u odnosu na mikročestice i rasute materijale, pružajući učinkovitije mogućnosti površinske modifikacije mnogih uređaja u mehaničkoj čvrstoći ili za poboljšanje kvalitete nanoproizvodnje. Mehanička svojstva nanočestica mogu utjecati na tribološka svojstva maziva s nanočesticama [33], kao i ojačati kompozitne prevlake. [34] U podmazanom kontaktu, usporedba tvrdoće između nanočestica i kontaktne površine određuje hoće li se čestice deformirati ili uvući u površinu kada je kontaktni tlak dovoljno velik [35]. Ovake bi informacije mogle otkriti kako se čestice ponašaju u kontaktu. S druge strane, nanočestice se obično koriste kao abrazivi u nanopoliranju ultra glatkih površina kemijskim mehaničkim poliranjem (engl. *Chemical Mechanical Polishing,* CMP). Za uspješnu primjenu u takvim poljima obično je potrebno duboko razumijevanje osnova mehaničkih svojstava nanočestica, poput tvrdoće i modula elastičnosti, međufazne adhezije i trenja, kao i njihovih učinaka koji ovise o veličini. Kako bi se prikupilo više podataka, razvijene su različite metode ispitivanja, npr. nanoindentacija mikroskopijom atomske sile (engl. *Atomic force microscopy,* AFM) [36,37], kompresija in situ držačem sonde sile temeljena na promatranju transmisijskom elektronskom mikroskopijom (engl. *Transmission electron microscopy,* TEM). [38, 39]

Nanočestice imaju mnogo podjela s obzirom na njihovu veličinu, oblik i svojstva materijala. Neke klasifikacije razlikuju organske i anorganske nanočestice. Prva skupina uključuje dendrimere, liposome i polimerne nanočestice, dok potonja uključuje fulerene, kvantne točke i nanočestice zlata. Druge klasifikacije dijele nanočestice prema materijalnoj osnovi na ugljikove, keramičke, poluvodičke ili polimerne. Uz to, nanočestice se mogu klasificirati kao tvrde (npr. nanočestice titanovog dioksida, silicijevog dioksida i dr.) ili kao mekane (npr. liposomi i nanodropleti). Način na koji se nanočestice klasificiraju obično ovisi o njihovoj primjeni. [40] Slika 2. prikazuje podjelu nanočestica na organske i anorganske nanočestice. [41]



Slika 2. Prikaz podjele nanočestica na organske i anorganske nanočestice. [41]

Tri su glavna fizikalna svojstva nanočestica, a sva su međusobno povezane: (1) Vrlo su pokretne u slobodnom stanju (npr. u nedostatku nekog drugog dodatnog utjecaja, nanosfera silicijevog dioksida promjera 10 nm sedimentira pod gravitacijom od 0,01 mm / dan u vodi); (2) imaju velike specifične površine i (3) mogu pokazivati ono što je poznato kao kvantni učinci. Dakle, nanočestice imaju širok raspon sastava, ovisno o upotrebi proizvoda. [40]

2.2. CuO nanočestice

Bakar je jeftina alternativa plemenitim metalima sa širokim spektrom potencijalnih primjena u nanoznanosti. Očekuje se da će se superiorni materijali dobiti kontrolom svojstava nanočestica poput veličine, oblika i kristalne strukture u rasponu ispod 100 nm. [42]

Bakar ima dva oksidacijska stanja, + 1 i + 2. Istraživanja su dokazala da, pod određenim uvjetima, postoje spojevi bakra sa oksidacijskim stanjem +3. No, zaključeno je da trovalentni bakar ne može postojati više od nekoliko sekundi. Stoga se kao stabilnim oblicima bakrovih oksida smatraju bakrov (I) oksid (Cu_2O) i bakrov (II) oksid (CuO). Kao najjednostavniji bakrov spoj, bakrov (II) oksid privlači pažnju jer pokazuje različita važna fizička svojstva kao što je učinak korelacije elektrona, dinamika spina i supravodljivost. Istraživanja u teorijskim studijama o CuO nanoečsticama bilježe eksponencijalni rast u drugoj polovici 20. stoljeća. [43]

Dobivanje bakrovog (II) oksida provodi se zagrijavanjem bakrovog (I) oksida ili bakra na zraku pri temperaturama između 1273 i 1373 K. Bakrov (II) oksid nastaje prikazanim reakcijama (1) i (2) :

$$Cu_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CuO \quad (1)$$

$$2\ Cu + 2\ O_2 \rightarrow 2\ CuO \quad (2)$$

Industrijski se bakrov (II) oksid proizvodi zagrijavanjem rude malahita prema reakciji (3) :

$$Cu_2CO_3(OH)_2 \rightarrow 2CuO + CO_2 + H_2O + O_2 \quad (3)$$

CuO se opsežno proučavao nekoliko desetljeća, a pregledi električnih i optičkih svojstava bili su dostupni već 1960-ih. Prvo razdoblje značajnog rasta istraživačkog interesa za CuO dogodilo se sredinom 1980-ih godina nizom visoko citiranih istraživačkih radova. [44] Znanstveni radovi u ranom dijelu 2000-ih godina bili su uglavnom usmjereni na mehanizme rasta i utjecaje različitih parametara. Objavljeno je nekoliko preglednih članaka koji se bave najmodernijim bakrovim (II) oksidom s opsežnom raspravom o strukturi vrpce, dopiranju, rastu i raznim uređajima na bazi CuO, kao i toplinskim, magnetskim, optičkim i električnim svojstvima.

Tijekom posljednjeg desetljeća veliko zanimanje za pripremu dobro definiranih poluvodiča, metala i metalnih oksida kao nanomaterijala rezultiralo je potrebom za većom kontrolom svojstava nanočestica. Kao posljedica toga, visoko sofisticirane nanočestice dobivene su

različitim metodama, uključujući pristupe odozdo prema gore u tekućoj fazi, koji su najjeftiniji i najjednostavniji. [45] Iako cjelovito razumijevanje stvaranja nanočestica ostaje izazov i dijelom je povezano s otkrićima u tehnikama karakterizacije, posljednjih deset godina nedvojbeno je rezultiralo razvojem općih alata za oblikovanje dobro definiranih nanokristala.

Prije sintetiziranja nanočestica na bazi bakra, važno je mehaničko i optičko razumijevanje perspektivnih metoda za pripremu dobro definiranih nanomaterijala od bakra i njegovih oksida.

2.2.1. Veličina i oblik nanočestica

Prema klasičnoj teoriji nukleacije, za opisivanje stvaranja nanokristala predlaže se model od tri koraka. Prvi korak je pred-nukleacija, odnosno pretvaranje prekursora u monomere koji su osnovne građevne jedinice kristala. Drugi korak uključuje stvaranje metalnih jezgri iz monomera kroz stupanj nukleacije. Konačno, dolazi do rasta kristala iz metalnih jezgri. [46]

Za očekivati je da će ujednačenost veličine nanokristala proizaći iz razdvajanja različitih koraka nukleacije koji su uključeni u njihovo stvaranje. Monodisperzni nanokristali bi se stoga mogli dobiti kombinacijom spore nukleacije i brzog autokatalitičkog rasta (Finke-Watzky mehanizam) ili brzim događajem jednostruke nukleacije (LaMer mehanizam). [47] U modelu LaMer, brza nukleacija inicirana je visokom koncentracijom monomera u otopini i brzo zaustavljena potrošnjom tih istih mononera za stvaranje jezgri. Iako LaMer model ima određena ograničenja na nanorazinama, kao što je pretpostavka konstantne površinske energije neovisne o veličini nanokristala, dolazi se do bitnih zaključaka za sintezu visoko monodisperznih nanosfera. Nadalje, monodiperznost nanokristala također je povezana s efektom fokusiranja tijekom njihovog rasta, koji je kombinacija najmanje dva od sljedećih događaja: dodavanje monomera, otapanje, koalescencija i „isprekidani“ rast. Kao rezultat toga, relativno standardno odstupanje raspodjele veličine nanokristala može biti ispod 5-10%. U konačnici, ako ujednačenost nastalih nanočestica može rezultirati njihovom samostalnom aglomeracijom u veće nakupine čestica, nisu zadovoljeni uvjeti nastanka nanočestica. [48]

Kontrola nukleacije i brzine rasta može rezultirati monodisperznim nanokristalima, pa čak omogućuje da se unaprijed odredi njihova konačna veličina. Na primjer, predloženo je da za određenu količinu prekursora visoke brzine nukleacije rezultiraju visokom koncentracijom jezgri i posljedično malim nanočesticama, dok se veće nanočestice mogu očekivati pri nižim brzinama nukleacije zbog niže koncentracije jezgri. [49] Kontrolirano dodavanje prekursora u prisutnosti nanokristala, koji djeluju kao sjeme, također je široko korištena i fleksibilna metoda

za kontrolu veličine razdvajanjem koraka nukleacije i rasta. Dodatna nukleacija u otopini (homogena nukleacija) može se izbjeći korištenjem niskih koncentracija monomera jer je nukleacija na površini kristala (heterogena nukleacija) energetski povoljnija. [50]

Površinske energije igraju presudnu ulogu u određivanju oblika nanokristala za metale poput bakra, koji kristaliziraju u strukturi plošno centrirane kubične rešetke (engl. *Face Centered Cubic,* FCC). Teorijske studije predviđaju da je ravnotežni oblik krnji oktaedar izrađen isključivo od ravnina {111} i {100}. [51] Zapravo, sferna morfologija minimalizira ukupnu energiju kombiniranjem male površine s ravnim površinama koje pokazuju male površinske energije. Na manjim promjerima termodinamička kontrola rezultira različitim morfologijama koje se razlikuju od plošno centrirane kubične rešetke (*FCC*) monokristalnih krnjih oktaedra prisutnošću dvostrukih ravnina. Dvojni defekt, koji se sastoji od jednog sloja atoma koji djeluje kao zrcalna ravnina {111}, inducira energiju deformacije koja se povećava s promjerom nanočestice. Teorija predlaže da prijelazi oblika s povećanjem promjera uglavnom slijede niz ikosaedar, dekaedar te krnji oktaedar. Ovi prijelazi se događaju kod većeg broja atoma za Cu nego za ostale metale koji kristaliziraju u strukturi plošno centrirane kubične rešetke kao što su Ag, Pd, Pt, Au. To je zato što Cu zahtijeva manje energije za izobličenje međuatomske udaljenosti koja je povezana s prisutnošću dvostrukih ravnina. [52]

Eksperimentalni radovi pokazali su da kinetika stvaranja nanočestica snažno utječe na morfologiju nanočestica u tekućem mediju. [53] Zapravo, kinetički i termodinamički modeli povezani su kroz neznatne varijacije eksperimentalnih parametara poput temperature. Iako trodimenzionalna simetrija kubične strukture ometa stvaranje jednodimenzionalnih (šipka, žica) i dvodimenzionalnih (pločastih) materijala, promišljena kontrola načina rasta (termodinamički ili kinetički) može dovesti do širokog raspona morfologija za bakar, kao što su poliedar, kocka, šipka, žica ili ploča. Slično je i sa ostalim metalima koji kristaliziraju u strukturi plošno centrirane kubične rešetke (*FCC*), poput srebra i zlata. [42]

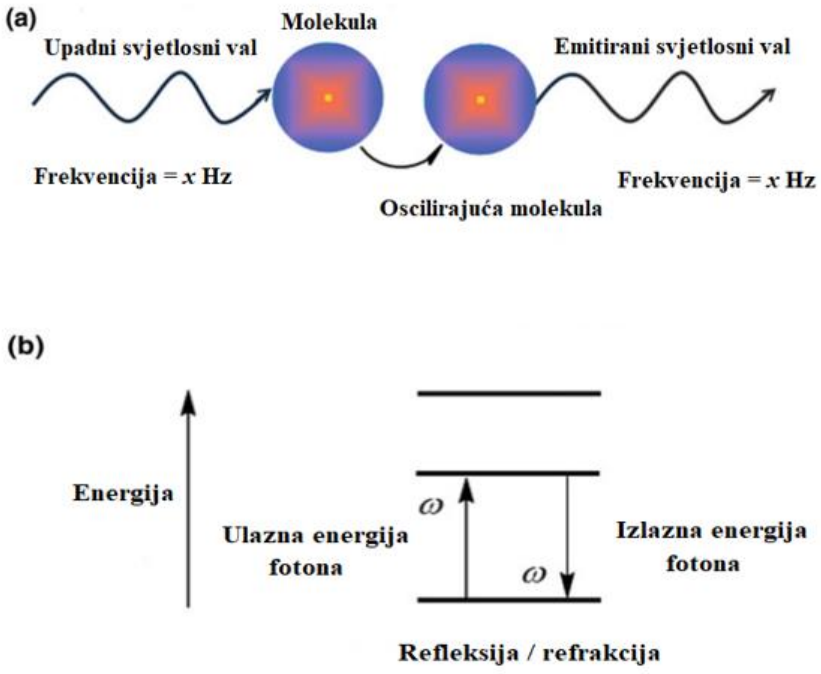
2.2.2. Optička svojstva nanočestica

Veliko zanimanje za optička svojstva nanočestica proizlazi iz sve veće optičke primjene nanomaterijala. To je zbog činjenice da su optička svojstva funkcija njihovih unutarnjih elektronskih struktura, koje se mogu prilagoditi mijenjanjem njihove veličine i dimenzija prema potrebnoj optičkoj primjeni. Međutim, prije detaljnijeg razmatranja ove tematike važno je razumjeti osnove optike materijala i učinak kvantnog zatočenja nanomaterijala koji su odgovorni za njihova optička svojstva potrebna za optičke primjene. [54]

Optika materijala općenito se bavi interakcijom svjetlosti s materijom što rezultira manipulacijom protoka svjetlosti koja uključuje refleksiju, lom, apsorpciju, fluorescenciju, disperziju, promjene frekvencije i fokusiranje ili cijepanje optičke zrake. [55] Karakteristike optičkog materijala stroga su funkcija korištene valne duljine svjetlosti. Budući da su dimenzije nanomaterijala definirane u nanoskali, koja je ponekad niža od valne duljine svjetlosti, razumijevanje interakcije svjetlosne tvari postaje ključni korak u optičkoj primjeni nanomaterijala. Dakle, optička svojstva materijala mogu se podijeliti u dvije glavne kategorije, linearna i nelinearna svojstva. [54]

Linearna optička svojstva

Linearna optika se bavi „slabim svjetlom“, koje se pri interakciji s medijem skreće, ali ne podliježe promjeni frekvencije, slijedeći princip superpozicije. [56] Prema principu superpozicije kada se dva vala preklapaju u prostoru, optičko svojstvo rezultirajućeg vala bio bi algebarski zbroj pojedinačnog vala. U jednostavnoj algebarskoj jednadžbi ako val A daje signal X i val B daje signal Y, tada superpozicijom A i B (A + B) rezultirajući val daje signal X + Y (tj. A + B = X + Y). U linearnoj optici, svjetlosni val izaziva vibracije u molekulama praćene emisijom svjetlosti, s jednakom frekvencijom upadnog i emitiranog svijetla, prikazano na slici 3. [54]



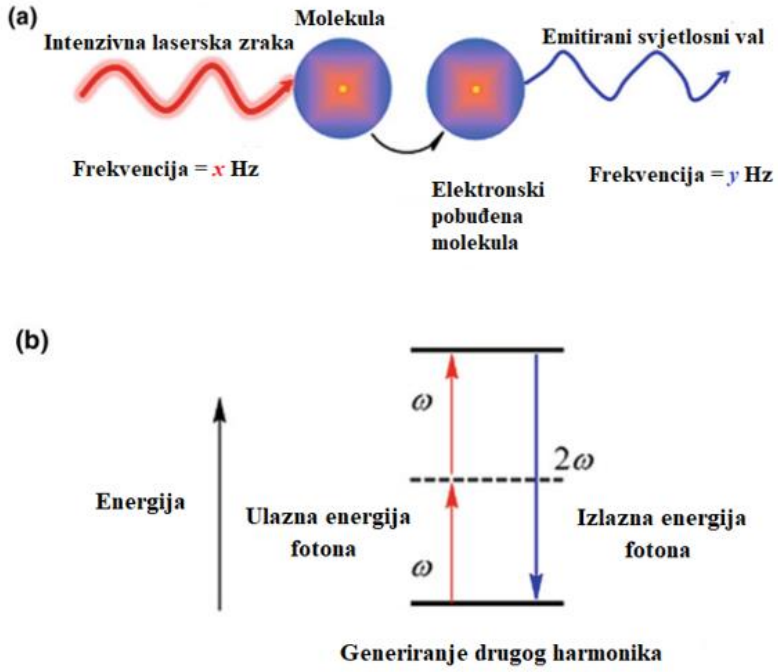
Slika 3. Prikaz linearnog optičkog sustava: a) nema promjene u frekvenciji upadnog svjetlosnog vala nakon emitiranja vibracijom molekule s kojom je djelovala i b) bez promjene energije fotona nakon istog događaja [54]

Opća linearna optička svojstva materijala su refleksija, lom i difrakcija, koji se koriste za praktične optičke primjene, kao što su moduli faznog pomaka, razdjelnici snopa, a od nedavno i u kvantnom računanju. Leće, zrcala, valne ploče i difrakcijske rešetke samo su neki od primjera koji opisuju linearne optičke materijale. [57, 58, 59]

Nelinearna optička svojstva

Nelinearna optika bavi se „jakom svjetlošću“, koja nakon interakcije s materijalom mijenja svoja optička svojstva. [60, 61] Za razliku od linearnih optičkih sustava nelinearni optički sustavi ne slijede principe superpozicije (tj. $A + B \neq X + Y$). Kao rezultat nelinearnog efekta upadna svjetlost prolazi kroz promjenu u optičkim svojstvima poput polarizacije, frekvencije, faze ili putanje upadne svjetlosti jer polarizacijska gustoća medija reagira nelinearno na električno polje svjetlosti. Ova pojava se opaža kada je jakost optičkog električnog polja svjetlosti vrlo velika i usporediva s jačinom unutaratomskog električnog polja. [56]

U nelinearnoj optici svjetlost ne slijedi princip superpozicije. Pri visokom zračenju mnoge su molekule pobuđene u visokoenergetsko stanje, koja se dalje pobuđuju u druga viša energetska stanja. To uzrokuje vibracije na svim frekvencijama koje odgovaraju energetskim razlikama između popunjenih stanja koja miješanjem generiraju svjetlost različite frekvencije. Tipični nelinearni optički sustav predstavljen je na slici 4. [54] Nelinearna svojstva materijala podložna su promjenama pri većim snagama koje izazivaju nelinearne efekte poput samofokusiranja, dvofotonske apsorpcije, solitona ili valova samotnjaka i stvaranja visokih harmonika. Najčešći nelinearni procesi uključuju generiranje drugog i trećeg harmonika, generiranje zbroja i razlika frekvencija, optičko parametarsko pojačanje, optički Kerr-ov efekt, apsorpciju više fotona i generiranje križno polariziranih valova.[62, 63, 64, 65, 66] Budući da se elektronska struktura atoma mijenja sa smanjenjem veličine nanomaterijala, atomna optička svojstva su vrlo sklona promjenama. [67, 68]



Slika 4. Prikaz nelinearnog optičkog sustava; a) promjena frekvencije ulaznog svjetlosnog vala nakon što ga emitira vibracijska molekula s kojom je stupila u interakciju i b) promjena energije fotona nakon istog događaja, primjer generiranja drugog harmonika. [54]

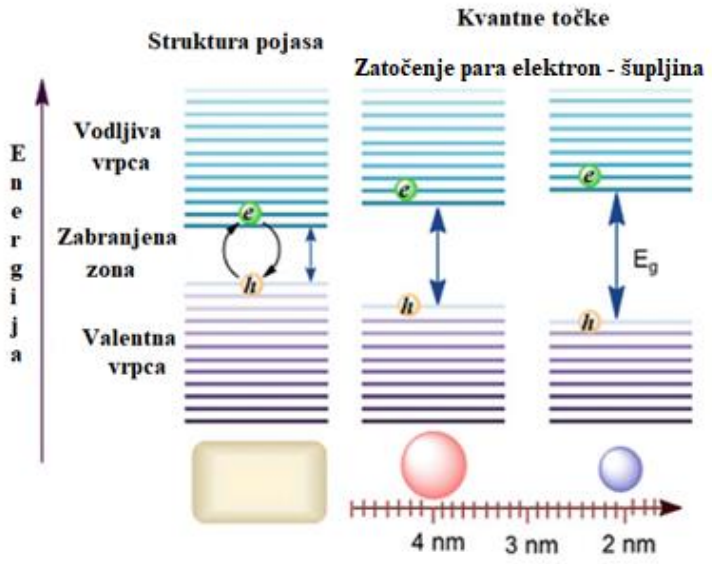
Promjene u optičkim svojstvima nanomaterijala sa smanjenom dimenzionalnošću obično se definiraju „učinkom kvantnog zatočenja“. [54]

2.2.3. Kvantno-mehanički efekti

Nanokristaliti ili kvantne točke pružaju jedinstvenu priliku za promatranje evoluirajuće elektronske strukture materijala koja raste od nanočestica do rasutih materijala. Istraživanja elektronske strukture ovisne o veličini otkrila su nekoliko zanimljivih svojstava, uključujući diskretizaciju razine elektronske energije, koncentraciju jakosti oscilatora, visoko polarizirana pobuđena stanja, povećanu korelaciju elektron-elektron itd. Učinci kvantne veličine uglavnom su proučavani u poluvodičima dvovalentnih i šesterovalentnih elemenata (II-VI poluvodiči), a relativno manje proučavani u oksidima. Bakrov (II) oksid je kovalentni poluvodič, čija je zabranjena zona između 1,21 i 1,5 eV. Optička svojstva ovog oksida prijelaznog metala kompliciraju se snažnom elektronskom korelacijom koja postoji u ovom uskopojasnom poluvodiču. Optičke tehnike su najčešće tehnike za proučavanje učinaka kvantne veličine. Unatoč velikoj sposobnosti rendgenske fotoelektronske spektroskopije (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) za ispitivanje elektronske strukture krutina, trenutno se koristi i u istraživanjima kvantnih točaka. Zapravo se vrlo malo zna o nanočesticama oksida

prijelaznih metala, osim CoO, TiO_2 i NiO, koji su korisni u katalitičke svrhe. Nedavno su nanočestice CuO proučavane rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom. Primijećen je porast količine Cu^{1+} sa smanjenjem veličine dvovalentnih nanočestica bakrenog oksida. Primijećeno je da nanočestice CuO manje od 25 nm nisu stabilne nego nastaje kubični i više ionski Cu_2O. Također je predloženo da ionski karakter krutine ima tendenciju povećanja sa smanjenjem veličine čestica. Povećana ionska sposobnost sa smanjenjem veličine primijećena je i kod ostalih nanočestica metalnih oksida. [69]

„Učinak kvantnog zatočenja“ primjećuje se kada je veličina čestice premala (tj. kada se jedna od dimenzija nanočestice približi veličini ispod 5nm) da bi bila usporediva s valnom duljinom elektrona. Tada dolazi do povećanja energetske razlike između zabranjene zone i energetskog stanja materijala zbog podrijetla diskretnog energetskog spektra prikazanog na slici 6. [70,71] Optička i elektronska svojstva nanomaterijala odstupaju u odnosu na rasute materijale, gdje razine energije ostaju kontinuirane. „Učinak kvantnog zatočenja“ nastaje zbog prostornog zatvaranja elektrona u vodljivom pojasu i šupljina u valentnom pojasu kad se promjer čestice ograniči na de Broglie-ovu valnu duljinu elektrona ($\lambda_{elektron}$ = 1,23 nm). To će uzrokovati kvantizaciju njihove energije i impulsa s ograničenim kretanjem, jer u takvoj situaciji slijede princip kvantno-mehaničkog gibanja, a ne klasičnu mehaniku. [72] Situacija postaje slična čestici u kutiji s jednom dimenzijom. Čestica u kutiji ili beskonačni potencijalni zdenac je model koji hipotetski prikazuje razliku između klasične fizike i kvantnih sustava. U takvom slučaju postaje vrlo teško ograničiti sondirajuću svjetlost za mjerenje optičkih svojstava jedne nanočestice ili nanožice, jer će okolna podloga uvijek ometati optičko mjerenje. Ako podloga nije foto-luminiscentna i njezin opseg apsorpcije ne leži na frekvencijskom području sondirajuće svjetlosti, tada se njezini učinci na mjerenje nelinearnih optičkih svojstava automatski odbacuju. Međutim, utječe na linearna optička svojstva poput prijenosa i refleksije. Stoga je neizbježna korekcija linearnih optičkih mjerenja koja se može izvesti oduzimanjem linearnih optičkih svojstava same podloge od podloge opterećene nanomaterijalom. Na slici 5. prikazan je učinak kvantnog zatočenja.



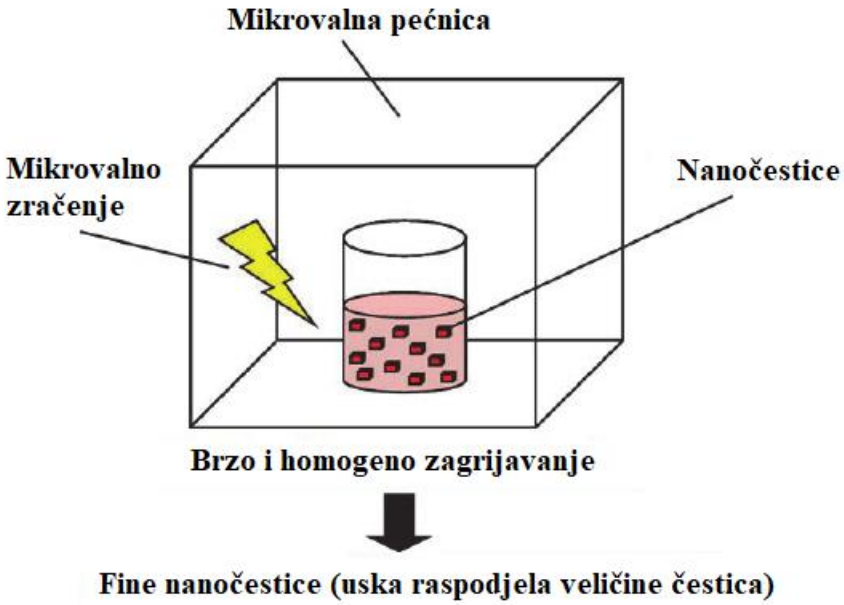
Slika 5. Prikaz efekta kvantnog ograničavanja, pri čemu se razmak između valentne i vodljive vrpce povećava, dok se veličina materijala smanjuje na kvantnu razinu zbog zadržavanja elektronske šupljine koje ostaju ograničene u diskretnoj valentnoj vrpci, a elektroni u diskretnoj voldjivoj vrpci. [54]

„Učinak kvantnog zatočenja“ neizmjerno je iskorišten prilagođavanjem optičkih svojstava nanomaterijala podešavanjem njihovih kristalnih dimenzija i kemije njihovih površina. [73] Međutim, razvoj tehnologija za upotrebu ovih nanomaterijala postaje ključni čimbenik za postizanje njihove praktične primjene. Optička primjena nanomaterijala uključuje bioosjetljivost [74], solarne ćelije [75], fotonaponske elemente [76], skeniranje [77] i optoelektroniku. [78]

2.3. Mikrovalna metoda

Značajan interes znanstvene zajednice posljednjih godina privukle su poluvodičke nanočestice zbog svojih posebnih svojstava. U usporedbi sa mikročesticama imaju veliki omjer površine i volumena, posebna elektronska svojstava i jedinstvena optička svojstva. [79, 80] Važnu skupinu poluvodiča čine oksidi prijelaznih metala koji se mogu primijeniti u transformaciji sunčeve energije, elektronici i katalizi. [81] Među oksidima prijelaznih metala CuO je privukao veliku pažnju jer je osnova za nekoliko visokotemperaturnih supravodiča. CuO je poluvodički spoj s uskom zabranjenom zonom i koristi se za fotoprovodljive i fototermalne primjene. [82] Do sada je znanstvenih radova o pripremi i karakterizaciji nanokristalnog CuO relativno malo u odnosu na neke druge prijelazne okside metala kao što su cinkov oksid, titanijev (IV) oksid, kositar (II) oksid i željezni oksid.

Mikrovalno zračenje kao metoda zagrijavanja našlo je niz primjena u kemiji. Mikrovalna sinteza, koja je općenito prilično brza, jednostavna i energetski učinkovita, razvijena je i široko se koristi u raznim područjima kao što su priprema molekularnih sita, priprema anorganskih kompleksa i oksida, organske reakcije, kemija plazme, analitička kemija i kataliza. [83] Primjena mikrovalnog zračenja u pripremi nanočestica bilježi se već nekoliko posljednjih godina. [84] Zračenje mikrovalnom pećnicom pokazalo je vrlo brz rast njegove primjene na znanost o materijalima zbog svojih jedinstvenih reakcijskih učinaka poput brzog volumetrijskog zagrijavanja i posljedičnog dramatičnog povećanja brzina reakcije itd. U usporedbi s uobičajenim metodama, mikrovalna sinteza ima mnoge prednosti kao što je kratko reakcijsko vrijeme, mala veličina čestica, uska raspodjela veličine čestica i visoka čistoća. Utvrđeno je da je to brz, prikladan, blag, energetski učinkovit i ekološki prihvatljiv put za proizvodnju nanočestica CuO u samo jednom koraku. Proizvod koji se dobije mikrovalnom metodom je pravilnog oblika, male veličine, uske raspodjele veličine čestica i visoke čistoće. Slika 6. prikazuje shemu prirave nanočestica metodom mikrovalnog zračenja. [85]

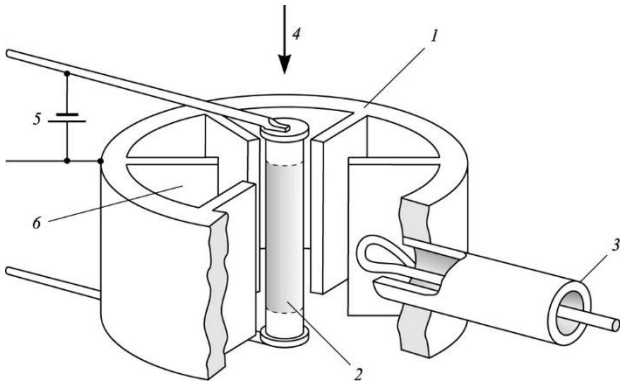


Slika 6. Shema sinteze nanočestica metodom mikrovalnog zračenja. [85]

Mikrovalovi su elektromagnetsko zračenje valne duljine u rasponu od 1 mm do 1 m koje se nalazi između infracrvenog područja i radiovalova. Sadrže komponente električnog i magnetskog polja te su značajni za poticanje nukleacije ili rasta materijala. Dobro je poznato da interakcija dielektričnih materijala, tekućina ili krutina s mikrovalnim pećnicama dovodi do

takozvanog dielektričnog zagrijavanja. Električni dipoli prisutni u takvim materijalima reagiraju na primijenjeno električno polje. U tekućinama takva preusmjeravanja dovode do trenja između molekula, koje potom generiraju toplinu. [86]

Točna priroda mikrovalne interakcije s reaktantima tijekom sinteze materijala donekle je nejasna i spekulativna. Međutim, vjeruje se da se prijenos energije iz mikrovalnih pećnica u materijal događa bilo rezonancijom ili relaksacijom, što rezultira brzim zagrijavanjem. No, još uvijek se raspravlja o točnim mehanizmima reakcije. Mikrovalne pećnice šire elektromagnetsko zračenje, čije se valne duljine nalaze u rasponu od 1 mm do 1 m (raspon frekvencija od 0,3 do 300 GHz). Veliki dio mikrovalnog spektra koristi se u komunikacijske svrhe, a za mikrovalno grijanje dopušteni su samo uskofrekventni prozori centrirani na 900 MHz i 2,45 GHz. Zabilježeno je vrlo malo primjena mikrovalnih pećnica koje uključuju grijanje gdje su korištene frekvencije od 28, 30, 60 i 83 GHz. Mikrovalove proizvode magnetroni, koji su uglavnom termionske diode sa zagrijanim katodama koje djeluju kao izvori elektrona. Dijelovi magetrona prikazani su na slici 7. [87] Iz magnetrona mikrovalovi su općenito usmjereni prema meti (smještenoj u takozvane mikrovalne šupljine ili šupljine s radiofrekvencijom) uz upotrebu mikrovalnih vodilica. Te su vodilice obično izrađene od lima, a raspodjela intenziteta u valovitim vodilicama homogenizirana je upotrebom miješalica. [88]



Slika 7. Dijelovi magetrona: 1. anoda, 2. katoda, 3. koaksijalna linija na izlazu, 4. smjer magnetskoga polja, 5. anodni napon, 6. rezonantna šupljina [87]

Mnoge sinteze potpomognute u mikrovalnim zračenjem navedene u znanstvenoj literaturi napravljene su u laboratorijskim uvjetima uzimajući uzorke od samo nekoliko grama. Sve sinteze provedene su uz upotrebu domaćih mikrovalnih pećnica koje rade na 2,45 GHz i s maksimalnom izlaznom snagom od 1 kW.

Materijali se mogu s obzirom na način interakcije s mikrovalnim zračenjem podijeliti u tri kategorije:

(1) Mikrovalni reflektori u koje svrstavamo većinom legure (poput mjedi), a koji se koriste u izradi vodilica za mikrovalne pećnice.

(2) Mikrovalni odašiljači koji su prozirni za mikrovalne pećnice, u koje su se svrstali kvarc, cirkon, keramika (koja ne sadrži nijedan prijelazni element) i teflon. Koriste se za izradu posuđa za kuhanje i spremnika za provođenje kemijskih reakcija u mikrovalnim pećnicama.

(3) Mikrovalni apsorberi koji čine najvažniju skupinu materijala za mikrovalnu sintezu. Oni uzimaju energiju iz mikrovalnog polja i vrlo brzo se zagrijavaju.

Interakcija dielektričnih materijala s mikrovalnim pećnicama dovodi dielektričnog zagrijavanja. [88] Električni dipoli prisutni u takvim materijalima reagiraju na primijenjeno električno polje mikrovalnog zračenja. Dielektrična svojstva ovise i o kemijskom sastavu i o fizikalnom stanju materijala. Dinamika preusmjeravanja dipola u primijenjenom izmjeničnom polju značajna je za mikrovalno zagrijavanje. Kada dipolarna preorijentacija ne može reagirati na frekvenciju izmjeničnog električnog polja mikrovalnog zračenja, dolazi do faznog pomaka u preorijentaciji, što dovodi do polarizacijske struje koja je u fazi s primijenjenim poljem. Ako su fazni pomak, jačina polja i struja δ, E, te I, tada je komponenta fazne struje jednaka I sin δ (budući da su E i I u idealnom dielektriku 90 ° izvan faze). Kao posljedica, u mediju se javlja Joule-ova toplina. Ohmska ili Joule-ova toplina je toplina koja nastaje pri prolasku električne struje kroz vodič zbog njegovog otpora. Prikladna mjera efekta zagrijavanja koji se javlja u primijenjenom polju je sin $\delta \approx \tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, što je faktor raspršivanja ili dielektrični gubitak. [85]

U materijalima u kojima se dipoli orijentiraju slobodno, kao na primjer u tekućinama, rotacijska frekvencija dipola određuje rasipanje energije iz primijenjenog polja. Dipolarne vrste u bilo kojem mediju imaju karakteristično vrijeme relaksacije, τ, i dielektrična konstanta, prema tome, ovisi o frekvenciji. To se izražava predstavljanjem dielektrične konstante kao složene veličine, $\epsilon^* = \epsilon' + \epsilon''$, gdje su ϵ'' i ϵ' stvarni i imaginarni dijelovi dielektrične konstante. Ako je dipolarno opuštanje karakterizirano jednim vremenom relaksacije τ, a ω je frekvencija primijenjenog polja (poput mikrovalova), tada su odnos između dielektričnih veličina i frekvencije dobro predstavljeni Debye-ovim jednadžbama (4) i (5):

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{4}$$

$$\in'' = \frac{(\in_s - \in_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{5}$$

ϵ_s i ϵ_∞ su dielektrične konstante nulte frekvencije i beskonačne frekvencije. Tako, ϵ'' varira sa frekvencijom koje daju karakteristični vrh pri $\omega\,\tau = 1$ ili $\omega = 1 / \tau$. Za vodu na 20 ° C vrijednost maksimalne frekvencije relaksacije je oko 18 GHz i vrijednost ϵ'' je prilično značajna na 2,45 GHz, zbog čega u komercijalnim pećnicama koje rade na 2,45 GHz dolazi do brzog prijenosa energije, a zbog toga i zagrijavanja vode. [85]

Prijenos mikrovalne snage po jedinici volumena u materijalu, *P*, ovisi o ukupnoj struji σ i kvadratu električnog polja *E* u uzorku i izražava se kao što je opisano u jednadžbi (6) :

$$P = \sigma|E^2| = (\omega \in_0 \in'')|E^2| \tag{6}$$

ili, izraženo preko ϵ' u jednadžbi (7) :

$$P = (\omega \in_0 \in' \tan\delta)|E^2| \tag{7}$$

Skupno sa gore navedenim Debye relacijama daju izraz prema jednadžbi (8) :

$$P = \frac{\in_0 (\in_s - \in_\infty)\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}|E^2| \tag{8}$$

Kada je toplina koju sustav gubi tijekom mikrovalne interakcije zanemariva, može se procijeniti brzina zagrijavanja približno jednaka $\Delta T / t = \sigma |E|^2 / \rho\, C$, gdje je ρ gustoća, a *C* specifični toplinski kapacitet materijala. [85]

Utvrđno je da stehiometrijska smjesa CuO i Bi_2O_3, pod mikrovalnim zračenjem od samo pet minuta, daje monofazni, tetragonalni $CuBi_2O_4$. Ovaj spoj ispitan je kao katoda u Li baterijama pomoću staklastih elektrolita. [89] Konvencionalna priprema $CuBi_2O_4$ zahtijeva različite faze toplinske obrade i ukupno vrijeme zagrijavanja od oko 18 sati s tri naizmjenična mljevenja. [85]

Iz literaturnih spoznaja se doznaje postupak sinteze nanočestica bakrovog (II) oksida veličine od 1 do 25 nm koloidnom mikrovalno-termalnom metodom, gdje se prosječna veličina nanočestica može prilagoditi kontroliranim vremenom obrade u mikrovalnoj pećnici. Utvrđeno je da se veličina čestica značajno smanjuje kako se vrijeme obrade mikrovalne pećnice povećava te se kontrolira uska raspodjela veličina čestica. [90]

2.4. Aditivna proizvodnja i milireaktori

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing,* AM) razvija se 1980-ih godina. [91] Američko društvo za ispitivanje materijala (*engl. American Society for Testing Materials, ASTM*) definira aditivnu proizvodnju kao „Postupak spajanja materijala radi izrade predmeta od podataka 3D modela, obično sloj po sloj, za razliku od subtraktivnih proizvodnih metodologija. Sinonimi aditivne proizvodnje su još i: 3D tisak, aditivna izrada, aditivni postupak, aditivna tehnika, aditivna proizvodnja slojeva, proizvodnja slojeva i izrada slobodnih oblika."[92] Prema *ASTM*-u, raspon tehnologija aditivne proizvodnje podijeljen je u nekoliko kategorija: mlazno izbacivanje materijala (engl. *Material Jetting,* MJ), mlazno izbacivanje veziva (engl. *Binder Jetting, BJ*), izravno taloženje energije (engl. *Direct energy deposition*), laminiranje slojeva (engl. Sheet laminations), ekstrudiranje materijala (*engl. Material extrusion*), selektivno lasersko topljenje (engl. *Powder bed fusion*) i fotopolimerizacija (engl. *VAT photopolymerization*). [92, 93] Svaka od ovih kategorija uključuje nekoliko različitih procesa, ali svi dijele načelo selektivnog modeliranja slojeva. Dijelovi proizvedeni aditivnom tehnologijom imaju anizotropiju u određenom smjeru zbog slojeva slaganja. Anizotropija se može smanjiti odabirom odgovarajuće orijentacije tijekom izrade dijela. Što se tiče materijala, raznolikost polimera, keramike, metala i kompozita može se koristiti za aditivnu proizvodnju. Korištenje ovih materijala uvjetovano je vrstom postupka aditivne proizvodnje [94]. Prve primjene aditivne proizvodnje bile su na području brze izrade prototipova (engl. *Rapid prototyping*), a zatim i alata. Ova područja primjene se i dalje koriste, ali sve veće performanse tehnologija aditivne proizvodnje proširile su područje primjene i stoga se sve više koriste za izravnu proizvodnju. Industrije poput zrakoplovne, u kojoj postoji potreba za proizvodnjom vrlo složenih komponenata zrakoplova, čini primjenu tehnologija aditivne proizvodnje idealnom. Takve industrije su već potpuno svjesne potencijala nove tehnologije i ulažu u istraživanja kako bi poboljšale pouzdanost i primjenjivost. [94, 95] U medicinskom sektoru primjena tehnologije aditivne proizvodnje usmjerena je na proizvodnju zamjenskih organa i implantanata koji su već na određenoj zrelosti i upotrebe. [96] Posljednjih godina primijenjene su tehnologije aditivne proizvodnje i u radiofrekvencijskom polju za razvoj sljedeće generacije mikrovalnih i milimetarskih valova usmjerenih na nekoliko primjena koje rade od nekoliko do stotina GHz, među kojima su nosivi senzori, sustavi za obradu slika visoke rezolucije i satelitska komunikacija. Aditivna proizvodnja i tradicionalna proizvodnja suočavaju se s kompromisima u razvoju proizvodnih mogućnosti. Aditivna proizvodnja ima potencijal smanjiti otpad, smanjiti vrijeme isporuke i troškove te dizajnirati proizvode sa složenim dijelovima. Uz to, omogućuje

izgradnju objekata koji se sastavljaju smanjenjem općih troškova povezanih s dokumentacijom i planiranjem proizvodnje. [97] Uklanjanjem alata, dizajn dijelova može se ostvariti s istim specifikacijama dijelova izrađenih tradicionalnim tehnologijama, ali s manje materijala. Tehnike aditiva omogućuju brzi odgovor na tržištu kao mogućnost proizvodnje rezervnih dijelova na zahtjev, smanjujući ili eliminirajući potrebu za zalihama. [98]

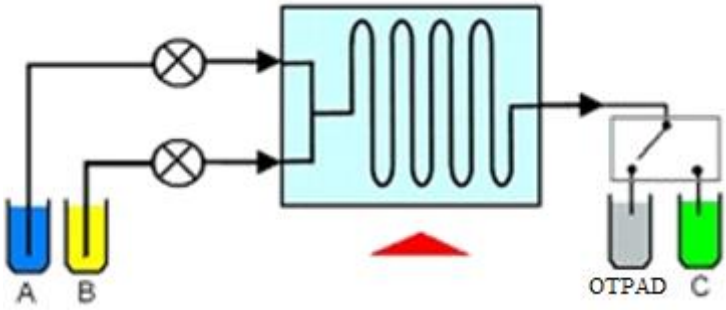
Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication,* FFF) osnovana je na postupku izrade proizvoda sloj po sloj, koristeći najčešće rastaljeni polimerni materijal. Ako se radi o izradi kompleksnije geometrije potrebno je koristiti potporu jer objekt ne može nastati u prostoru bez odgovarajuće potporne strukture. [99] Slika 8. prikazuje 3D printer za FFF proizvodnje marke Ultimaker 2. [100]

Slika 8. Ultimaker 2 za FFF proizvodnju. [100]

Osnovni princip *FFF*-a je da se filament polimernog materijala gura u vruću mlaznicu iz koje izlazi tanka nit polimerne taljevine. Predmet se izrađuje tako da se mlaznica pomiče u x-y ravnini stvarajući jedan sloj te po završetku sloja mlaznica se diže, ili podloga spušta te se izrađuje sljedeći sloj. Rezolucija slojeva kod stolnih varijanti pisača je u rasponu od 0,05 mm do 0,3 mm. Komercijalno su dostupni filamenti promjera 1,75 mm ili mm od raznovrsnih materijala i boja [99].

Posljednjih godina kemijski inženjeri ulažu napore u prelazak s tradicionalno šaržnih procesa na kontinuirane, u cilju intenzifikacije procesa. Jedan oblik provedbe kontinuiranog procesa je kroz milireaktore. S gledišta kemijskog reakcijskog inženjerstva riječ je o reaktorima malih dimenzija kanala čija je osnovna strukturna jedinica mikrokanal. Ovisno o promjeru kanala moguće ih je podijeliti na: nano- (1–100 nm), mikro- (100 nm–1 mm) i mili- (1–10 mm) reaktore. Kontinuirani procesi dovode do smanjenja vremena proizvodnje, kao i smanjenja utrošenih sirovina. Prednosti mikroreaktora u odnosu na konvencionalne reaktore su ogromna poboljšanja u energetskoj učinkovitosti, brzini reakcije i prinosu, sigurnosti, pouzdanosti te

proizvodnji na licu mjesta. Navedeni reaktorski sustavi su izvedeni s nekoliko ulazno/izlaznih procesnih tokova koji se spajaju/odvajaju u zajedničke/odvojene tokove. Korištenjem preciznih klipnih pumpi koje osiguravaju kontinuirani dovod reaktanata, na mjestu spajanja reaktanata u cijevi odvija se kemijska reakcija kao i dalje po cijelom volumenu reaktora (u homogenim sustavima) ili na granici faza (u heterogenim sustavima). Slika 9. prikazuje shemu jednostavnog milireaktora sa dva ulaza i jednim izlazom. [100]



Slika 9. Shema milireaktora sa dva ulaza i jednim izlazom. [100]

Reaktori malih dimenzija kanala, u ovom radu nazvanih milireaktorima pogodniji su za reakcije koje uključuju nastajanje precipitata, odnosno proces kristalizacije, jer mikroreaktori zbog svojih dimenzija kanala manjih od 1 mm se često začepljuju. Milireaktrori još uvijek imaju veliku specifičnu površinu za odvijanje reakcija u homogenim sustavima te dovode do bržeg nastajanja produkta. Optimalan način za sintezu se odvija nakon niza ispitivanja reakcijskih uvjeta pri različitim koncentracijama reaktanata za pripremu određenog produkta pri čemu je potrebno vrlo malo kemikalija. Također bitno je napomenuti i potencijalnu primjenu za izrazito egzotermne ili endotermne reakcije zbog brze izmjene tvari i energije. Milireaktori u ovom radu su izrađeni postupkom aditivne proizvodnje, odnosno proizvodnjom rastaljenim filamentom. [100]

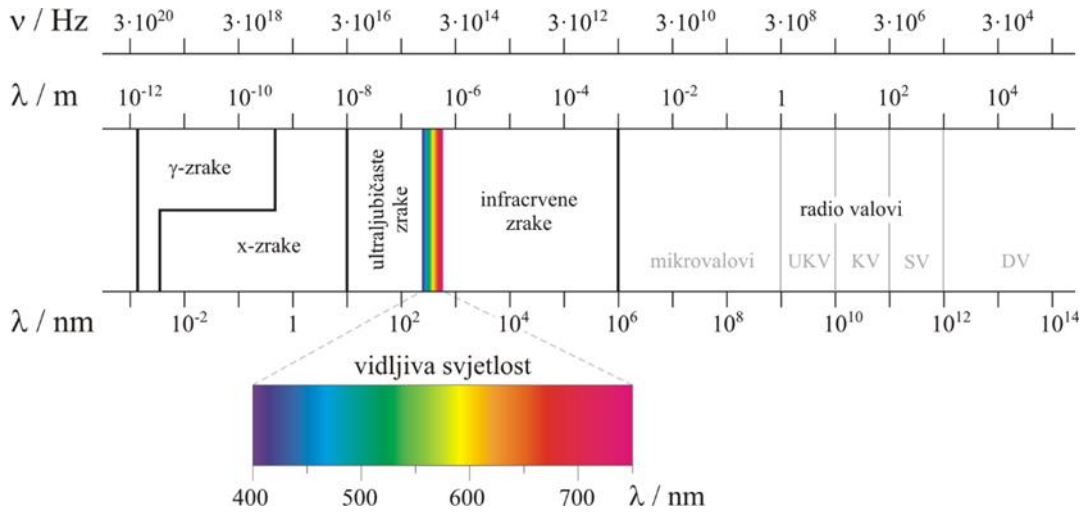
2.5. Metode karakterizacije

Ovisno o tome koja se fizikalno-kemijska svojstva nanočestica analiziraju provode se različite metode karakterizacije. Kao metoda optičke karakterizacije nanočestica u ovom se radu obradila UV/VIS spektroskopija. Optičke metode karakterizacije nanočestica daju informacije o njihovim apsorpcijskim, refleksijskim, luminescencijskim i fosforescentnim svojstvima. Nanočestice, a posebno metalne i nanočestice poluvodiča, pokazuju različite boje, stoga ih je lako karakterizirati optičkim metodama. Metoda strukturne karakterizacije

nanočestica provedena u ovom radu je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR).

2.5.1. UV/VIS spektroskopija

Ultraljubičasto (UV) i vidljivo zračenje čine samo mali dio elektromagnetskog spektra (slika 10.), koji uključuje i druge oblike zračenja poput radio, infracrvenog (IR), mikrovalnog i X zraka.



Slika 10. Prikaz elektromagnetskog spektra [101]

Energija povezana s elektromagnetskim zračenjem definirana je jednadžbom (9) :

$$E = h\nu \tag{9}$$

gdje je E energija (J), h Planckova konstanta ($6{,}62 \times 10^{-34}$ Js), a ν frekvencija (s).

Elektromagnetsko zračenje može se smatrati kombinacijom izmjeničnih električnih i magnetskih polja koja putuju kroz prostor valovitim gibanjem. Budući da zračenje djeluje kao val, ono se može klasificirati u smislu valne duljine ili frekvencije, koje su povezane jednadžbom (10) :

$$\nu = c/\lambda \tag{10}$$

gdje je ν frekvencija (s), c brzina svjetlosti (3×10^8 ms^{-1}), a λ valna duljina (m). UV/VIS spektroskopija valnu duljinu izražava u nanometrima (1 nm = 10^{-9} m).

Iz jednadžbi (9) i (10) proizlazi da zračenje kraće valne duljine ima veću energiju. Ultraljubičasta svjetlost niske valne duljine ima najveću energiju u UV/VIS spektroskopiji. U nekim je slučajevima ta energija dovoljna da uzrokuje neželjene fotokemijske reakcije pri

mjerenju spektra uzoraka. Kada zračenje stupi u interakciju s materijom, mogu se dogoditi brojni procesi, uključujući refleksiju, raspršivanje, apsorbancija, fluorescenciju i fotokemijske reakcije. Općenito, kada mjerimo UV/VIS spektre, želimo da se dogodi samo apsorbancija.

Budući da je svjetlost oblik energije, kada materijal apsorbira svjetlost dolazi do povećanja ukupne energije molekula (ili atoma). Ukupna potencijalna energija molekule općenito je predstavljena kao zbroj njezine elektronske, vibracijske i rotacijske energije u jednadžbi (11) :

$$E_{ukupna} = E_{elektronska} + E_{vibracijska} + E_{rotacijska} \tag{11}$$

Količina energije koju molekula posjeduje u svakom obliku nije kontinuirana već je niz diskretnih razina ili stanja. Razlike u energiji između različitih stanja su u slijedu (12) :

$$E_{elektronska} > E_{vibracijska} > E_{rotacijska} \tag{12}$$

U nekim molekulama i atomima fotoni ultraljubičaste i vidljive svjetlosti imaju dovoljno energije da izazovu prijelaze između različitih elektronskih razina energije. Valna duljina apsorbirane svjetlosti je ona koja ima energiju potrebnu za pomicanje elektrona s niže razine energije na višu razinu energije. [102]

Kada svjetlost prolazi kroz ili se odbija od uzorka, količina apsorbirane svjetlosti je razlika između upadnog zračenja (I_o) i propuštenog zračenja (I). Količina apsorbirane svjetlosti izražava se kao transmisija ili apsorbancija. Transmisija se obično daje u udjelu do 1 ili u postocima i definira se po jednadžbi (13) :

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ ili } \%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) * 100 \tag{13}$$

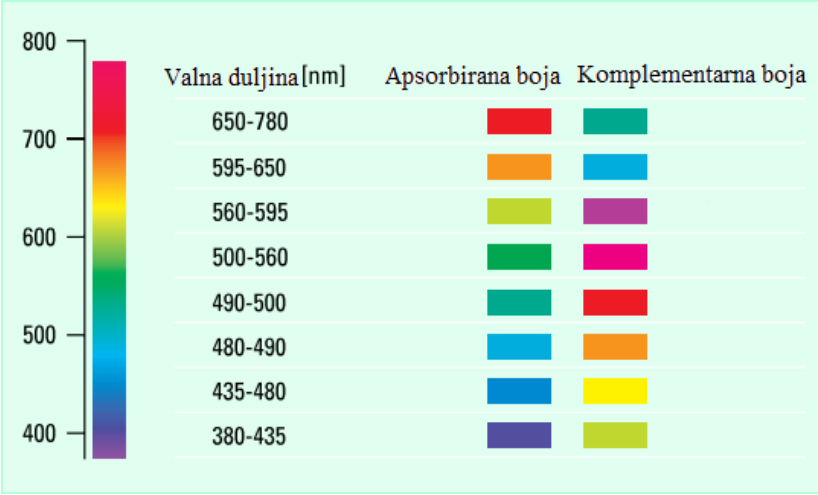
Apsorbancija se definira kako slijedi u jednadžbi (14):

$$A = -\log T \tag{14}$$

UV/VIS spektroskopija daje ograničenu količinu kvalitativnih informacija.

Prijelazni metalni ioni imaju elektronsku razinu energije koja uzrokuje apsorpciju od 400–700 nm u vidljivom području. Iako UV/VIS spektri ne omogućuju apsolutnu identifikaciju nepoznatog uzorka, oni se često koriste za potvrđivanje identiteta tvari usporedbom izmjerenog spektra s referentnim spektrom. [102]

Boja je važno svojstvo tvari povezano s apsorpcijom ili refleksijom. Ljudsko oko vidi komplementarnu boju onoj koja se upija, kao što je prikazano na slici 11. [102]

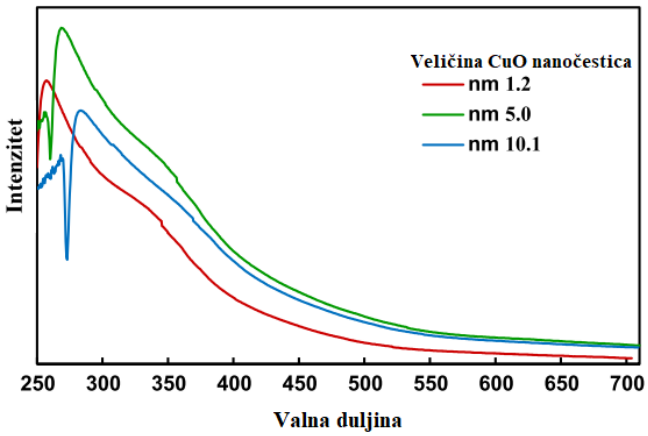


Slika 11. Apsorpcija i komplementarne boje.[102]

Na slici 12. prikazani su UV/VIS spektri apsorpcije koloidnih nanočestica CuO sa prosječnim veličinama nanočestica od 10,1, 5,0 i 1,2 nm. Slika prikazuje vrhove apsorpcije na oko 290, 270 i 255 nm za tri uzorka. Veličine ovih nanočestica su manje od prethodno izviještenog ekscitona Bohrova radijusa za CuO između 6,6 i 28,7 nm [103], ispod čega se može primijetiti temeljni pomak u elektronskim i optičkim svojstvima kao funkcija veličine nanočestica. Položaji vrhova su visoko plavo pomaknuti u usporedbi s mikročesticama CuO s izravnim prijelazom pojasa od oko 3,25 ± 0,05 eV [104]. Primijećeni plavi pomak u spektru optičke apsorpcije sa smanjenjem veličine čestica jasan je znak povećanja energetski zabranjene zbog učinaka kvantnog ograničavanja. [105] Apsorpcijski spektri mogu se koristiti za procjenu energetskog pojasa nanočestica CuO kroz Tauc-ovu formulu (15) :

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \qquad (15)$$

gdje je B konstanta povezana s materijalom, $h\nu$ je energija fotona u eV, h je Plankova konstanta, ν je frekvencija fotona, E_g je optički razmak u eV, n je eksponent koji može imati vrijednost 2 za izravni prijelaz ili 1/2 za neizravni prijelaz, a α koeficijent apsorpcije (u cm^{-1}) izračunat pomoću $\alpha d = \ln(1/T)$ gdje d predstavlja duljinu puta vala (u cm) i T je transmitancija. [90]



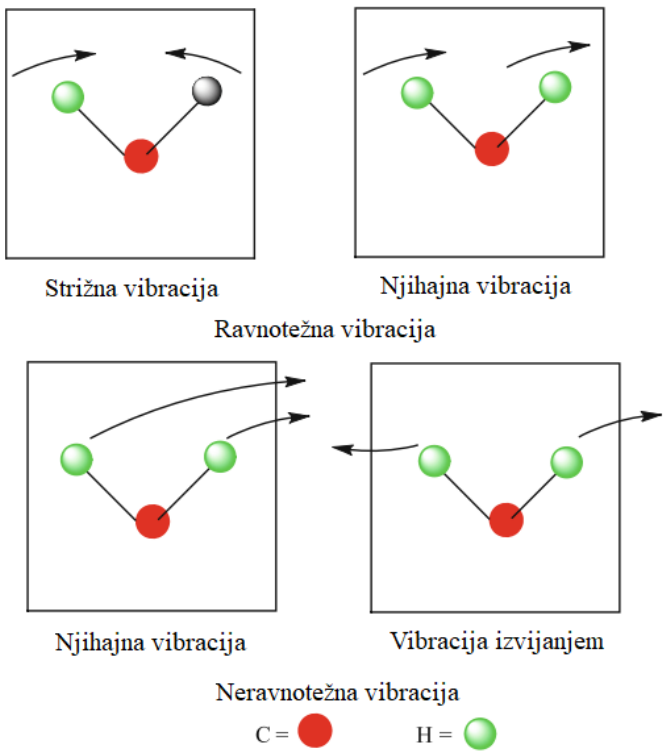
Slika 12. UV/VIS spektar CuO nanočestica [90]

2.5.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) koristi se za identificiranje funkcionalnih skupina u materijalima (plin, tekućina i krutina) pomoću zraka infracrvenog zračenja. Infracrvena spektroskopija mjeri apsorpciju infracrvenog zračenja koju stvara svaka veza u molekuli i kao rezultat daje spektar koji se obično označava kao % transmisije u odnosu na broj vala (cm^{-1}). Infracrveno zračenje ima manju energiju i veću valnu duljinu od ultraljubičaste i vidljive svjetlosti, a ima veću energiju ili kraću valnu duljinu od mikrovalnog zračenja. Za određivanje funkcionalnih skupina u molekuli, ona mora biti infracrveno aktivna. Infracrveno aktivna molekula je ona koja ima dipolni moment. Kada infracrveno zračenje stupi u interakciju s kovalentnom vezom materijala koji imaju električni dipol, molekula apsorbira energiju i veza započinje osciliranje naprijed-natrag. Stoga bi oscilacija koja je uzrokovala promjenu dipolnog momenta molekule trebala apsorbirati infracrveno zračenje. Jedan atom ne apsorbira infracrveno zračenje jer nema kemijske veze. Simetrične molekule također ne apsorbiraju infracrveno zračenje zbog nultog dipolnog momenta. Na primjer, molekula H_2 ima dva atoma H; oboje su međusobno poništili učinak i dali molekuli H_2 nulti dipolni moment. Stoga molekula H_2 nije infracrveno aktivna molekula. S druge strane, HF (vodikov fluorid) je infracrveno aktivna molekula, jer kada infracrveno zračenje reagira s molekulom HF, naboj je prebačen prema atomu fluora i kao rezultat fluor postaje djelomično negativan, a vodik postaje djelomično pozitivan, dajući dipolni moment HF molekule. Ovdje treba napomenuti da će određeno infracrveno zračenje (frekvencija) biti apsorbirano određenom vezom u molekuli, jer svaka veza ima svoju prirodnu frekvenciju vibracija. Za primjer se može uzeti molekula poput octene kiseline (CH_3COOH) koja sadrži različite veze (C-C, C-H, C-O, O-H i C = O).Sve te veze apsorbiraju na određenoj valnoj duljini,

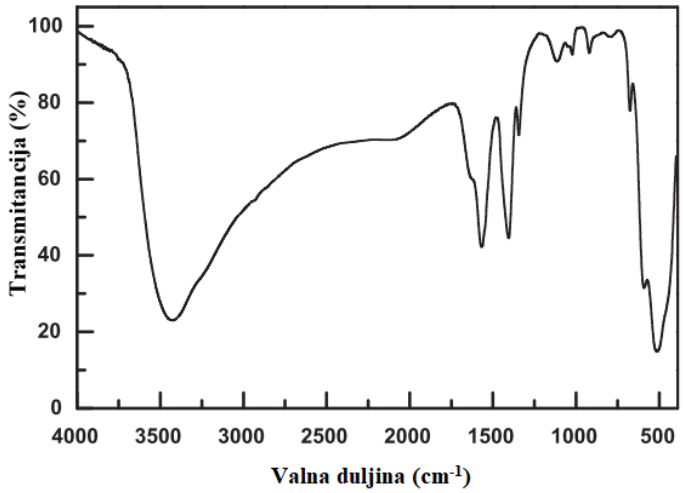
pod uvjetom da je riječ o „čistim" modovima titranja i na njih ne utječe druga veza. No, u praksi se zbog utjecaja okoline na frekvenciju određenoga moda titranja provodi tzv. skaliranje, odnosno frekvencije se množe s određenim faktorima izračunatima iz statističke analize. Možemo reći da dvije molekule s različitim strukturama nemaju isti IR spektar, iako bi neke frekvencije mogle biti iste. Infracrveno područje leži između vidljivog i mikrovalnog kraja spektra elektromagnetskog zračenja. U osnovi je podijeljen u tri glavna dijela: blizu infracrvenog zračenja (14000–4000 cm^{-1}), srednje infracrveno zračenje (4000–400 cm^{-1}) i daleko infracrveno zračenje (400–40 cm^{-1}). Infracrvena spektroskopija je napredni i opsežno korišteni analitički alat koji istražuje strukturnu kemiju uzorka infracrvenim zračenjem. Molekule ili uzorak apsorbiraju infracrveno zračenje i prikazuju apsorpcijski spektar. Infracrveno zračenje mjeri količinu zračenja koju apsorbira molekula i njegov intenzitet. Apsorpcija infracrvenog zračenja uzrokuje različita molekularna gibanja u molekuli, koja stvaraju ukupni dipolni momenti. Stoga se za molekulu kaže da je infracrveno aktivna ako molekula ima ukupni dipolni moment (npr. CH_4, C_2H_6, NO_2, TiO_2), inače će biti infracrveno neaktivna (npr. H_2, O_2 itd.). Jedna od glavnih prednosti FTIR spektroskopije je sposobnost prepoznavanja funkcionalnih skupina kao što su C = O, C-H ili N-H. FTIR spektroskopija omogućuje mjerenje svih vrsta uzoraka: krutina, tekućina i plinova. [106]

Kada se infracrveno zračenje bombardira na uzorak, ono apsorbira svjetlost i stvara različite načine vibracije. Ta se apsorpcija odnosi upravo na prirodu veza u molekuli. Rasponi frekvencija mjere se kao valni brojevi tipično u rasponu od 4000–600 cm^{-1}. FTIR spektar mjeri se kao valni broj, jer je valni broj izravno povezan s energijom i frekvencijom, pružajući tako jednostavan način za tumačenje spektra. Prije analize uzorka snima se pozadina kako bi se izbjegli vrhovi onečišćenja zraka i vodene pare. Udio pozadine i spektra uzorka izravno su povezani sa apsorpcijskim spektrom uzorka. Spektar apsorpcije ukazuje na različite vibracije veza prisutnih u molekuli uzorka. Na slici 13. prikazani su razni načini vibracija u metilenskoj skupini (CH_2). Na temelju vibracija idetificira se funkcionalna skupina u molekuli. [106]



Slika 13. Razni načini vibracija u metilenskoj skupini (CH_2). Vibracije u ravnini sadrže strižne i njihajne vibracije , dok se vibracije koje se savijaju izvan ravnine sastoje od njihajne vibracije i vibracije izvijanjem. [106]

FTIR analiza provedena je za karakterizaciju površinske prirode rezultirajućih nanočestica CuO, kao što je prikazano na slici 14. Snažni apsorpcijski pojas na 532 cm^{-1} povezan je s vibracijama Cu-O funkcionalne skupine. To je potvrdilo prisutnost čestica CuO u nanoveličini prisutnih u acetatnoj matrici. Intenzivna i široka traka pojavila se u području 3200–3550 cm^{-1} što odgovara načinu istezanja 0-H veze adsorbirane vode. Vrhovi se pojavljuju na 1410 i 1564 cm^{-1} što odgovara C=O istezanju veze karboksilatnih iona na nanočestice CuO. Vrh na 1564 cm^{-1} također predstavlja stvaranje kovalentne veze između –OH na površini CuO, stvarajući (–C (=O) –OCu). [107]



Slika 14. Prikaz FTIR spektra za CuO nanočestice [107]

2.6. Primjena CuO nanočestica

2.6.1. Biomedicinska primjena

Nanočestice CuO mogu se različito primjenjivati ovisno o raznim svojstvima koja manifestiraju, a na koje u velikoj mjeri utječu njihova veličina, površinska svojstva, optička i magnetska svojstva, a metoda sinteze važan je parametar za kontrolu svih tih, a time i njihovih bioloških svojstava. Neke od tih primjena uključuju doping materijale u poluvodičima, poput kemijskih senzora, antimikrobnih sredstava, katalizatora za različite reakcije unakrsnog spajanja, formulacija protiv raka, materijala za oblaganje itd. [108]

Buduće biomedicinske primjene CuO nanočestica intenzivno su usmjerene na otkrivanje bolesti i mogu predstavljati potencijal primjena u mnogim drugim područjima, na primjer, u otkrivanju virusa u ljudskom tijelu. [109] U nedavnoj studiji razvila se visoko osjetljiva i selektivna metoda za otkrivanje virusa gripe H1N1. Princip ove metode temelji se na obilježavanju antitijela uporabom CuO nanočesticama. [110] Metoda je enzimatski kromogeni pristup, koji pripada takozvanim metodama enzimskog imunološkog ispitivanja (*ELISA*) i pokazala se vrlo osjetljivom i bržom u usporedbi s drugim srodnim metodama.

Nanočestice CuO uglavnom se koriste kao antimikrobna sredstva. Koriste se u bolnicama zbog njihove antimikrobne sposobnosti da ubiju više od 99,9% gram-pozitivnih i negativnih bakterija u roku od 2 sata nakon izlaganja, ako se primijeni odgovarajuća doza. Studije su izvijestile da upotreba CuO smanjuje pojavu bolničkih infekcija i troškove povezane sa zdravstvenom zaštitom u zdravstvenim ustanovama. Posteljina koja sadrži CuO nanočestice

smatra se jednom od najzanimljivijih inovacija u medicinskoj skrbi, jer smanjuje vezanost mikroba, a time i mikrobne infekcije u bolnicama. [111] Prethodni je rad pokazao da CuO nanočestice također imaju blagotvorne učinke na kožu. Studije provedene na ženama koje su koristile jastučnice i posteljine koje sadrže CuO nanočestice otkrile su poboljšani aspekt kože lica i povećanje elastičnosti kože stopala pomoću čarapa impregniranih nanočesticama bakrenog oksida. [112] Neke prednosti upotrebe bakar-oksida u bolničkom tekstilu su:

(1) Učinkovit je protiv osjetljivih i na antibiotike otpornih mikroorganizama koji sudjeluju u bolničkim infekcijama.

(2) Ima širok antifungalni spektar i antibakterijska svojstva.

(3) Inhibira biofilm ili razvoj mikroorganizama u povezanim zajednicama na površini materijala presvučenih CuO nanočesticama.

(4) Ne uzrokuje iritaciju ili senzibilizaciju kože.

(5) Sigurno je za ljude ako se koristi izvana i u malim količinama.

Druga primjena ovih nanočestica oslanja se na njihovu aktivnost zacjeljivanja rana. Za liječenje opeklina i drugih ozljeda kože razvijeni su razni oblozi za rane od različitih materijala i tkanine. Dokazano je da je iscjeliteljska aktivnost u strogoj korelaciji sa sposobnošću CuO nanočestica da ograniče mikrobijsku kolonizaciju tretiranih područja kako bi se izbjegla infekcija, istodobno promičući regeneraciju oštećenog tkiva. [113]

Da bi poboljšali svoje primjene na biomedicinskom polju, znanstvenici nastoje pronaći optimalne pristupe sintezi kako bi se smanjila toksičnost CuO nanočestica, ali istovremeno zadržala ili čak poboljšala njihova učinkovitost u dijagnozi i terapiji. [108]

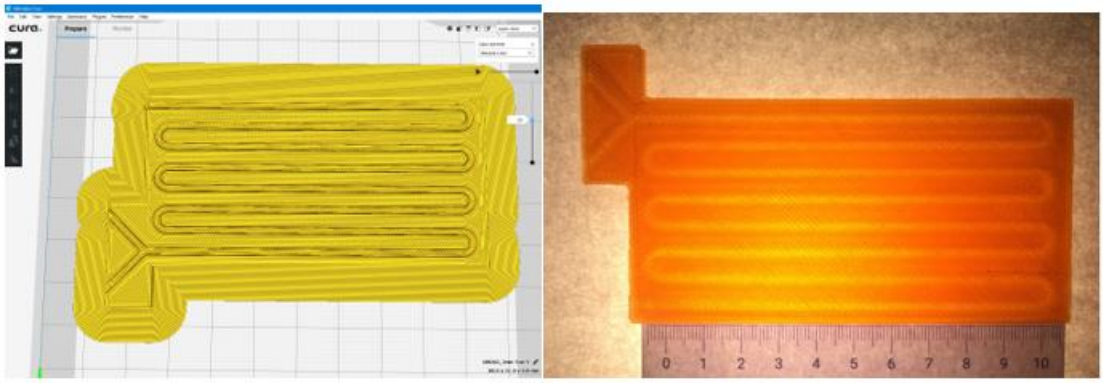
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Izrada milireaktora

Proizvodnjom rastaljenim filamentom (engl. *Fused filament fabrication*, FFF) na Ultimaker 2 pisaču izrađen je milireaktor s Y oblikom ulazne sekcije, tzv. milimiješalom Y oblika (slika 15.).

Materijal: PLA, Formfutura VOF, Nizozemska, filament 2,85 mm

Vrijeme izrade milireaktora: 120 min



Slika 15. Prikaz lijevo: poprečni presjek iz programa za „slikanje“ Cura 4.0; Prikaz desno: izrađeni milireaktrori s dva oblika ulazne sekcije.

Karakteristike milireaktora:

Unutarnji promjer kružnog kanala: ϕ = 2 mm

Duljina kanala: l = 640 mm

Volumen reaktora: V = 2 mL

3.2. Priprava otopina

Za niz eksperimenata provedenih u cilju pronalaženja najboljih reakcijskih uvjeta sinteze CuO nanočestica korišten je bakrov (II) acetat monohidrat, dimetil sulfoksid (DMSO), kloroform, natrijev hidroksid i ledena octena kiselina.

Reaktanti korišteni za sintezu CuO nanočestica su bakrov (II) acetat monohidrat i dimetil sulfoksid (DMSO). U cilju ispitivanja što više uvjeta te utjecaja reaktanata na sintezu CuO nanočestica, osim navedenih reaktanata, kroz eksperimente sinteze korišten je kao katalizator natrijev hidroksid te otapala kloroform i ledena octena kiselina. Otopina bakrovog (II) acetata monohidrata se priprema na način da se pripravi odgovarajuća odvaga krutog uzorka, koja se prebaci u odmjernu tikvicu i otopi u malo destilirane vode. Voda se zatim polako dodaje do oznake u odmjernoj tikvici. Koncentracija bakrovog (II) acetata monohidrata korištena u prvim sintezama je 0,2 M, nakon čega se zbog mnogih problema koji se javljaju, a o kojima će više govora biti u poglavlju *Rezultati i rasprava*, koncentracija smanjila do 0,02 M. Otopina natrijevog hidroksida koncentracije 0,2 M se priprema na način opisan u prethodnim rečenicama. Ledena octena kiselina dodana je u otopinu bakrovog (II) acetata monohidrata kao otapalo. Dodavan je 1 mL ledene octene kiseline na 25 mL bakrovog (II) acetata monohidrata koncentracije 0,2 M. Za jednu od odvaga natrijevog hidroksida, kao otapalo se umjesto vode koristio kloroform. No, s obzirom na slabu toljivost natrijevog hidroksida u kloroformu, najveći dio odvage se nije uspio otopiti.

Sinteza bakrovog (II) oksida uz reaktant bakrov acetat i natrijev hidroksid odvija se prema reakciji (16) :

$$NaOH + Cu(CH_3COO)_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 + CH_3COONa \longrightarrow CuO + H_2O \qquad (16)$$

U radu su korištene sljedeće kemikalije:

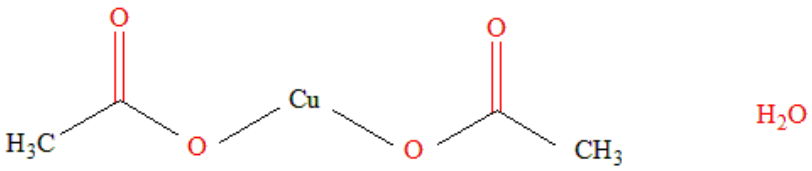
- Bakrov(II)acetat hidrat, $Cu(CH_3COO)_2 \times H_2O$

- Proizvođač: Kemika, Zagreb

- Čistoća: p.a.

- Mr: 199,65 $gmol^{-1}$

- Strukturna formula:



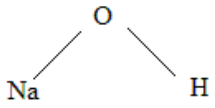
- Natrijev hidroksid, NaOH

- Proizvođač: Alkaloid, Skopje

- Čistoća: p.a.

- Mr: 40,00 $gmol^{-1}$

- Strukturna formula:



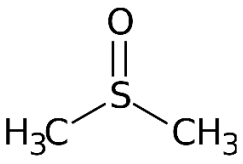
- Dimetil sulfoksid, DMSO

- Proizvođač: Gram-mol, Zagreb

- Čistoća: p.a.

- Mr: 78,13 $gmol^{-1}$

- Strukturna formula:



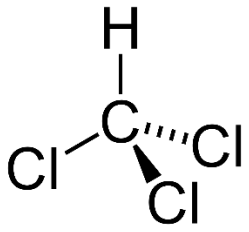
- Kloroform

- Proizvođač: Lach-Ner, Zagreb

- Čistoća: p.a.

- Mr: 119,38 $gmol^{-1}$

- Strukturna formula:



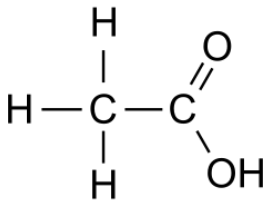
- Ledena octena kiselina

- Proizvođač: Macron Fine Chemicals, USA

- Čistoća: p.a.

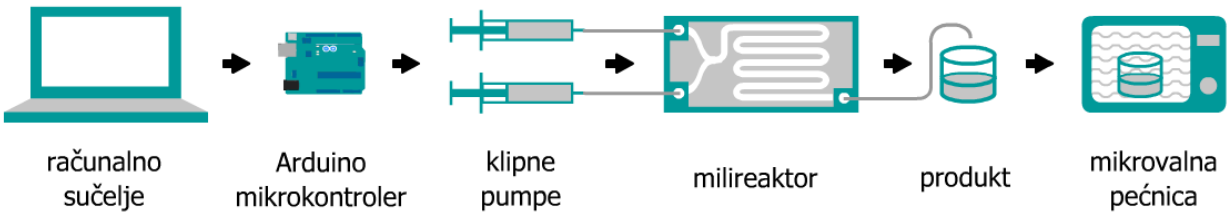
- Mr: 60,05 $gmol^{-1}$

- Strukturna formula:



3.3. Metoda priprave koloida u milireaktoru

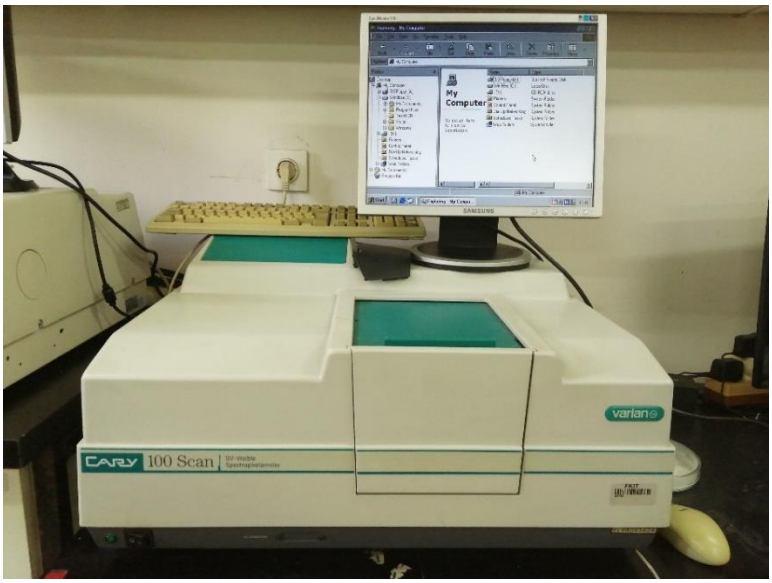
Kako bi se dobili precipitati odnosno koloidne otopine u milireaktoru iz kojih se dalje pomoću mikrovalnog zračenja dobivaju nanočestice bakrovih oksida ispitana su različita otapala, a kao polazna sol korišten je bakrov (II) acetat u svim sintezama. Korišteni milireaktor dizajniran je tako da ima dva ulaza kroz koji protječu reaktanti do mjesta spajanja u milimiješalici Y oblika. Nakon toga započinje reakcija koja se odvija cijelom duljinom reaktora, a nastali produkt se skuplja na izlazu iz cijevi. Shematski prikaz procesa sinteze pomoću milireaktora nakon čega je produkt podvgnut mikrovalnom zračenju prikazan je na slici 16. Protok reaktanata se regulira preciznim klipnim pumpama u koje su postavljene šprice volumena 20 mL.U jednoj šprici je vodena otopina bakrovog (II) acetata različitih koncentracija (0,2 M, 0,02 M, 0,01 M). U drugoj šprici korišteni su različiti prekursori kako bi se ispitao utjecaj na nastajanje koloida. Navedeno je bitno jer može doći čepljenja milireaktora što nije poželjno jer u kontinuiranoj sintezi ne smije doći do zastoja. Nakon pripreme otopina, iste se prenose u šprice od 20 mL. Pri prijenosu otopina u šprice bitno je paziti da u špricama nema zaostalog zraka jer to utječe na stabilnost protoka u milireaktoru. Također je bitno pratiti strujanje tijekom provođenja sinteze da ne dođe do povratka toka u smjeru pumpi. Reakcija se provodi na način da se zadaju različiti protoci pri čemu se dobivaju različita vremena zadržavanja u milireaktoru, τ. Nakon što prođe vrijeme stabilizacije, odnosno nekoliko vremena zadržavanja, postiže se stacionarno stanje u milireaktoru te se tada skuplja produkt na izlazu. Također, prati se promjena pH pomoću pH-metra S20 SevenEasy.



Slika 16. Shematski prikaz procesa sinteze pomoću milireaktora potpomognute mikrovalnim zračenjem.

3.4. Metode karakterizacije CuO nanočestica

UV/VIS spektri snimljeni su na Varian Cary 100 spektrofotometru (slika 17.) koji omogućuje mjerenje u transmisiji, refleksiji ili zračenju duž valnih duljina vidljivog dijela spektra, pri čemu se dobiva spektrofotometrijska krivulja. Uzorci su snimani na valnoj duljini od 200 nm do 900 nm. Analiza je provedena u kvarcnoj kiveti, koristeći destiliranu vodu kao referentno otapalo. Krivulje su obrađene u računalnom programu SpectraGryph 1.2.



Slika 17. UV/VIS Varian Cary 100 spektrofotometar

IR spektar snimljen je pomoću FTIR-8400S Shimadzu spektrometra (slika 20.) korištenjem prigušene totalne refleksije (ATR). Bilježena je apsorbancija u području između 400 i 4000 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 1 cm^{-1} i 16 snimanja.

Slika 18. FTIR-8400S Shimadzu

3.5. Različiti reakcijski uvjeti sinteza provedenih u milireaktoru

3.5.1. Priprema koloida s NaOH

Pošto je u ovom radu prvi puta korištena priprema koloida CuO u milireaktoru za prvi set sinteza su odabrani po literaturi bakrov (II) acetat monohidrat koncentracije 0,2 M i vodena otopina natrijevog hidroksida koncentracije 0,2 M. U milireaktoru su ukupno provedene četiri sinteze uz različita vremena zadržavanja u milireaktoru. U tablici 1. prikazani su reakcijski uvjeti za prvi set sinteza.

Tablica 1. Reakcijski uvjeti za prvi set sinteza.

Redni broj uzorka	Protok ($Cu(Ac)_2$ 0,2M)	Protok (NaOH 0,2 M)	τ, vrijeme zadržavanja (min)
1	200	200	5,0
2	200	50	8,0
3	200	100	6,7
4	100	200	6,7

3.5.2. Priprema koloida s NaOH i ledenom octenom kiselinom

Za drugi eksperimentalni set sinteza korišten je bakrov (II) acetat monohidrat koncentracije 0,2 M otopljen u ledenoj octenoj kiselini i vodena otopina natrijevog hidroksida koncentracije 0,2 M. U milireaktoru ukupno provedene tri sinteze prikazane u tablici 2., uz različite režime strujanja reaktanata i praćenja promjene pH vrijednosti pomoću pH metra.

Tablica 2. Reakcijski uvjeti za drugi set sinteza

Redni broj uzorka	Protok ($Cu(Ac)_2$ 0,2M +CH_3COOH)	Protok (NaOH 0,2 M)	pH	τ, vrijeme zadržavanja (min)
5	200	400	4,97	3,3
6	400	200	4,25	3,3
7	200	200	4,38	5,0

3.5.3. Priprema koloida s NaOH, lednom octenom kiselinom i kloroformom

Za treći eksperimentalni set sinteza korišten je bakrov (II) acetat monohidrat koncentracije 0,2 M otopljen u ledenoj octenoj kiselini i otopina natrijevog hidroksida u kloroformu. Iako je natrijev hidroksid slabo topljiv u kloroformu, provedene su sljedeće sinteze prikazane u tablici 3. Kao i u prethodnim sintezama, praćen je pH.

Tablica 3. Reakcijski uvjeti za treći set sinteza

Redni broj uzorka	Protok ($Cu(Ac)_2$ 0,2M + CH_3COOH)	Protok (NaOH + $CHCl_3$)	pH	τ, vrijeme zadržavanja (min)
8	400	200	4,04	3,3
9	200	400	4,06	3,3
10	200	200	4,09	5,0

3.5.4. Priprema koloida s DMSO

Za četvrti eksperimentalni set sinteza korišten je bakrov (II) acetat monohidrat i dimetil sulfoksid. Koncentracija bakrovog (II) acetata se mijenjala između 0,02 M i 0,1 M. S DMSO je napravljen najveći broj sinteza uz različite koncentracije bakrovog (II) acetata i vremena zadržavanja u milireaktoru. Popis svih provedenih sinteza je dan u tablici 4.

Tablica 4. Reakcijski uvjeti za četvrti set sinteza

Redni broj uzorka	Protok ($Cu(Ac)_2$ 0,02M)	Protok (DMSO)	pH	τ, vrijeme zadržavanja (min)
11	200	400	6,78	3,3
12	400	200	5,87	3,3
13	200	200	6,07	5,0
Redni broj uzorka	**Protok ($Cu(Ac)_2$ 0,1M)**	**Protok (DMSO)**	**pH**	**τ, vrijeme zadržavanja (min)**
14	200	400	6,72	3,3
15	400	200	5,33	3,3
16	200	200	5,66	5,0
Redni broj uzorka	**Protok ($Cu(Ac)_2$ 0,02M)**	**Protok (DMSO)**	**pH**	**τ, vrijeme zadržavanja (min)**
17	200	400	6,89	3,3
18	400	200	5,84	3,3
19	200	200	5,88	5,0
Redni broj uzorka	**Protok ($Cu(Ac)_2$ 0,1M)**	**Protok (DMSO)**	**pH**	**τ, vrijeme zadržavanja (min)**
20	200	500	6,89	2,8
21	200	300	6,66	4,0
22	200	600	7,41	2,5
23	200	700	9,25	2,2
Redni broj uzorka	**Protok ($Cu(Ac)_2$ 0,02M)**	**Protok (DMSO)**	**pH**	**τ, vrijeme zadržavanja (min)**
24	200	300	6,84	4,0
25	200	500	7,49	2,85
26	200	600	7,70	2,5
27	200	700	8,01	2,2

3.6. Mikrovalno zračenje uz različite uvjete

Nakon pripreme koloida u milireaktoru, 2 mL skupljenog produkta su prebačena u staklenu bočicu s čepom te su podvrgnuti mikrovalnom zračenju. Uzorci su stavljani u mikrovalnu u vremenskim intervalima od 10 sekundi uz promjenu snage (100, 180, 300, 450, 600 i 800 W) kako bi se vidio potencijalni utjecaj zračenja na nastanak različitih nanočestica bakrovih oksida. U tablicama 5. i 6. prikazani su uvjeti mikrovalnog zračenja za drugi i treći set sinteza.

Tablica 5. Uvjeti mikrovalnog zračenja za drugi set sinteza

Redni broj uzorka	SNAGA / W	VREMENSKI INTERVAL / s
5	300	10
6	300	10
7	300	10

Tablica 6. Uvjeti mikrovalnog zračenja za treći set sinteza

Redni broj uzorka	SNAGA / W	VREMENSKI INTERVAL / s
8	300	10
9	300	10
10	300	10

Uzorci četvrtog seta sinteza također su bili podvrgnuti mikrovalnom zračenju. Svaki od uzoraka podijeljen je u šest bočica po 2 mL i podvrgnut različitim snagama mikrovalnog zračenja. Kao primjer u tablici 7. naveden je samo jedan uzorak. Za ostale uzorke iz četvrtog seta sinteza vrijedi isti uvjeti.

Tablica 7. Uvjeti mikrovalnog zračenja za uzorak broj 11.

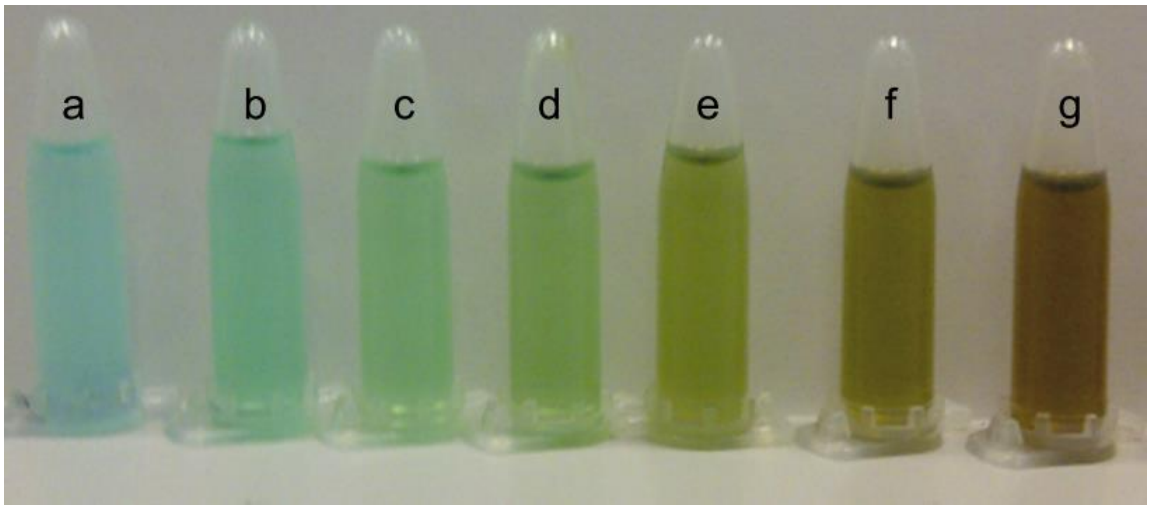
Redni broj uzorka	SNAGA / W	VREMENSKI INTERVAL / s
11a	100	10
11b	180	10
11c	300	10
11d	450	10
11e	600	10
11f	800	10

4. REZULTATI I RASPRAVA

Ukupno su se provela četiri eksperimentalna seta sinteza nanočestica bakrovih oksida, uz mijenjanje reaktanata te potom i reakcijskih uvjeta (vremena zadržavanja u milireaktoru i koncentracije reaktanata). Nakon što su provedene sinteze u milireaktoru, uzorci su podvrgnuti mikrovalnom zračenju kako bi se došlo do potencijalnog zaključka o utjecaju mikrovalnog zračenja na nastanak nanočestica.

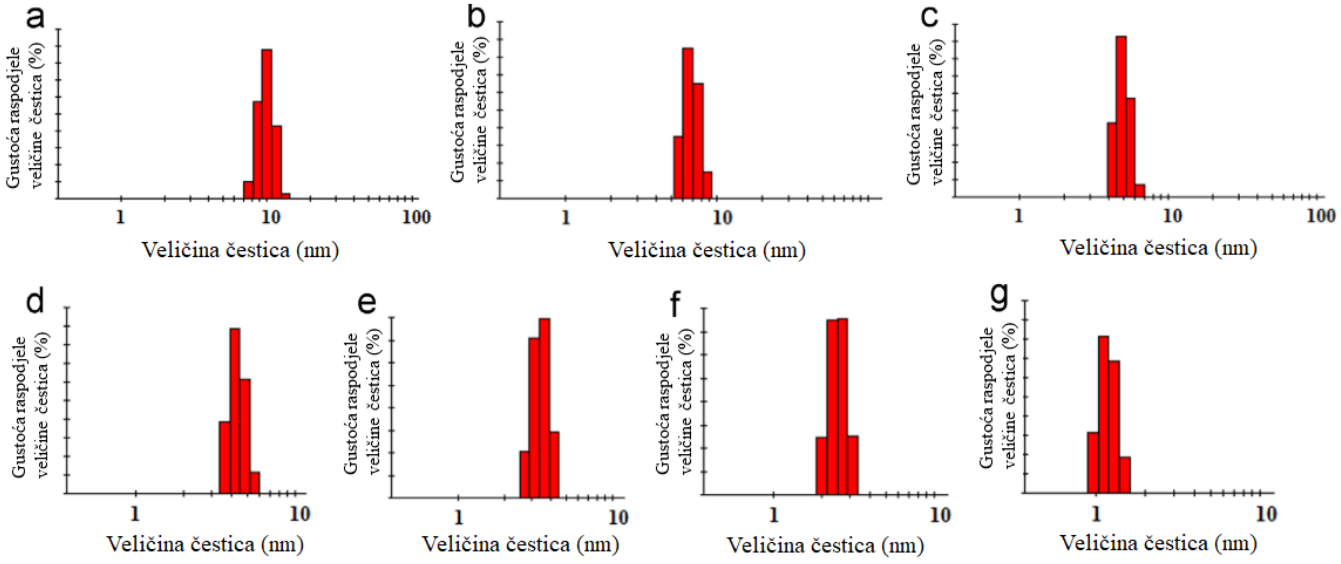
Rad Daghera i sur. [90] povezuje veličinu nanočestica s bojom uzorka. Kroz razne metode karakterizacije potvrđuju navedenu tezu. U radu prikazuju rezultate pretražnog elektronskog mikroskopa (engl. *scanning electron microscope,* SEM), transmisijske elektronske spektroskopije, dinamičkog raspršivanja svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering,* DLS), UV/VIS spektroskopije i fotoluminescencije (engl. *photoluminiscence spetroscopy,* PL). [90] S obzirom na ograničenost dostupnih tehnika karakterizacije, ovaj rad je poslužio za usporedbu dobivenih koloida.

Na slici 19. prikazana je postupna promjena boje tijekom različitih faza eksperimenta koja je povezana sa veličinom nanočestica. Pod (a) prikazana je svijetlo plava boja koja nastaje otapanjem prekursora, nakon toga (b) prikazuje boju nakon 3 sata miješanja. Nakon 24 sata starenja dobivena je boja pod (c), a od (d) do (g) prikazana je postupna promjena boje od zelenkaste do smeđe ponavljanjem mikrovalnih ciklusa od 10 do 34 puta. Slika 20. prikazuje histograme raspodjele veličine koloidnih nanočestica CuO. Na slici 19. uzorak (e) odgovara histogramu (a) na slici 20. Isto tako uzorci (f) i (g) sa slike 19. odgovaraju histogramima (c) i (f) na slici 20. Povezujući uzorke prikazane na slici 19. sa njima pripadajućim histogramima (slika 20.) može se zaključiti da uzorak tamnije boje sadrži čestice manje veličine.



Slika 19. Postupna promjena boje otopine tijekom faza sinteze: (a) dok su se prekursori otapali, (b) 3 sata miješanja, (c) 24 sata starenja, (d - g) mikrovalnog napretka u smanjenju veličine nanočestica CuO, ponavljani su ciklusi 10, 20, 28, 34 puta

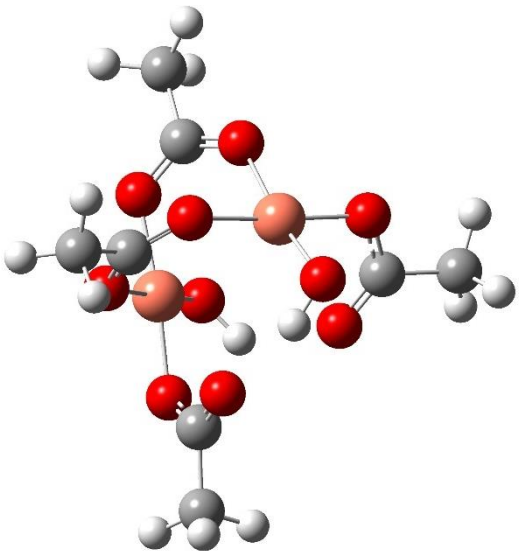
.



Slika 20. Histogrami raspodjele veličine koloidnih nanočestica CuO, radni ciklus mikrovalne pećnice ponovljen je (a) 20, (b) 24, (c) 28, (d) 30, (e) 32, (f) 34 i (g) 36 puta.

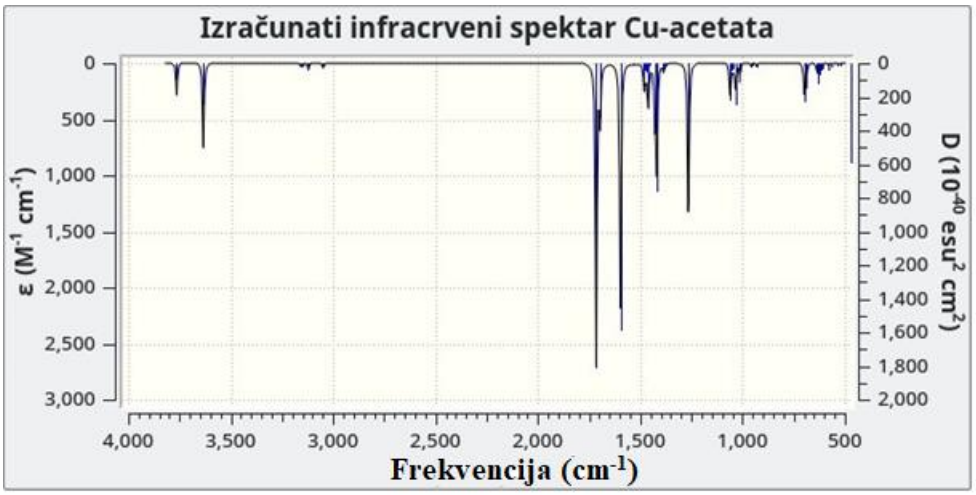
4.1. Kvantnokemijski izračuni

Navedeni eksperimentalni rezultati za FTIR-spektar mogu se dobro protumačiti i kvantnokemijskim izračunima. Za tu svrhu uporabljen je programski paket Gaussian 09. Na razini teorije funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) s funkcionalom korelacije i izmjene B3LYP i 6-311++G (d, p) skupom baznih funkcija, izračunata je ravnotežna geometrija (konformacija) bakrovog acetata u osnovnom stanju.



Slika 21. Prikaz konformacije bakrovog (II) acetata u osnovnom stanju

Na slici 21. prikazana je konformacija bakrovog (II) acetata u osnovnom stanju. Atomi bakra prikazani su narančastom, atomi kisika crvenom, ugljika tamnosivom a vodika svjetlosivom bojom. U prikazanoj molekuli atomi kisika vezani su za tom bakra jednostrukom kovalentnom vezom, isto kao što je to i u jednoj molekuli CuO. Izračuni pokazuju da frekvencija istezanja CuO veze u jednoj izoliranoj CuO molekuli iznosi 589 cm^{-1}, i to je jedina titrajna frekvencija koju ta molekula ima. Taj rezultat se kvantitativno dobro poklapa s izmjerenom frekvencijom od 532 cm^{-1}, prikazanoj na slici 14. Izračunata vrijednost je oko 10% viša od eksperimentalne jednostavno zato što je račun proveden za jednu izoliranu molekulu. Stvarno okruženje te molekule utječe na njezinu frekvenciju tako što ju snižava.

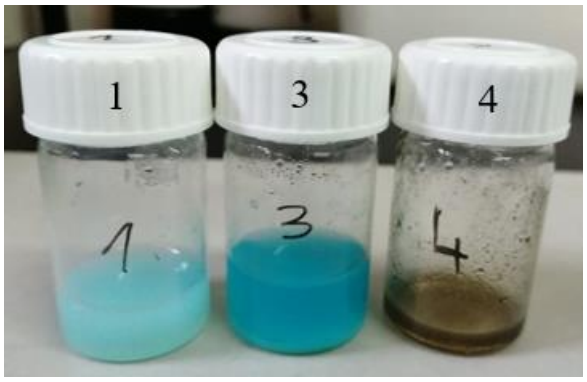


Slika 22. Izračunati FTIR spektar bakrovog (II) acetata

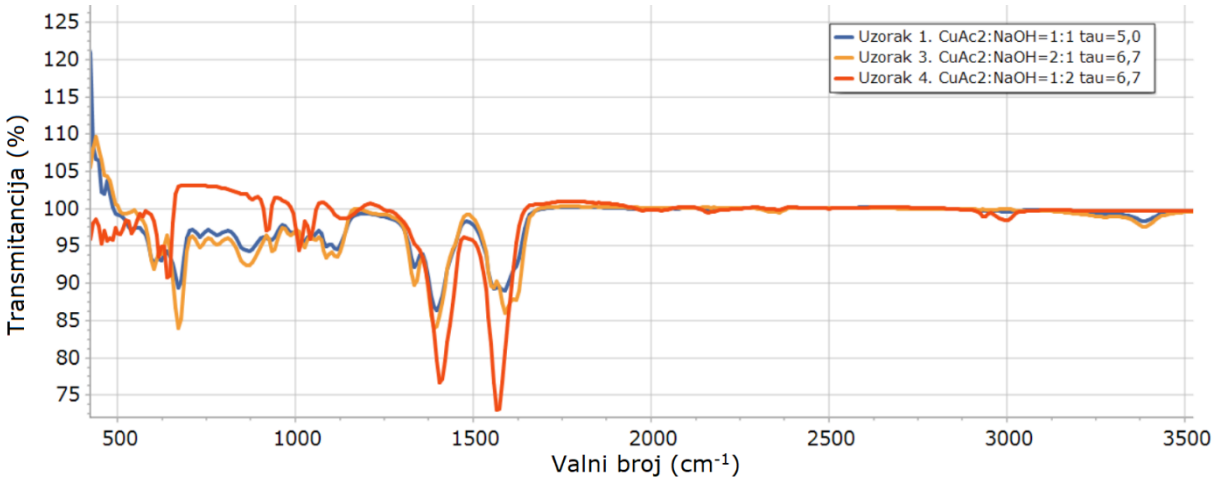
Na slici 22. prikazan je izračunati infracrveni spektar bakrovog (II) acetata. Izračunate frekvencije u rasponu od 524 cm^{-1} do 607 cm^{-1} pripadaju miješanim modovima titranja, koji uključuju istezanje Cu-O veze. Područje frekvencija od 1536 cm^{-1} do 1714 cm^{-1} pripada miješanim modovima titranja u kojima dominiraju C=O istezanja. Ostale frekvencije u području od 614 cm^{-1} do 1480 cm^{-1} pripadaju različitim modovima titranja metilne skupine, a područje iznad 3000 cm^{-1} pripada C-H i O-H istezanjima. Ovaj kratki opis izračunatih vibracijskih frekvencija bakrovog (II) acetata dobro se poklapa s izmjerenim infracrvenim spektrom prikazanim na slici 14.

4.2. Koloidi s NaOH

Slika 23. prikazuje uzorke iz prvog seta sinteza nakon mikrovalnog zračenja snage 300 W. Po boji se jasno vidi da kod uzorka 4 postoji promjena u odnosu na uzorke 1 i 3, po čemu se može zaključiti da u uzorku 4 vjerovatno dolazi od nastajanja nanočestica CuO. Kod uzorka 2 došlo je do začepljenja reaktora zbog prevelike koncentracije bakrovog (II) acetata, odnosno dugog vremena zadržavanja (τ = 8 min), pa je taj uzorak odbačen. Osnovni uvjet sinteze u milireaktoru je stabilni tok fluida pri čemu ne smije doći do začepljenja reaktora. Ukoliko je koncentracija reaktanata prevelika uz dugo vijeme zadržavanja dolazi do nastajanja velike količine precipitata koji aglomeriraju i posljedično blokiraju kanal u milireaktoru. Kod prvog seta sinteza zbog nedovoljno skupljenog uzorka nije izmjeren pH.



Slika 23.Uzorci prvog seta sinteza nakon mikrovalnog zračenja

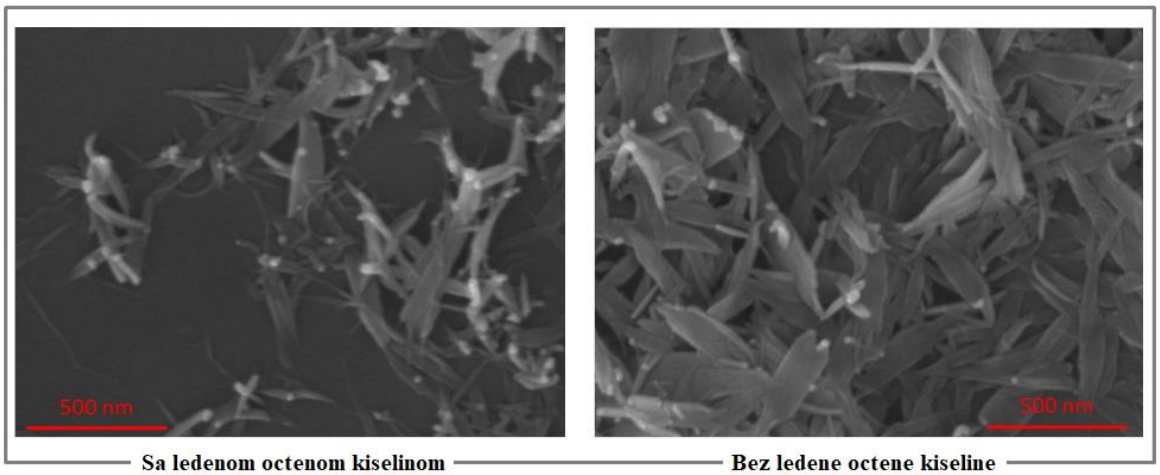


Slika 24.FTIR spektar za prvi set sinteza

Na slici 24. prikazan je FTIR spektar za prvi set sinteza. Uzorak 1, 3 i 4 se u većini izmjerenih frekvencija poklapaju. Za izdvojiti je frekvencija na 668 cm^{-1} uzorka 1, 674 cm^{-1} za uzorak 3 i 643 cm^{-1} za uzorak 4, što predstavlja frekvenciju istezanja CuO veze. Frekvencija se mijenja ovisno o okolišu u kojem se pojedina molekula nalazi, odnosno ovisi o eksperimentalnim uvjetima koji su za svaki od tri uzorka različiti. Područje frekvencije oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatnih skupina. Usporedbom spektara sva tri uzorka vidljivo je da uzorak 4 nema signal na frekvenciji koja odgovara vibracijama acetatnih skupina (3400 cm^{-1}).

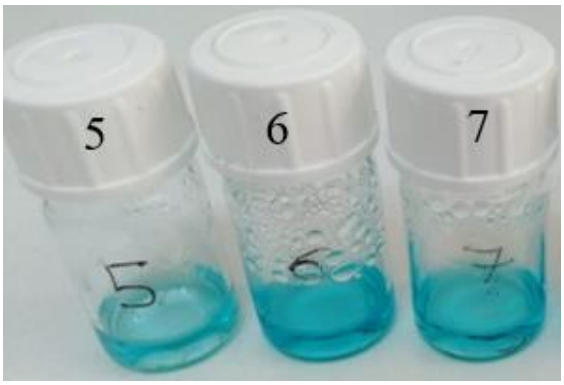
4.3. Koloidi s NaOH i ledenom octenom kiselinom

S obzirom da je u prethodnim sintezama dolazilo do začepljenja milireaktora ispitan je utjecaj dodatka ledene octene kiseline kako bi se smanjila ta mogućnost. Ledena octena kiselina korištena je jer smanjuje hidrolizu bakrovog (II) acetata. [114] Također, u radu Reilly dobivena je uža raspodjela veličina čestica bakrovog oksida i smanjena nepravilnost u obliku nastalih igličastih kristala prikazanih na slici 25. [115] Zbog navedenih literaturnih spoznaja ispitan je utjecaj dodatka ledene octene kiseline u vodenoj otopini NaOH.

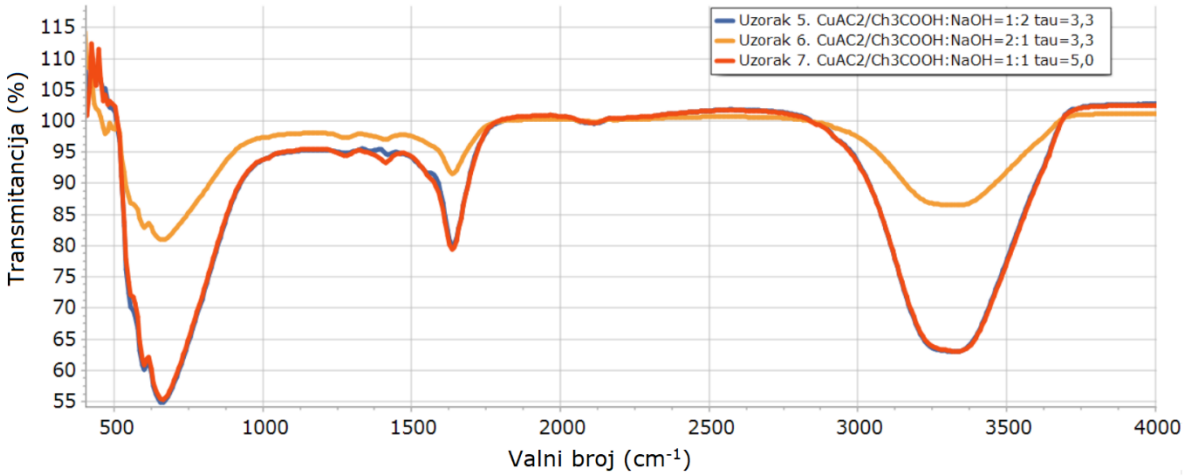


Slika 25. Prikaz SEM rezultata za uzorke sa i bez ledene octene kiseline [115]

Na slici 26. prikazani su uzorci iz drugog seta sinteza nakon što su bili podvrgnuti mikrovalnom zračenju snage 300 W. Po boji se zaključuje da čak i korištenjem mikrovalnog zračenja ne dolazi do promjene, odnosno ne dolazi do nastanka stabilnih nanočestica CuO. Uzrok tome je najvjerovatnije prevelika količina ledene octene kiseline koja je inhibirala hidrolizu bakrovog (II) acetata i time spriječila nastajanje velike količine precipitata koji se u dalje mikrovalnim zračenjem pretvaraju u koloide bakrovih oksida. Izmjerene pH vrijednosti triju ispitivanih uzoraka bliskih su vrijednosti, bez značajnih odstupanja. Uzorku 5 izmjereni pH iznosi 4,97, za uzorak 6 pH iznosi 4,25 te za uzorak 7 pH iznosi 4,38.



Slika 26. Drugi eksperimentalni set sinteza

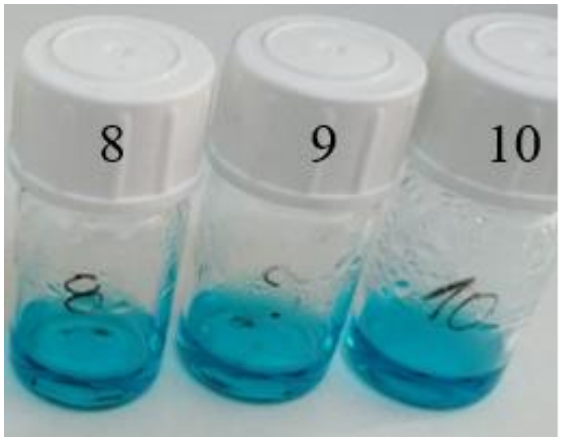


Slika 27. FTIR spektar za uzorke drugog seta sinteza

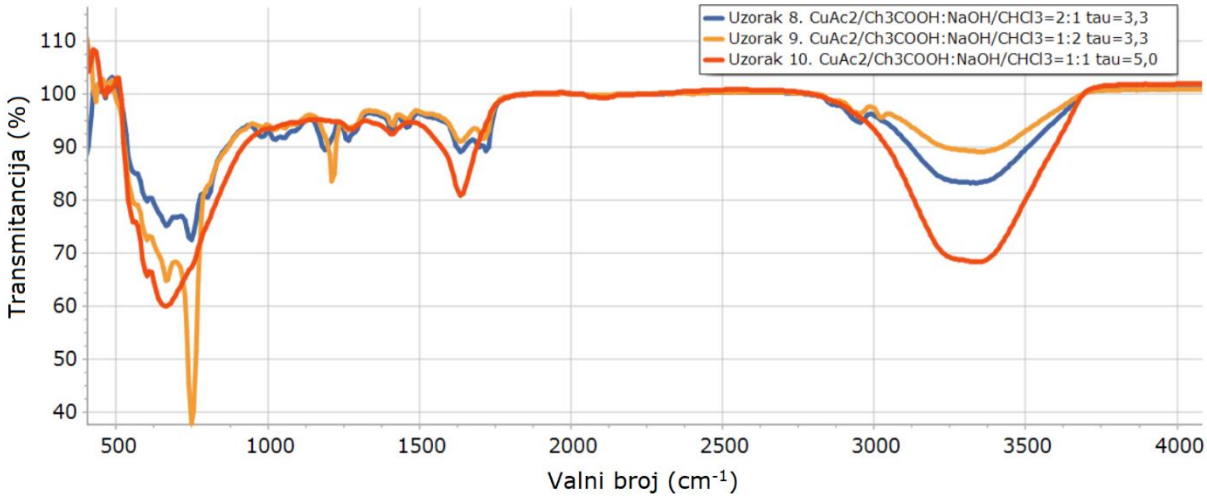
Na slici 27 prikazan je FTIR spektar za uzorke 5, 6, i 7. Frekvencijska područja se za izmjerene uzorke većinom preklapaju. Frekvencija na 667 cm^{-1} vidljiva je za sva tri uzorka i označava miješane module titranja koji uključuju istezanje Cu-O veze. Vibracije na frekvencijskom području od 3400 cm^{-1} označava acetatne skupine. Frekvencijsko područje oko 1600 cm^{-1} odgovara istezanjima C=O veze. Za izdvojiti je uzorak 6 (narančasta krivulja) koja ima vidljivo manji intenzitet transmitancije u odnosu na ostala dva uzorka.

4.4. Koloidi s NaOH, lednom octenom kiselinom i kloroformom

Slika 28. prikazuje uzorke iz trećeg seta sinteza nakon mikrovalnog zračenja snage 300 W. Poboljšanje sinteze nanočestica CuO ispitano je i dodatkom kloroforma, no vidljivo i po boji uzoraka na slici 28. da nisu dobiveni željeni produkti. Mogući razlog neuspjele sinteze je slaba topljivost NaOH u kloroformu. Izmjereni pH uzoraka su bliskih vrijednosti i iznose oko 4,05. Izmjereni pH kod drugog i trećeg seta sinteza je ispod 5 i primjećuje se da se boja ovih uzoraka (slika 26. i slika 28.) ne mijenja odnosno ne nastaju željeni produkti. To znači da pH ima značajnu ulogu kod sinteze nanočestica bakrovih oksida.



Slika 28. Uzorci iz trećeg seta sinteza



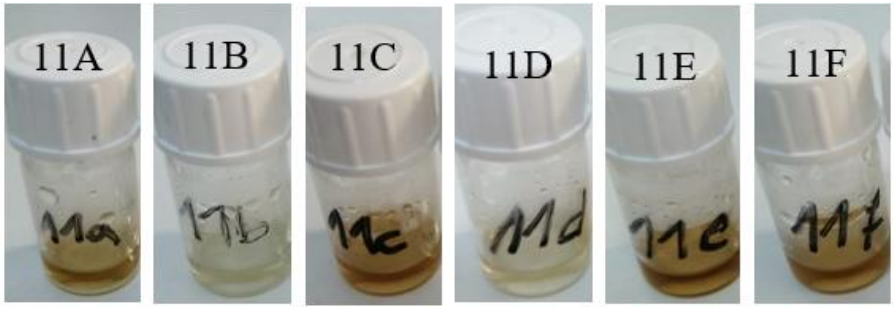
Slika 29. FTIR spektar za uzorke trećeg seta sinteza

Slika 29. prikazuje FTIR spektar za uzorke 8,9,10. Istezanja C=O veze odgovara vibracijama oko 1600 cm^{-1}, a Cu-O istezanja vidljiva su na oko 660 cm^{-1}. Anomalija koja se primjećuje na uzorku 9 prikazanom narančastom bojom krivulje može se pripisati prevelikom količinom CHCl3 jer ga ima duplo više nego u ostalim uzorcima.

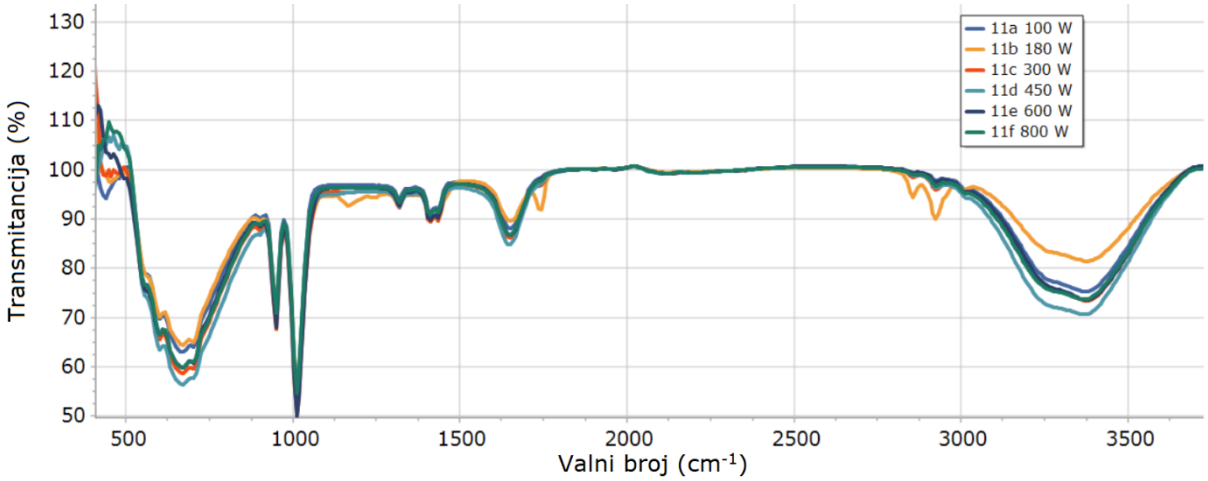
4.5. Koloidi s DMSO

Najveći broj prikupljenih uzoraka (ukupno 17) pripada četvrtom setu sinteza. Uzorci su sintetizirani u milireaktoru i podvrgnuti mikrovalnom zračenju pod različitim snagama (100 W, 180 W, 300 W, 450 W, 600 W i 800 W). Uvjeti sinteze prikazani su u tablici 4.

Slika 30. prikazuje uzorak 11 podijeljen u 6 bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 11 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:2. Izmjereni pH uzorka je 6,78 te dolazi do promjene boje nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja.



Slika 30. Uzorak 11 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (11A- 100 W, 11B- 180 W, 11C- 300 W, 11D- 450 W, 11E- 600 W i 11F- 800 W)

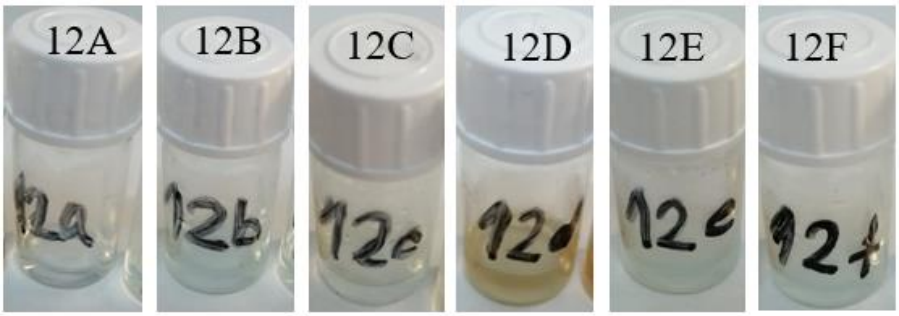


Slika 31. FTIR spektar uzorka 11 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (11A- 100 W, 11B- 180 W, 11C- 300 W, 11D- 450 W, 11E- 600 W i 11F- 800 W)

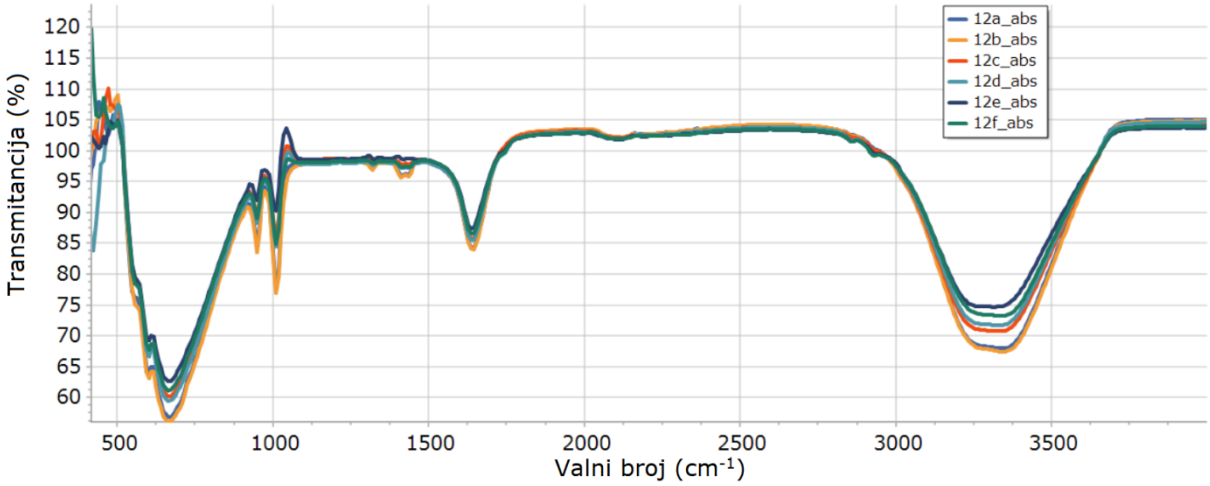
Sve FTIR krivulje za uzorak 11 prikazane na slici 31. su slične što govori da ili su najvjerojatnije iste vrste spojeva ili dolazi do preklapanja pojedinih funkcionalnih skupina koje predstavljaju istezanje Cu-O veze sa upotrebljenim DMSO u sintezi. Frekvencijski područje oko 3400 cm^{-1} odgovara acetatnim skupinama. Frekvencije na 1600 cm^{-1} odgovaraju C=O istezanjima. Krivulja uzorka 11b (žuta boja) odstupa od ostalih uzoraka i ima izraženo

frekvencijsko područje na 1742, 2853 i 2926 cm^{-1}. Boja uzorka 11b, kao i 11d, razlikuje se od ostalih uzoraka što je vidljivo na slici 30.

Slika 32. prikazuje uzorak 12 podijeljen u 6 bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Izmjereni pH uzorka je 5,87. Uzorci su nakon mikrovalnog zračenja poprimili razlicite boje vidljive na slici 32.



Slika 32. Uzorak 12 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (12A- 100 W, 12B- 180 W, 12C- 300 W, 12D- 450 W, 12E- 600 W i 12F- 800 W)



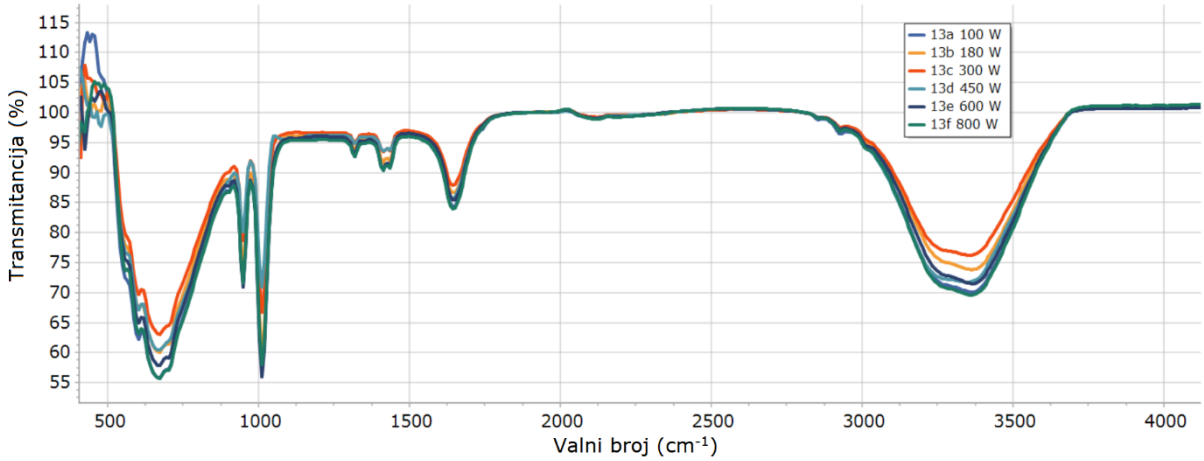
Slika 33. FTIR spektar uzorka 12 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (12A- 100 W, 12B- 180 W, 12C- 300 W, 12D- 450 W, 12E- 600 W i 12F- 800 W)

Slika 33. prikazuje FTIR spektar za uzorak 12. Frekvencijski područje oko 3400 cm^{-1} odgovara acetatnim skupinama. Frekvencije na 1600 cm^{-1} odgovaraju C=O istezanjima. U uzorku 12 omjer bakrovog (II) acetata i dimetil sulfoksida je 2:1, što znači da je dimetil sulfoksid bio u suvišku. To je bitno za napomenuti jer kod snimanja FTIR spektra dolazi do zasjenjena vibracija Cu-O veza i prevladavanja vibracija funkcionalnih skupina dimetil sulfoksida. Za dimetil sulfoksid su karakteristični frekvencijski maksimumi na 623 cm^{-1} i 653 cm^{-1} koja odgovaraju simetričnim i asimetričnim istezanjima S-C veze. Frekvencijska područja

koja odgovaraju istezanju CuO veze također se nalaze oko 600 cm^{-1}, pa je tu i očekivano proširenje frekvencijkog područja vidljivog na slici 33.

Slika 34. prikazuje uzorak 13 podijeljen u 6 bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 13 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:1. Izmjereni pH uzorka je 6,07. Nakon mikrovalnog zračenja najtamniju boju poprima uzorak 13d koji je podvrgnut zračenju snage 450 W.

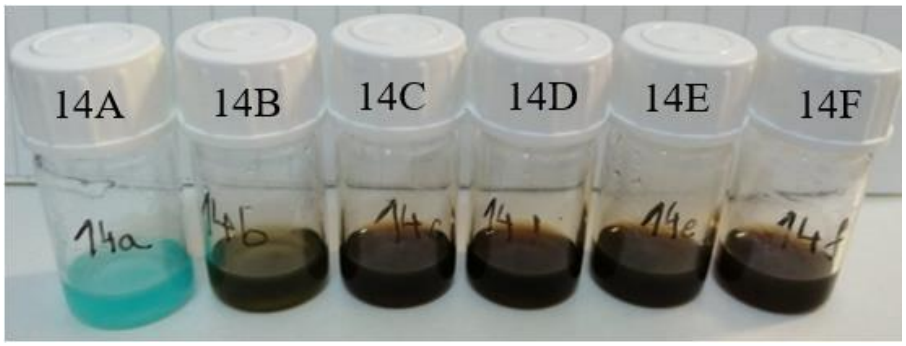
Slika 34. Uzorak 13 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (13A- 100 W, 13B- 180 W, 13C- 300 W, 13D- 450 W, 13E- 600 W i 13F- 800 W)



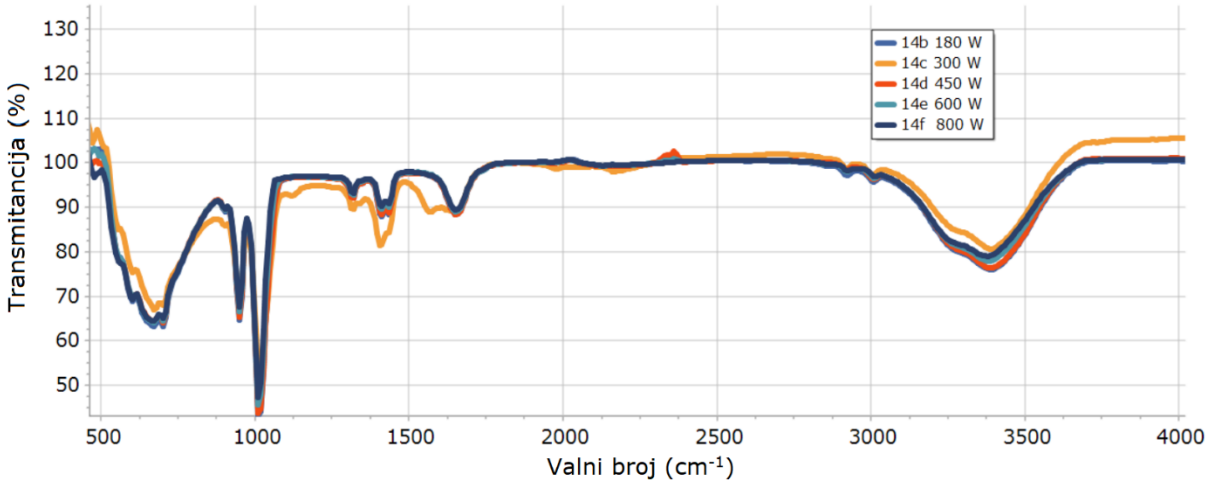
Slika 35. FTIR spektar uzorka 13 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (13A- 100 W, 13B- 180 W, 13C- 300 W, 13D- 450 W, 13E- 600 W i 13F- 800 W)

Snimljeni FTIR spektar na slici 35. odgovara uzorku 13. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, dok na 1600 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanjima C=O veze. Frekvencije izražene na 1000 cm^{-1} odgovaraju metilnim skupinama vezanim za sumpor te istezanjima S=O veze. Područje frekvencija oko 600 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida koji zasjenjuje vibracije Cu-O veze na istim frekvencijama. Spektri svih šest uzoraka prikazanih na slici 35. se poklapaju u svim frekvencijskim područjima.

Slika 36. prikazuje uzorak 14 podijeljen u 6 bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 14 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,1 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:2. Izmjereni pH uzorka je 6,72. Kod uzorka 14a koji je bio podvrgnut najslabijem mikrovalnom zračenju (100 W) ne primjećuje se promjena u boji. Uzorak 14b bio je pdvrgnut mikrovalnom zračenju od 180 W i vidljiva je zelenkasta boja uzorka. Tamnosmeđa boja uzorka upućuje na to da se u uzorku nalazi veliki broj precipitata i po smeđoj boji se pretpostavlja da su dobivene CuO nanočestice prosječne veličine čestica od 1 nm. [90]



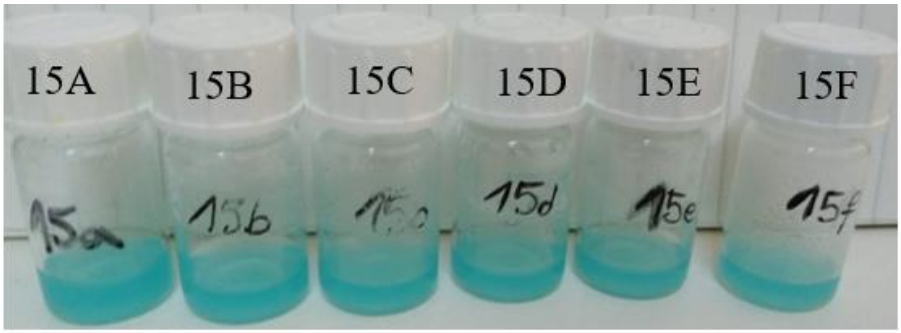
Slika 36. Uzorak 14 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (14A- 100 W, 14B- 180 W, 14C- 300 W, 14D- 450 W, 14E- 600 W i 14F- 800 W)



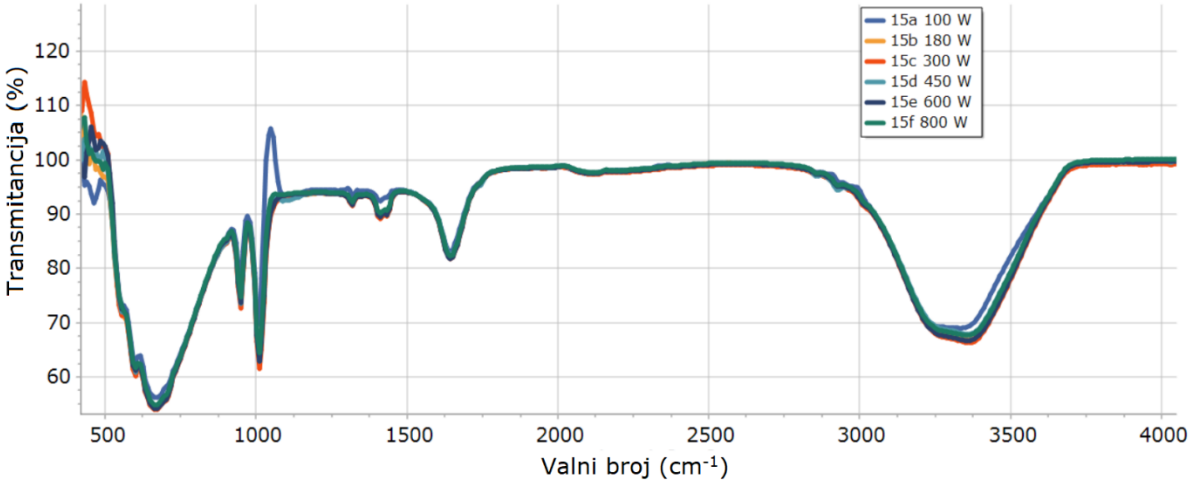
Slika 37. FTIR spektar uzorka 14 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (14A- 100 W, 14B- 180 W, 14C- 300 W, 14D- 450 W, 14E- 600 W i 14F- 800 W)

Slika 37. prikazuje FTIR spektar uzorka 14. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara acetatnim skupinama iz bakrovog (II) acetata. Frekvencije na 1600 cm^{-1} odgovaraju C=O istezanjima. Frekvencije izražene na 1000 cm^{-1} odgovaraju istezanjima metilnih skupina vezanih za sumpor u dimetil sulfoksidu. Široko područje oko 600 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida i istezanjima Cu-O veze.

Slika 38. prikazuje uzorak 15 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 15 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,1 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 2:1. Izmjereni pH uzorka je 5,33 te je boja svakog uzorka plava. Boja uzorka se ne mijenja u usporedbi sa plavom bojom početnog reaktanta bakrovog (II) acetata pa se može zaključiti da kod uzorka 15 mikrovalno zračenje nije imalo utjecaj na sintezu nanočestica CuO.



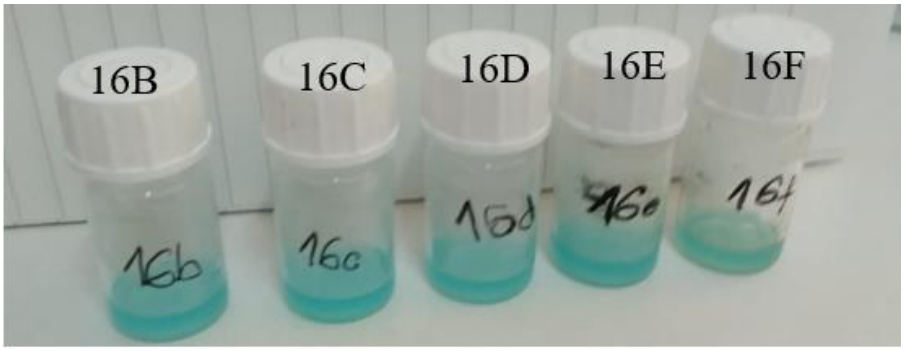
Slika 38. Uzorak 15 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (15A- 100 W, 15B- 180 W, 15C- 300 W, 15D- 450 W, 15E- 600 W i 15F- 800 W)



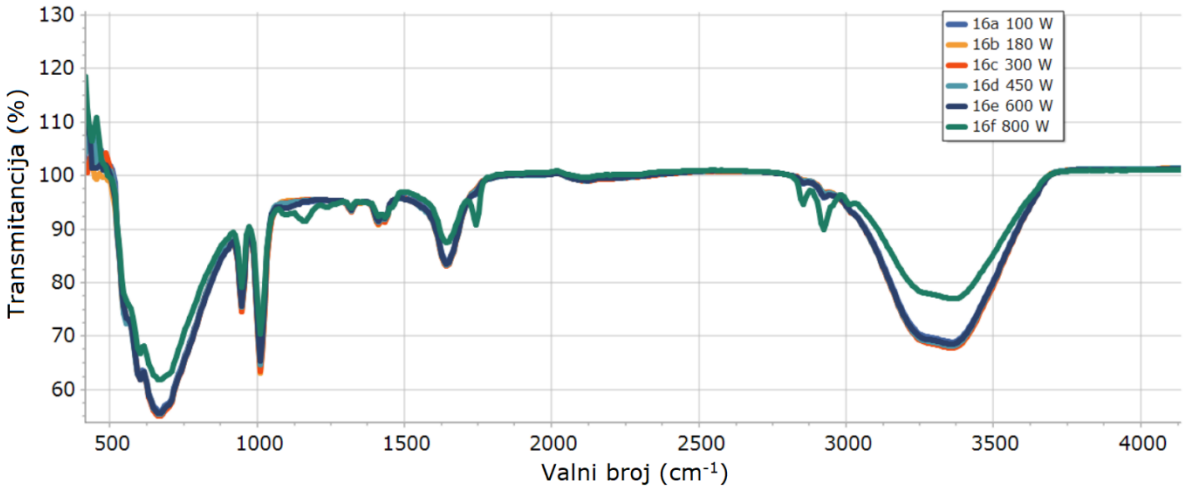
Slika 39. FTIR spektar uzorka 15 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (15A- 100 W, 15B- 180 W, 15C- 300 W, 15D- 450 W, 15E- 600 W i 15F- 800 W)

Na slici 39. je prikazan FTIR spektar uzorka 15. Svi spektri se podudaraju u svim područjima frekvenije, osim anomalije na 1000 cm^{-1} kod uzorka 15a. Ta anomalija se pripisuje pogrešci pri snimanju uzorka, odnosno lošoj izvedbi instrumenta. Frekvencijsko područje na 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, a na 1600 cm^{-1} istezanjima C=O veze. Frekvencije oko 1000 cm^{-1} odgovaraju vezama metilne skupine vezane za sumpor u dimetil sulfoksidu. Tek oko 600 cm^{-1} vidljivo je proširenje frekvencijskog područja koje odgovara istezanju Cu-O veze ali su te vibracije zasjenjene vibracijama unutar dimetil sulfoksida.

Slika 40. prikazuje uzorak 16 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 16 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,1 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:1. Izmjereni pH uzorka je 5,66. Kod uzorka 15 i 16 ne dolazi do promjene boje (slika 38 i slika 40) što se povezuje sa izmjerenim pH koji se zadržava do vrijednosti 5,66.



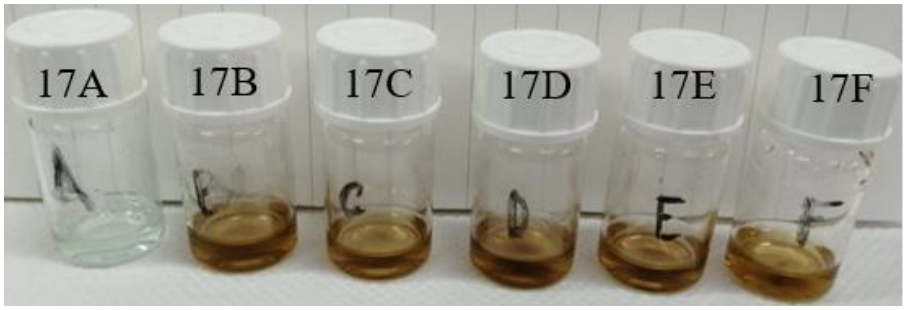
Slika 40. Uzorak 16 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (16A- 100 W, 16B- 180 W, 16C- 300 W, 16D- 450 W, 16E- 600 W i 16F- 800 W)



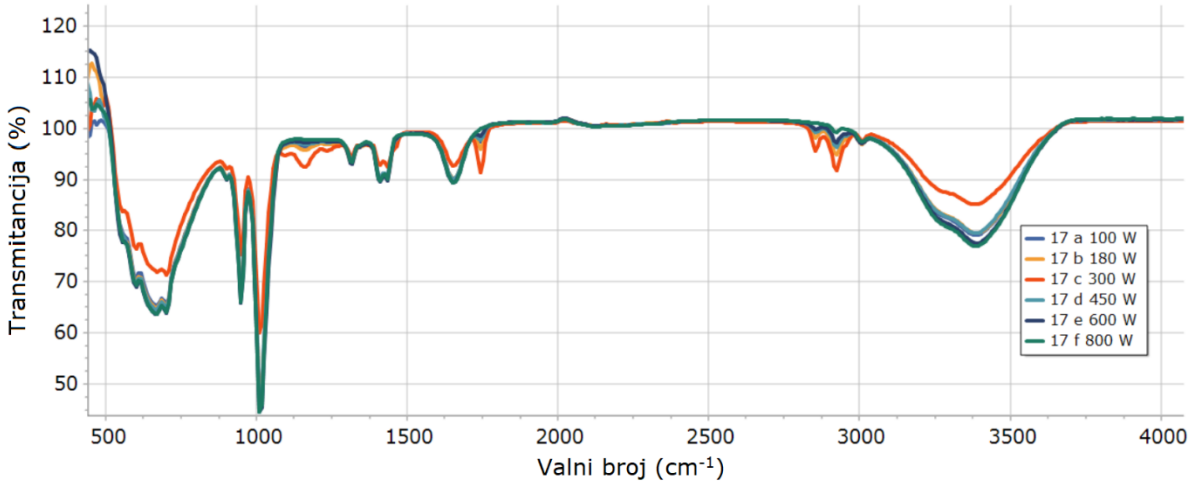
Slika 41. FTIR spektar uzorka 16 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (16A- 100 W, 16B- 180 W, 16C- 300 W, 16D- 450 W, 16E- 600 W i 16F- 800 W)

FTIR spektar za uzorak 16 prikazan je na slici 41. Svi se spektri poklapaju u intenzitetima transimtancije osim uzorka 16 f. Na slici 40 vidljiva je blaga promjena boje uzorka 16 f prema zelenkastoj boji što odgovara odstupanju u intenzitetima na FTIR spektru. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatnih veza, a na 1600 cm^{-1} vidljivo je frekvencijsko područje koje odgovara istezanjima C=O veze. Prošireno frekvencijsko područje na 600 cm^{-1} odgovara istezanju Cu-O veza i poklapa se sa simetričnim i asimetričnim vibracijama S=C.

Slika 42. prikazuje uzorak 17 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 17 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:2. Izmjereni pH uzorka je 6,89 i vidljiva je promjena boje (boja je tamnija) nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja.



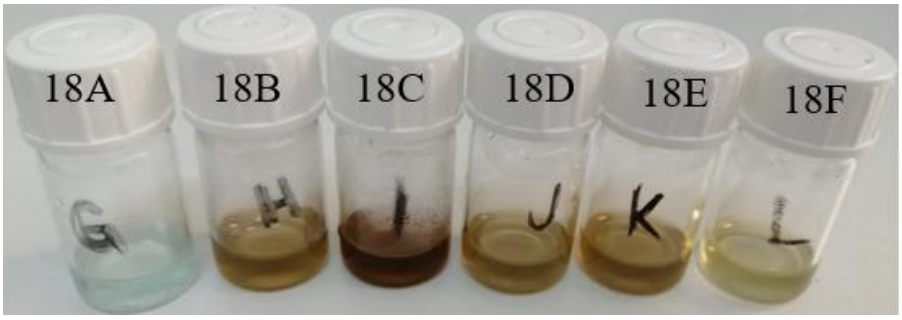
Slika 42. Uzorak 17 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (17A- 100 W, 17B- 180 W, 17C- 300 W, 17D- 450 W, 17E- 600 W i 17F- 800 W)



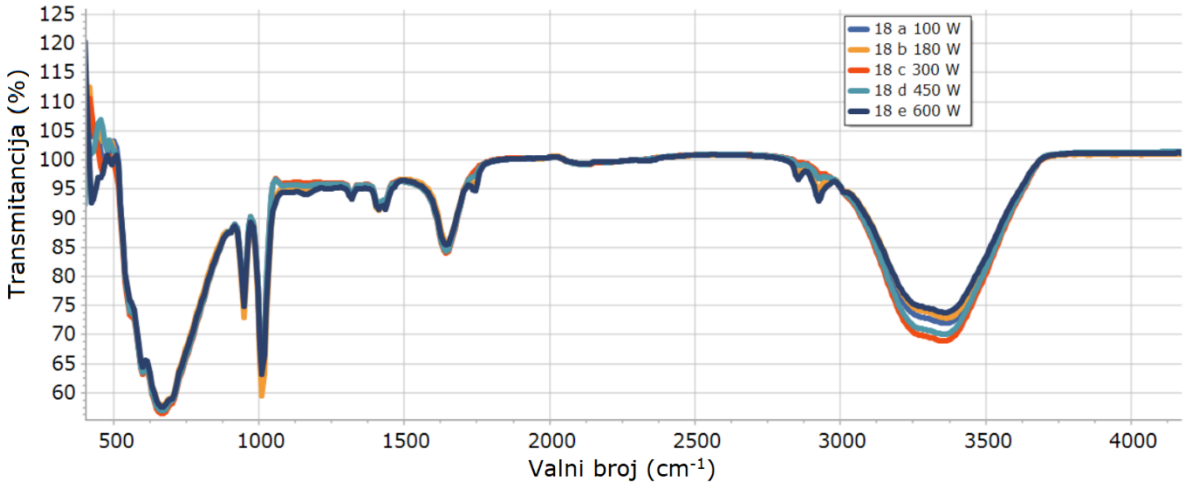
Slika 43. FTIR spektar uzorka 17 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (17A- 100 W, 17B- 180 W, 17C- 300 W, 17D- 450 W, 17E- 600 W i 17F- 800 W)

Snimljeni FTIR spektar na slici 43. odgovara uzorku 17. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, dok na 1650 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanjima C=O veze. Frekvencije izražene na 1014 cm^{-1} odgovaraju metilnim skupinama vezanim za sumpor. Područje frekvencija na 662 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida koji zasjenjuje vibracije Cu-O veze na istim frekvencijama. Spektri svih šest uzoraka prikazanih na slici 43. se poklapaju u svim frekvencijskim područjima, osim 17 c koji blago odstupa u intenzitetu.

Slika 44. prikazuje uzorak 18 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 18 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 2:1. Izmjereni pH uzorka je 5,84 i vidljiva je promjena boje. Najtamniji uzorak (smeđa boja) je 18 c koji je dobiven nakon podvrgavanja mikrovalnom zračenju od 300 W. Zanimljivost kod ovog uzorka je ta da povećavanjem snage mikrovalne pećnice iznad 300 W boja uzorka ide prema svjetlijoj iako je za očekivati da ide prema tamnijoj boji. Uzorak L se obezbojio što znači da ne apsorbira u vidljivom dijelu spektra.



Slika 44. Uzorak 18 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (18A- 100 W, 18B- 180 W, 18C- 300 W, 18D- 450 W, 18E- 600 W i 18F- 800 W)

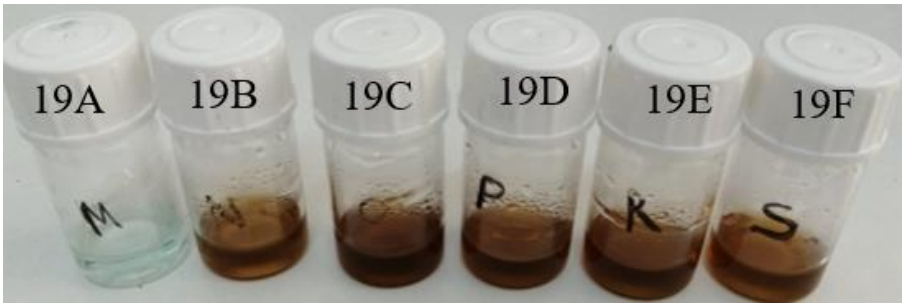


Slika 45. FTIR spektar uzorka 18 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (18A- 100 W, 18B- 180 W, 18C- 300 W, 18D- 450 W, 18E- 600 W i 18F- 800 W)

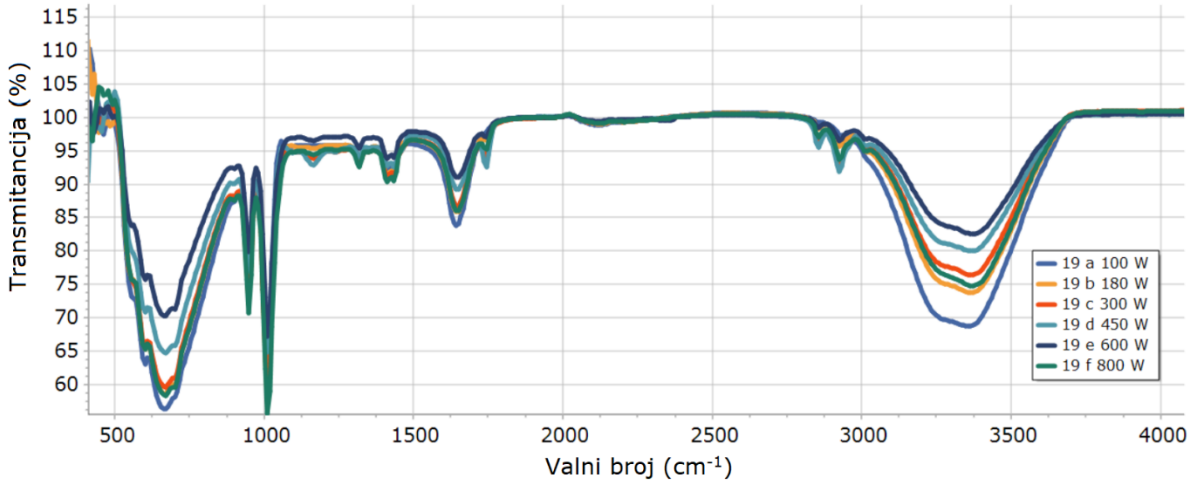
Pripadajući FTIR spektar za uzorak 18 prikazan je na slici 45. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, dok frekvencije na 1650 cm^{-1} i 1752 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanjima C=O veze. Frekvencije izražene na 1018 cm^{-1} odgovaraju vibracijama metilnih skupina vezanih za sumpor. Područje frekvencija na 662 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida koji zasjenjuje vibracije Cu-O veze na istim

frekvencijama. Spektri svih šest uzoraka prikazanih na slici 45 se poklapaju u svim frekvencijskim područjima.

Slika 46. prikazuje uzorak 19 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 19 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:1. Izmjereni pH uzorka je 5,88 i vidljiva je promjena boje tek nakon mikrovalnog zračenja snage 180 W. Tamnosmeđa boja uzoraka moguća je zbog velikog broja nastalih precipitata.



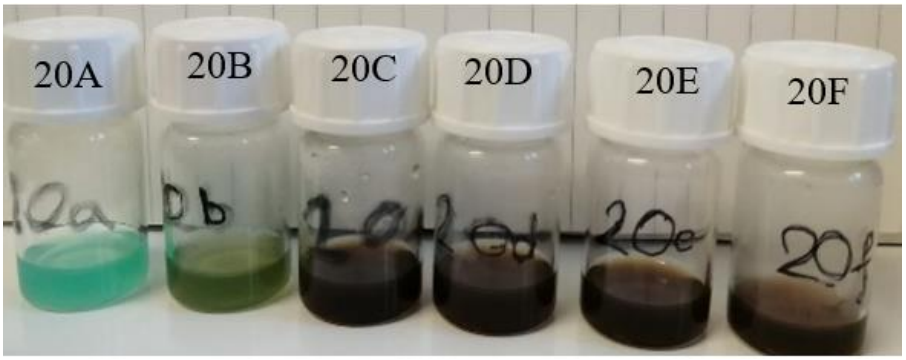
Slika 46. Uzorak 19 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (19A- 100 W, 19B- 180 W, 19C- 300 W, 19D- 450 W, 19E- 600 W i 19F- 800 W)



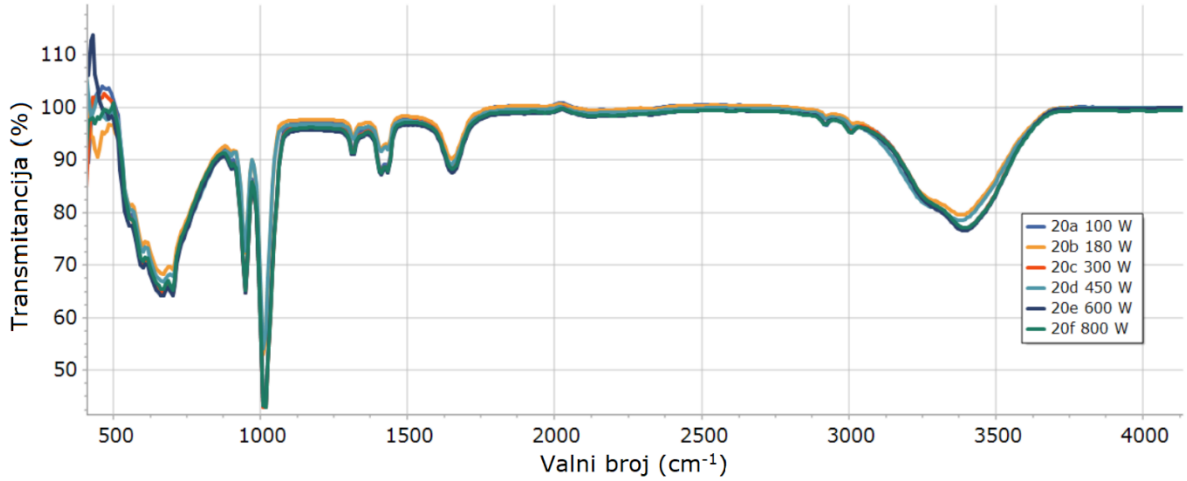
Slika 47. FTIR spektar uzorka 19 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (19A- 100 W, 19B- 180 W, 19C- 300 W, 19D- 450 W, 19E- 600 W i 19F- 800 W)

Pripadajući FTIR spektar za uzorak 19 prikazan je na slici 47. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, dok frekvencije na 1646 cm^{-1} i 1752 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanjima C=O veze. Frekvencije izražene na 1010 cm^{-1} odgovaraju vibracijama metilnih skupina vezanih za sumpor. Područje frekvencija na 662 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida koji zasjenjuje vibracije Cu-O veze na istim frekvencijama. Spektri svih šest uzoraka prikazanih na slici 47. se poklapaju u svim frekvencijskim područjima.

Slika 48. prikazuje uzorak 20 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 20 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,1 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:2,5. Izmjereni pH uzorka je 6,89 i vidljiva je promjena boje kod uzoraka nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja. Uzorak 20a poprima zelenkastoplavu boju, uzorak 20b poprima specifičnu zelenkastu boju, sok ostatak uzoraka koji je je bio podvrgnut mikrovalnom zračenju većem od 300 W poprima sličnu tamnosmeđu boju. Tamnosmeđa boja uzorka 20 upućuje na to da se u uzorku nalazi veliki broj precipitata i po smeđoj boji se pretpostavlja da su dobivene CuO nanočestice prosječne veličine čestica od 1nm. [90]



Slika 48. Uzorak 20 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (20A- 100 W, 20B- 180 W, 20C- 300 W, 20D- 450 W, 20E- 600 W i 20F- 800 W)

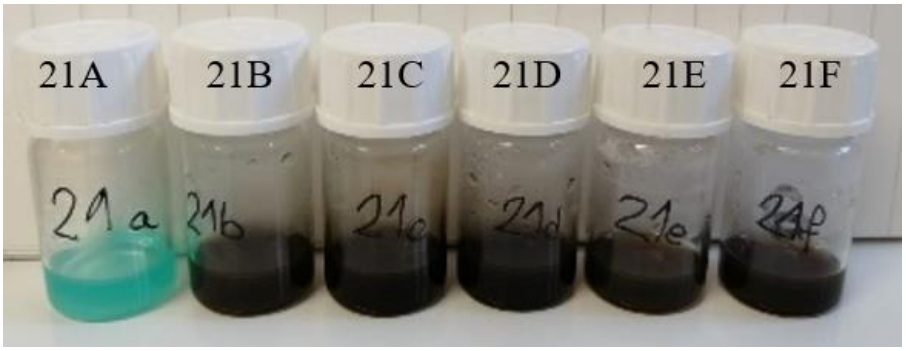


Slika 49. FTIR spektar uzorka 20 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (20A- 100 W, 20B- 180 W, 20C- 300 W, 20D- 450 W, 20E- 600 W i 20F- 800 W)

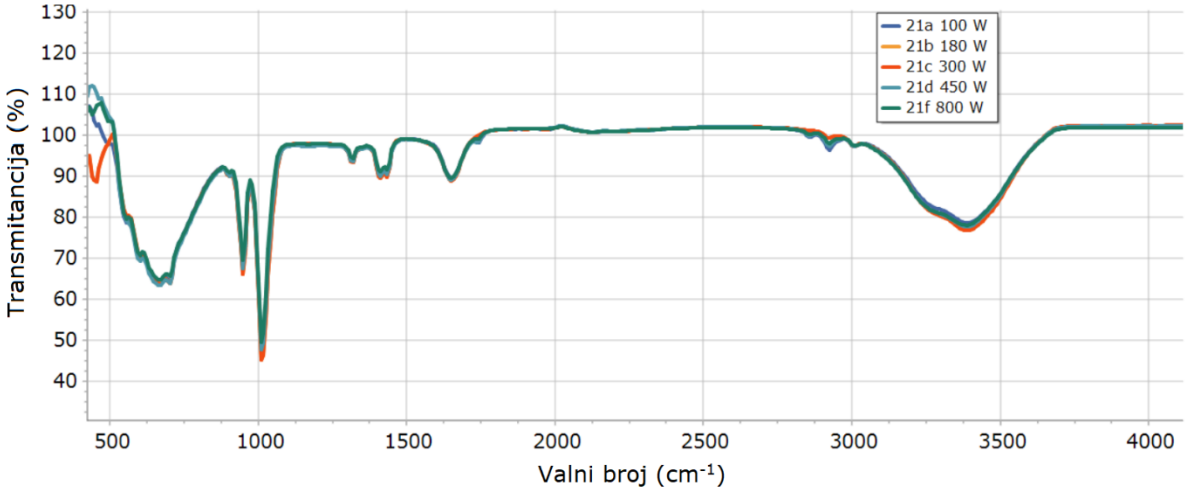
Pripadajući FTIR spektar za uzorak 20 prikazan je na slici 49. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, dok frekvencije na 1648 cm^{-1} i 1746 cm^{-1}

odgovaraju vibracijama istezanjima C=O veze. Frekvencije izražene na 1012 cm^{-1} odgovaraju vibracijama metilnih skupina vezanih za sumpor. Područje frekvencija na 668 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida koji zasjenjuje vibracije Cu-O veze na istim frekvencijama. Spektri svih šest uzoraka prikazanih na slici 49. se poklapaju u svim frekvencijskim područjima.

Slika 50. prikazuje uzorak 21 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 21 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,1 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:1,5. Izmjereni pH uzorka je 6,66 i vidljiva je promjena boje (boja je tamnija) nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja. Tamnosmeđa boja uzorka 21 kao i uzorka 20 upućuje na to da se u uzorku nalazi veliki broj precipitata i po smeđoj boji se pretpostavlja da su dobivene CuO nanočestice prosječne veličine čestica od 1 nm. [90]



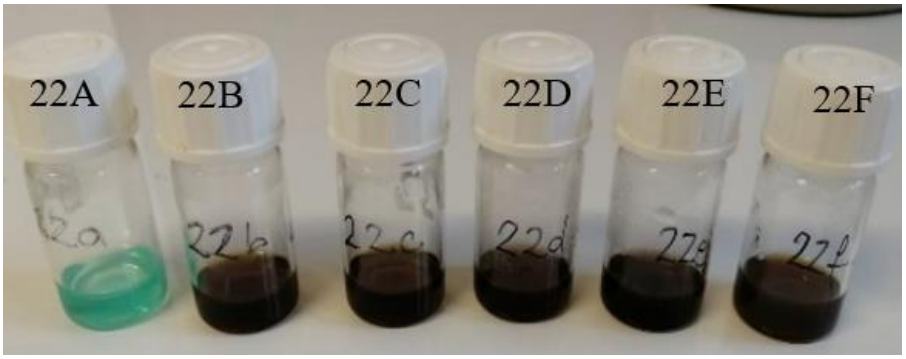
Slika 50. Uzorak 21 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (21A- 100 W, 21B- 180 W, 21C- 300 W, 21D- 450 W, 21E- 600 W i 21F- 800 W)



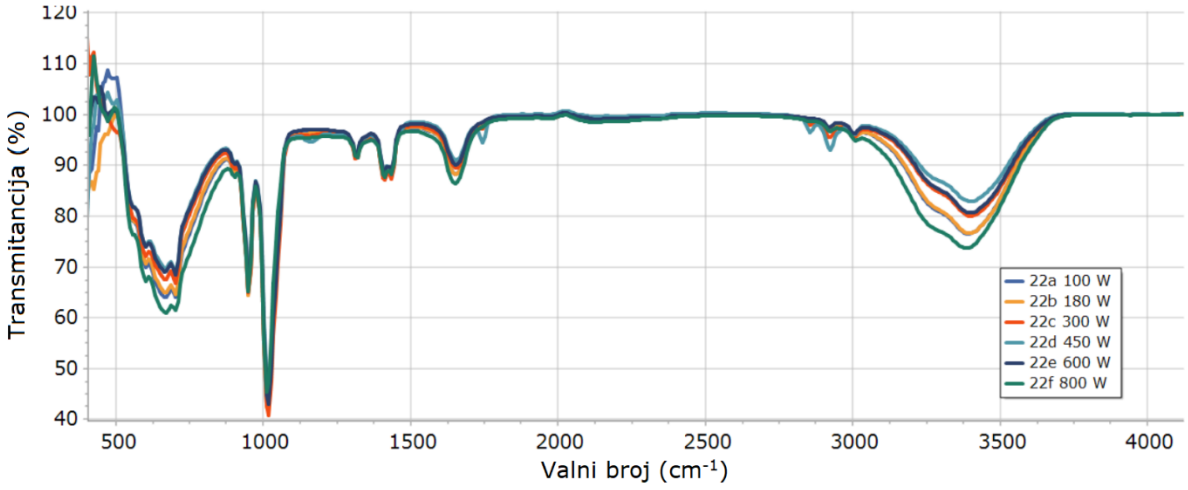
Slika 51. FTIR spektar uzorka 21 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja(21A- 100 W, 21B- 180 W, 21C- 300 W, 21D- 450 W, 21E- 600 W i 21F- 800 W)

FTIR spektar prikazan na slici 51. odgovara uzorku 21. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, dok frekvencije na 1652 cm^{-1} i 1748 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanjima C=O veze. Frekvencije izražene na 1014 cm^{-1} odgovaraju vibracijama metilnih skupina vezanih za sumpor. Područje frekvencija na 664 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida koji zasjenjuje vibracije Cu-O veze na istim frekvencijama. Spektri svih šest uzoraka prikazanih na slici 51. se poklapaju u svim frekvencijskim područjima.

Slika 52. prikazuje uzorak 22 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 22 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,1 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:3. Izmjereni pH uzorka je 7,41 i vidljiva je promjena boje (boja je tamnija) nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja većeg od 180 W.



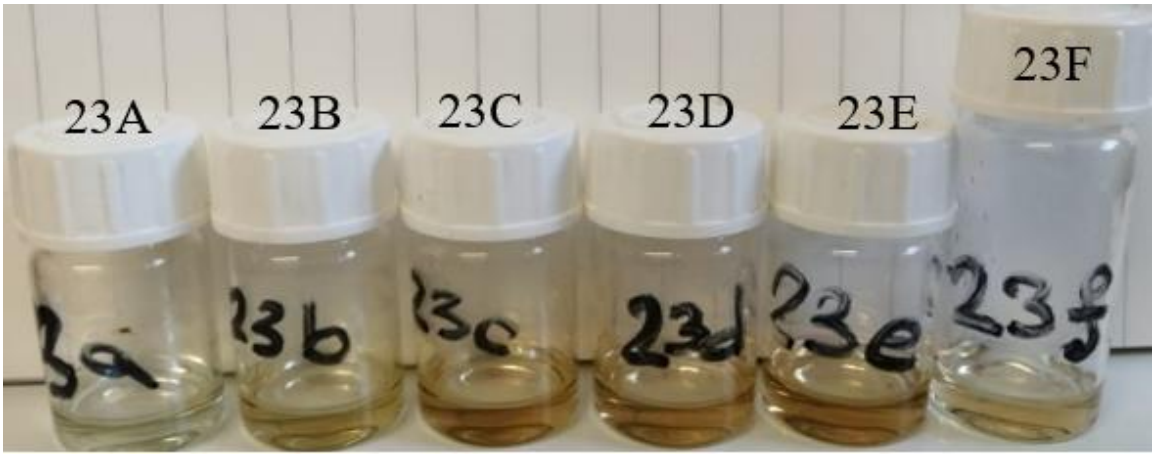
Slika 52. Uzorak 22 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (22A- 100 W, 22B- 180 W, 22C- 300 W, 22D- 450 W, 22E- 600 W i 22F- 800 W)



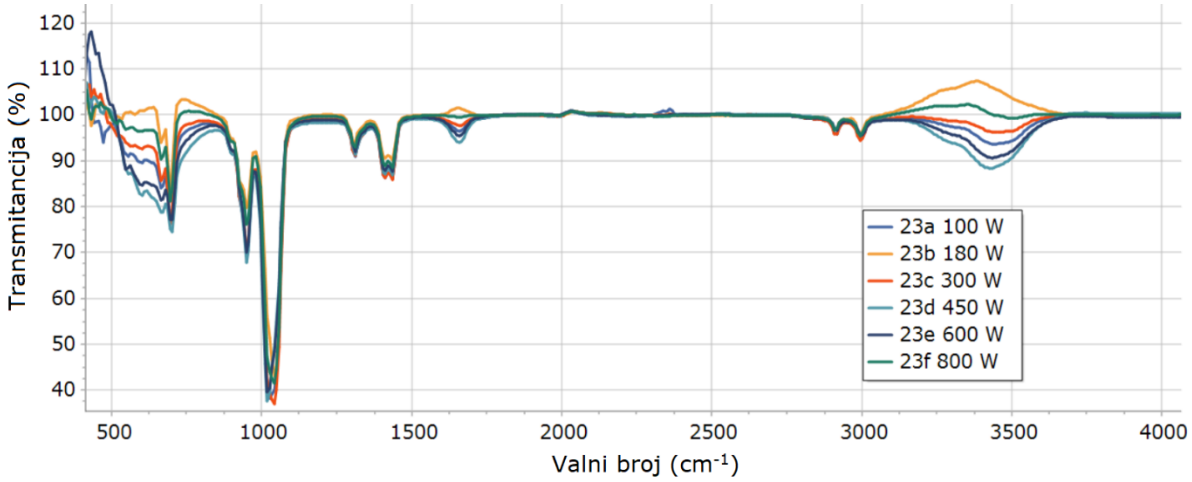
Slika 53. FTIR spektar uzorka 22 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (22A- 100 W, 22B- 180 W, 22C- 300 W, 22D- 450 W, 22E- 600 W i 22F- 800 W)

Slika 53 prikazuje FTIR spektar uzorka 22. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara acetatnim skupinama iz bakrovog (II) acetata. Frekvencije na 1640 cm^{-1} odgovaraju C=O istezanjima. Frekvencije izražene na 1012 cm^{-1} odgovaraju istezanjima metilnih skupina vezanih za sumpor u dimetil sulfoksidu. Široko područje oko 662 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida i istezanjima Cu-O veze. Svi spektri prikazani na slici 53. se poklapaju.

Slika 54. prikazuje uzorak 23 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 23 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,1 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:3,5. Izmjereni pH uzorka je 9,25 i vidljiva je promjena boje nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja. Uzorak 23 u usporedbi sa uzorcima 20, 21, i 22, izmjerena je najviša vrijednost pH.

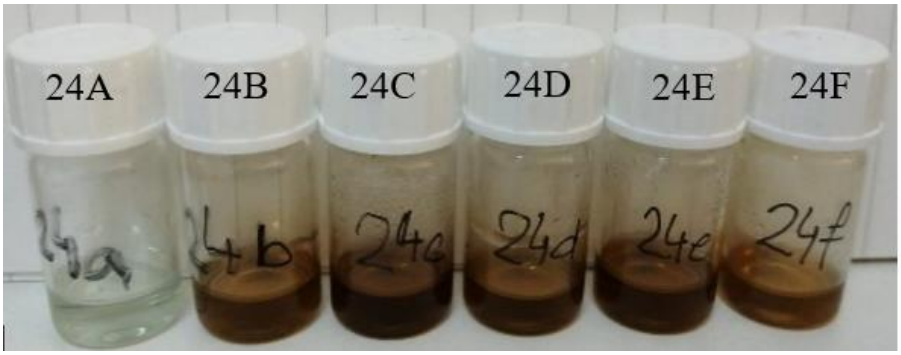


Slika 54. Uzorak 23 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (23A- 100 W, 23B- 180 W, 23C- 300 W, 23D- 450 W, 23E- 600 W i 23F- 800 W)

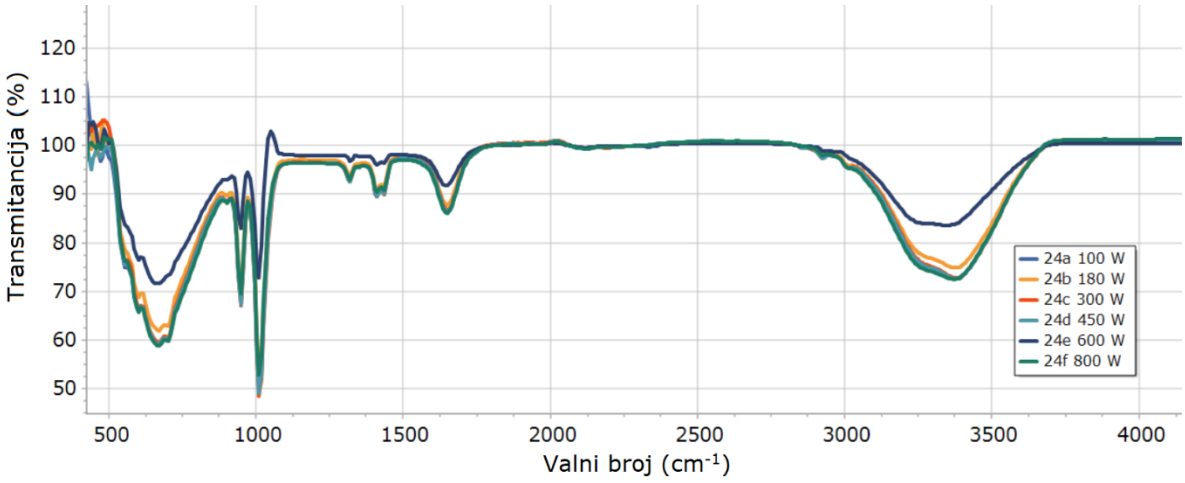


Slika 55. FTIR spektar uzorka 23 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (23A- 100 W, 23B- 180 W, 23C- 300 W, 23D- 450 W, 23E- 600 W i 23F- 800 W)

Slika 55. prikazuje uzorak 24 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 24 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:1,5. Izmjereni pH uzorka je 6,84 i vidljiva je promjena boje (boja je tamnija) nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja. Tamna boja uzorka označava veliki broj nastalih precipitata.



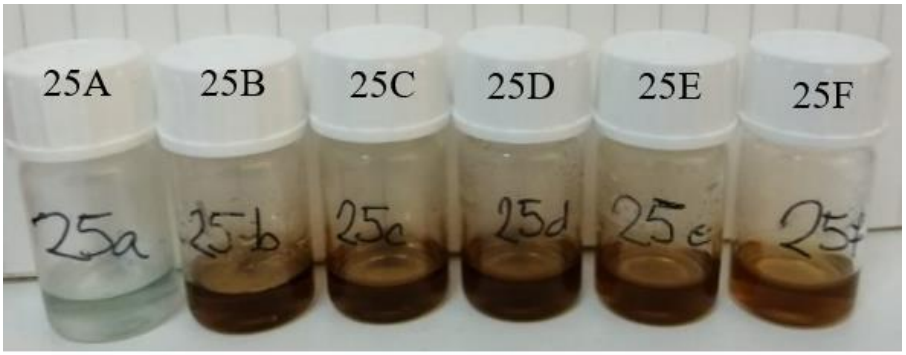
Slika 56. Uzorak 24 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (24A- 100 W, 24B- 180 W, 24C- 300 W, 24D- 450 W, 24E- 600 W i 24F- 800 W)



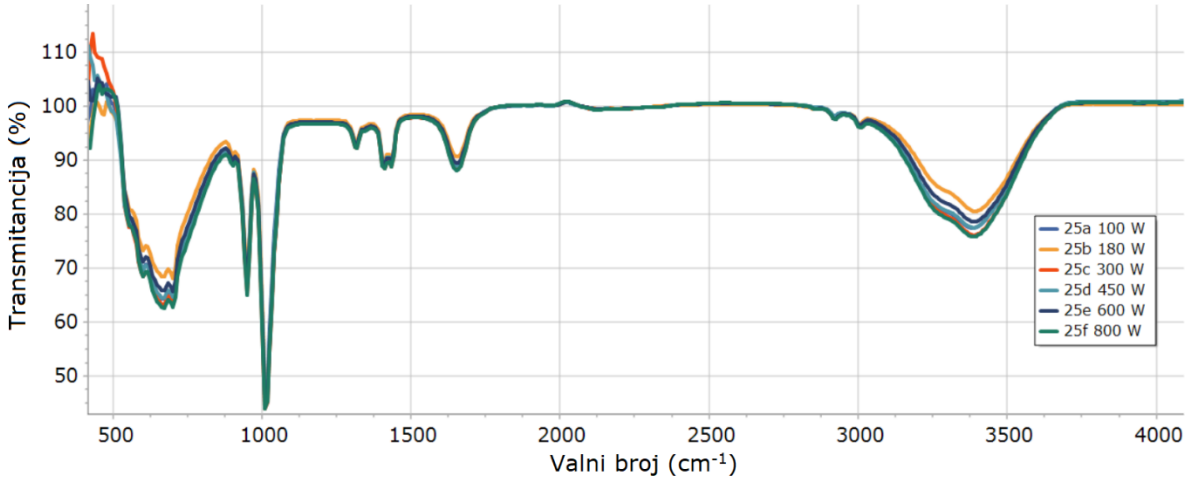
Slika 57. FTIR spektar uzorka 24 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (24A- 100 W, 24B- 180 W, 24C- 300 W, 24D- 450 W, 24E- 600 W i 24F- 800 W)

Na slici 57. je prikazan FTIR spektar uzorka 24. Svi spektri se podudaraju u svim područjima frekvenije, osim anomalije na 1000 cm^{-1} kod uzorka 24a. Ta anomalija se pripisuje pogrešci pri snimanju uzorka. Frekvencijsko područje na 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, a na 1645 cm^{-1} istezanjima C=O veze. Frekvencije oko 1016 cm^{-1} odgovaraju vezama metilne skupine vezane za sumpor u dimetil sulfoksidu. Tek oko 660 cm^{-1} vidljivo je proširenje frekvencijskog područja koje odgovara istezanju Cu-O veze ali su te vibracije zasjenjene vibracijama unutar dimetil sulfoksida.

Slika 58. prikazuje uzorak 25 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 25 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:2,5. Izmjereni pH uzorka je 7,49 i vidljiva je promjena boje nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja. Uzorak 25f koji je bio podvrgnut najvećoj snazi mikrovalnog zračenja od 800 W je malo svijetliji od ostalih što može značiti da nije došlo da nastanka tolikog broja precipitata kao u ostalim uzorcima.



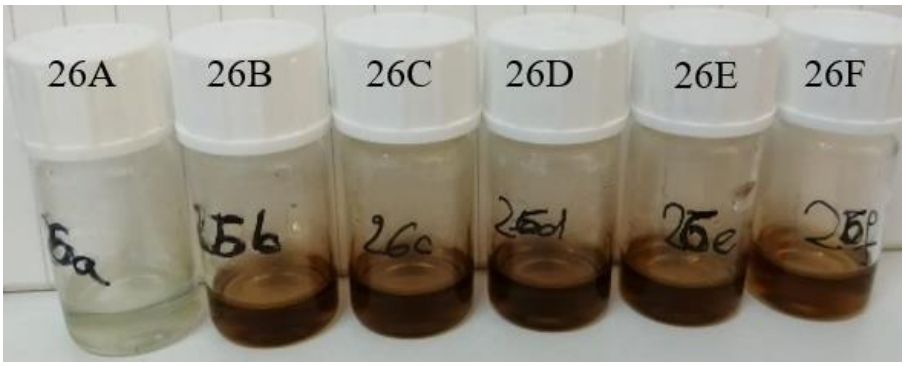
Slika 58. Uzorak 25 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (25A- 100 W, 25B- 180 W, 25C- 300 W, 25D- 450 W, 25E- 600 W i 25F- 800 W)



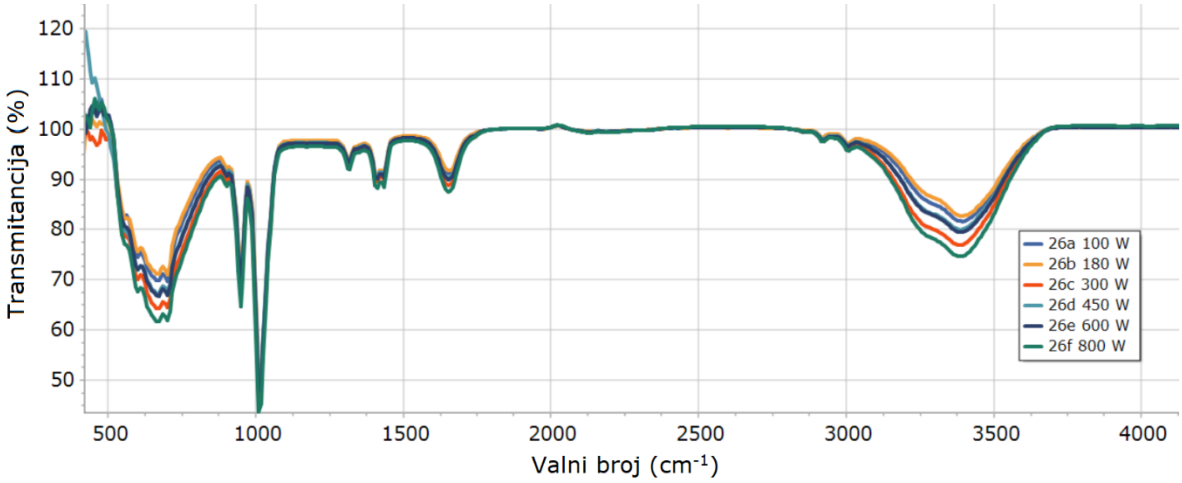
Slika 59. FTIR spektar uzorka 25 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (25A- 100 W, 25B- 180 W, 25C- 300 W, 25D- 450 W, 25E- 600 W i 25F- 800 W)

Slika 59. prikazuje uzorak 26 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 26 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:3.

Izmjereni pH uzorka je 7,70 i vidljiva je promjena boje nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja. Uzorak 26f koji je bio podvrgnut najvećoj snazi mikrovalnog zračenja od 800 W je malo svijetliji od ostalih što može značiti da nije došlo da nastanka tolikog broja precipitata kao u ostalim uzorcima.



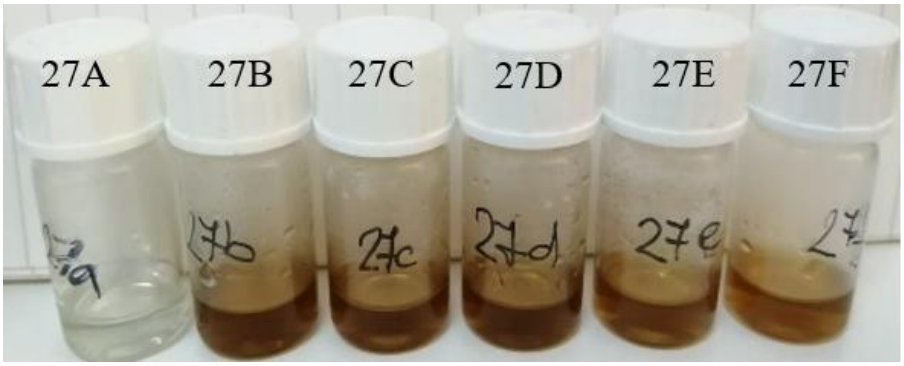
Slika 60. Uzorak 26 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (26A- 100 W, 26B- 180 W, 26C- 300 W, 26D- 450 W, 26E- 600 W i 26F- 800 W)



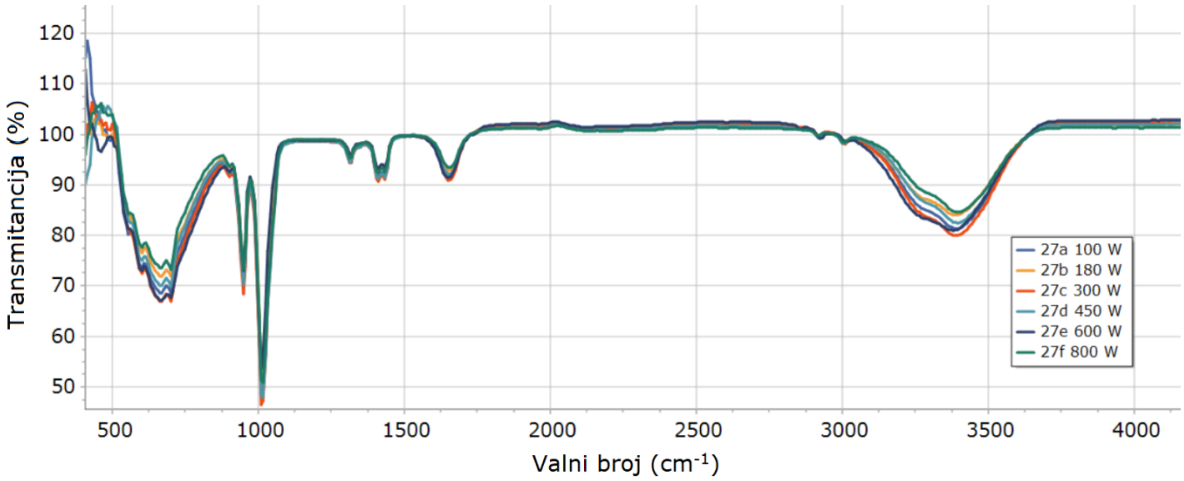
Slika 61. FTIR spektar uzorka 26 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (26A- 100 W, 26B- 180 W, 26C- 300 W, 26D- 450 W, 26E- 600 W i 26F- 800 W)

Pripadajući FTIR spektar za uzorak 26 prikazan je na slici 61. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, dok frekvencije na 1644 cm^{-1} i 1756 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanjima C=O veze. Frekvencije izražene na 1008 cm^{-1} odgovaraju vibracijama metilnih skupina vezanih za sumpor. Područje frekvencija na 664 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida koji zasjenjuje vibracije Cu-O veze na istim frekvencijama. Spektri svih šest uzoraka prikazanih na slici 61. se poklapaju u svim frekvencijskim područjima.

Slika 62. prikazuje uzorak 27 podijeljen u šest bočica nakon mikrovalnog zračenja na različitim snagama (A- 100 W, B- 180 W, C- 300 W, D- 450 W, E- 600 W i F- 800 W). Uzorak 27 sintetiziran je sa bakrovim (II) acetatom (0,02 M) i dimetil sulfoksidom u omjeru 1:2. Izmjereni pH uzorka je 8,01 i vidljiva je promjena boje nakon primjenjenog mikrovalnog zračenja. Uzorak 26f koji je bio podvrgnut najvećoj snazi mikrovalnog zračenja od 800 W je malo svijetliji od ostalih što može značiti da nije došlo da nastanka tolikog broja precipitata kao u ostalim uzorcima.



Slika 62. Uzorak 27 nakon raspodijele u 6 bočica i pripadajućeg mikrovalnog zračenja (27A- 100 W, 27B- 180 W, 27C- 300 W, 27D- 450 W, 27E- 600 W i 27F- 800 W)



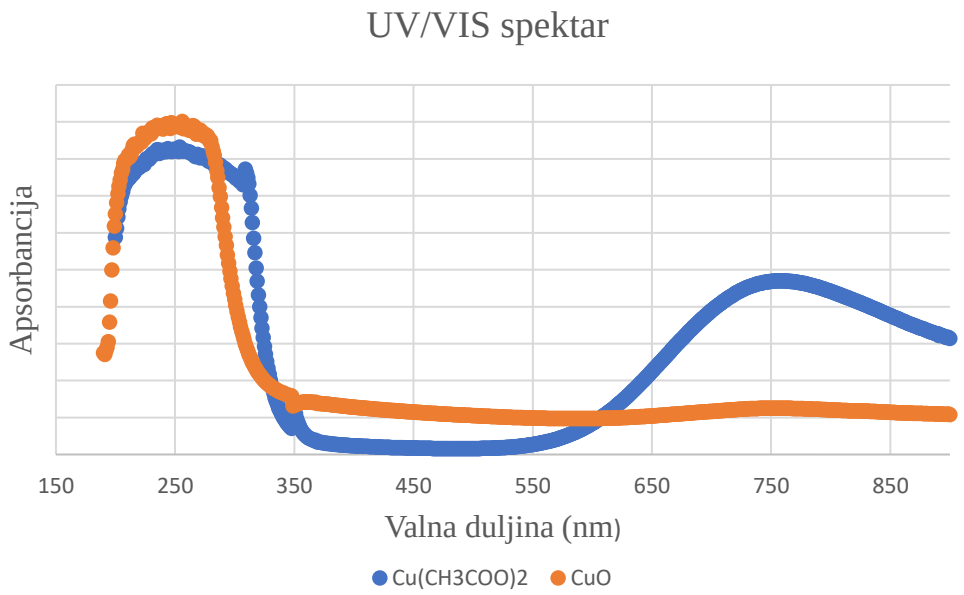
Slika 63. FTIR spektar uzorka 27 nakon pripadajućeg mikrovalnog zračenja (27A- 100 W, 27B- 180 W, 27C- 300 W, 27D- 450 W, 27E- 600 W i 27F- 800 W)

Pripadajući FTIR spektar za uzorak 19 prikazan je na slici 63. Frekvencijsko područje oko 3400 cm^{-1} odgovara vibracijama acetatne skupine, dok frekvencije na 1642 cm^{-1} i 1754 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanjima C=O veze. Frekvencije izražene na 1012 cm^{-1} odgovaraju vibracijama metilnih skupina vezanih za sumpor. Područje frekvencija na 668 cm^{-1} odgovara vibracijama veza unutar dimetil sulfoksida koji zasjenjuje vibracije Cu-O veze na istim

frekvencijama. Spektri svih šest uzoraka prikazanih na slici 63. se poklapaju u svim frekvencijskim područjima.

4.6. UV/VIS SPEKTRI

Za sve sintetizirane uzorke snimljen je UV/VIS spektar. Na slici 64. prikazan je spektar bakrovog (II) acetata i spektar koji odgovara uzorku 16 (tablica 4.). Plava linija sastoji se od širokog energetskog pojasa s apsorpcijskim vrhom pri 763 nm, što bi se moglo pripisati d-d prijelazima koji se javljaju u bakru. Također, uočava se izražen pojas visoke energije ispod 400 nm točnije na 253 nm koji se može pripisati OAc-Cu LCMT (engl. *Ligand to metal charge transfer*, LMCT) prijelazu. [116]

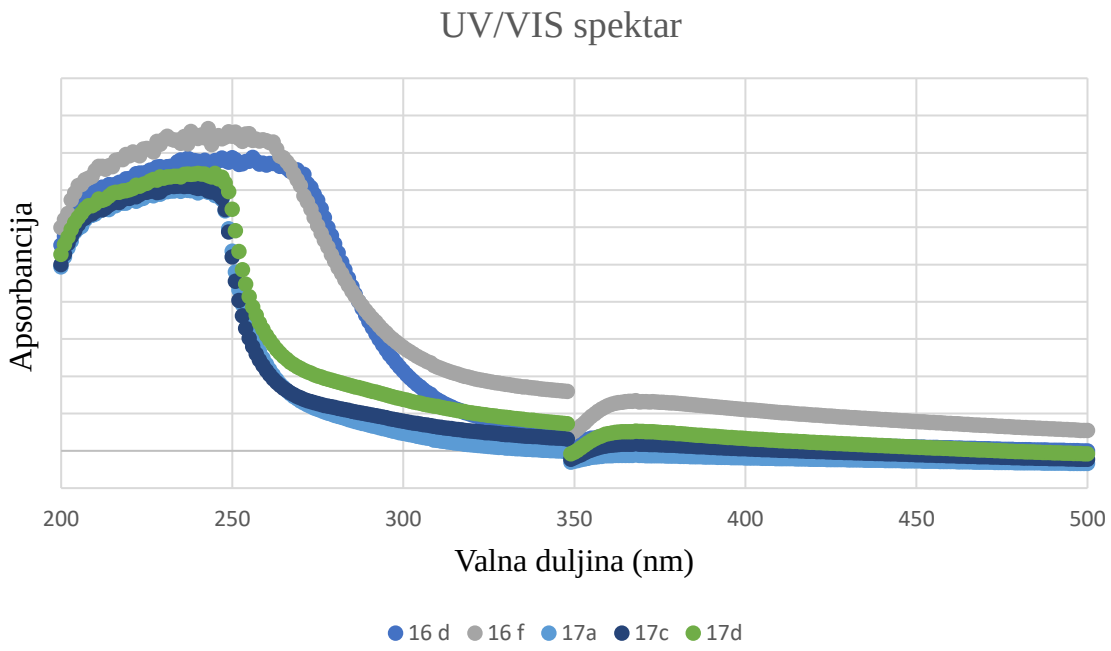


Slika 64. UV/VIS

Karakterističan energetski pojas C = O veze pojavljuje se upravo ispod 300 nm što potvrđuje prisutnost liganda unutar kompleksa te potvrđuje kovalentnu prirodu veze metal-ligand. [117] UV/VIS spektar novonastalog produkta (slika 64., narančasta linija) pokazuje značajan pad intenziteta apsorpcijskog pika na 763 nm te dolazi do pomaka prema kraćoj valnoj duljini od 752 nm. Također na spektru je došlo i do pomaka i povećanja intenziteta apsorpcijskog pika u području ispod 400 nm, točnije s 253 nm na 260 nm, što dodatno ukazuje na nastanak novog produkta. Prema prethodno spomenutim literaturnim podacima [90] apsorpcijski pikovi u području ispod 300 nm karakteristični su za Cu^{+} i Cu^{2+} nanočestice. Nažalost zbog preklapanja pikova na FTIR analizi (slika 64. i slika 65.) te zbog OAc-Cu LCMT prijelaza čija je posljedica

redukcija metalnog središta ($Cu^{2}\rightarrow Cu^{+}$) ne može se jednoznačno ustvrditi je li novonastali spoj CuO, Cu_2O ili kombinacija.

S obzirom na sličnost UV/VIS spektara na slici 65. prikazani su odabrani spektri uzoraka 16 d, 16 f, 17a, 17c i 17d na kojoj je razlika u spektrima vidljivija. Primijećena su dva maksimuma na valnim duljinama 275 nm i i 349 nm [118] koji se pripisuju nastajanju bakrovog oksida. Porast u intenzitetu apsorbancije je moguć zbog porasta broja nanočestica koje nastaju uslijed redukcije bakrovih iona. [119] Također, u radu Daghera i sur., [90] zaključeno je da UV/VIS spektar dobivenih nanočestica pokazuje maksimume apsorpcija ispod 300 nm što karakterizira plavi pomak uslijed učinka kvantnog zatočenja. Pošto nakon izlaganja mikrovalnom zračenju dolazi do promjene boje uzoraka (od plave do smeđe), promjena u boji može biti posljedica pobude površinskih plazmona bakrovog oksida [120], koja nastaje osciliranjem vodljivih elektrona i upadajućeg elektromagnetskog zračenja. [118]



Slika 65. UV/VIS spektar uzoraka 16 d, 16 f, 17a ,17c i 17d

4.7. Učinak mikrovalnog zračenja

Korištenjem mikrovalnog zračenja postiglo se brže i učinkovitije stvaranje koloida nakon stvaranja precipitata u milireaktoru. Naime, uzorci se zagrijavaju direktno čime se dobivaju ujednačeni profili zagrijavanja za razliku od npr. mehanizma prijenosa tvari konvekcijom. To znači da se sinteza odvija ravnomjerno kroz reakcijsku posudu. [121]

Snaga mikrovalnog zračenja mijenjala se od 100 do 180 W. S obzirom na promjene boja kod uzoraka može se zaključiti da snaga od 100 W ima najmanju učinkovitost na nastajanje koloida nanočestica. Također se može zaključiti da snage od 180 W i veće imaju bolju učinkovitost na nastajanje koloida što se vidi po nastalim smeđim bojama uzoraka. Kod uzoraka 12, 13 i 18 primijećena je anomalija (slika 32., 34. i 44.). Naime, kod spomenutih uzoraka prilikom zračenja većom snagom dolazi do obezbojenja uzoraka što nije sukladno pretpostavkama. To se može objasniti na način da uzorci ne apsorbiraju u vidljivom dijelu spektra pa su zato prozirni. Ne može se jednoznačno govoriti o jednoj izdvojenoj snazi mikrovalnog zračenja kao najboljoj za dobivanje željenih koloida iz dva razloga. Zbog promjene reakcijskih uvjeta kod sinteze u milireaktoru za očekivati su i različiti rezultati nakon mikrovalnog zračenja. Također, s obzirom na nedovoljan broj uzoraka za statističku obradu, ne može se dati jasan zaključak o utjecaju snage mikrovalnog zračenja na dobivanje koloida.

Bitno je istaknuti da se mikrovalnim zračenjem brže i učinkovitije dolazi do željenih produkata. U literaturnim izvorima navedena je koloidna sinteza nanočestica CuO s primjenom mikrovalnog zračenja. Da bi se postigla smeđa boja koja odgovara veličini čestica od 2,5 nm potrebna su čak 34 ciklusa (1 ciklus = 30 s). [90] Dobiveni rezultati ovog rada pokazuju da se ista smeđa boja (nanočestice od 2,5 nm) dobivaju nakon primijenjenog mikrovalnog zračenja t = 10 s. Iz navedenog se zaključuje da je sinteza u milireaktoru potpomognuta mikrovalnim zračenjem ekonomičnija jer se štedi i energija i vrijeme.

5. ZAKLJUČCI

Nanočestice su uspješno pripremljene korištenjem milireaktora i toplinske metode koja uključuje mikrovalno zračenje. Usporedbom s klasičnim načinima dobivanja nanočestica bakrovih oksida, prednosti ove sinteze su dobra kontrola redukcijskih uvjeta, sinteza na sobnoj temperaturi i pod atmosferskim tlakom dok u uobičajenim sintezama često su potrebne vrlo visoke temperature i tlakovi. Pri kratkim vremenima zadržavanja u milireaktoru (ispod 6 minuta) i boravkom uzorka 10 sekundi u mikrovalnoj pri različitim intenzitetima, proizvedene nanočestice su pokazale ravnomjernu raspodjelu čestica koja po literaturi odgovara nanočesticama veličine 2,5 nm.

Ispitani su različiti uvjeti reakcija ovisno o reaktantima, njihovim koncentracijama i vremenima zadržavanja. Donesen je zaključak da je optimalni reaktant za sintezu nanočestica CuO bakrov (II) acetat i dimetil sulfoksid.

Snimani su UV/VIS i FTIR spektri. Napravljena je kvalitativna analiza dobivenih rezultata i na temelju njih se došlo do zaključaka o optimalnim uvjetima sinteze CuO nanočestica u milireaktoru, kao i utjecaju mikrovalnog zračenja na formiranje nanočestica.

UV/VIS spektar dobivenih nanočestica pokazuje maksimume apsorpcija ispod 300 nm što karakterizira plavi pomak uslijed učinka kvantnog zatočenja.

Na prikazanim FTIR spektrima vidljivi su maksimumi frekvencija oko 600 cm^{-1} koji odgovaraju vibracijama istezanja Cu-O veze. No, s obzirom da i dimetil sulfoksid pokazuje vibracije na sličnim frekvencijskim makismumima pretpostavlja se da su široka frekvencijska područja posljedica toga što su vibracije Cu-O veza zasjenjene sa vibracijama dimetil sulfoksida kojeg ima u suvišku.

Mjeren je pH otopina i doveden je u korelaciju sa stvaranjem koloida bakrovih oksida. Naime, kod izmjerenog pH nižeg od 5,66 ne dolazi do promjene boje uzorka nakon mikrovalnog zračenja, neovisno o snazi mikrovalne. U uzorcima gdje je izmjereni pH veći od 5,84 i veći dolazi do promjene boje ovisno o snazi mikrovalnog zračenja. Nije provedena statistička obrada podataka zbog nedovoljnog broja uzoraka stoga je zaključak o utjecaju mikrovalnog zračenja donesen na temelju empirijskog dijela rada. Može se zaključiti da snaga mikrovalnog zračenja od 180 W jače doprinosi bržem stvaranju koloida. Također, uočeno je da pri snazi većoj od 450 W u određenim uzorcima dolazi do obezbojenja otopine što nije u skladu

sa pretpostavkom da će pri većoj snazi mikrovalnog zračenja doći do stvaranja većeg broja nanočestica, odnosno tamnije boje uzorka. Takva pojava pripisuje se optičkim svojstvima nanočestica te time da prozirni uzorci ne apsorbiraju u vidljivom dijelu spektra.

6. LITERATURA

[1] Sambandam, A., Yang, S., *Emergent Methods to Synthesize and Characterize Semiconductor CuO Nanoparticles with Various Morphologies - An Overview*, Journal of Experimental Nanoscience, 2 (2007) 23–56.

[2] Feynman, R., *There's plenty of room at the bottom (reprint from the speech given at the annual meeting of the West Coast section of the American Physical Society).*, Eng Sci., 23 (1960) 22–36.

[3] Drexler, K., *Molecular engineering: an approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*., Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 78 (1981) 5275– 5278.

[4] Glänzel, W., Meyer, M., i sur., *Nanotechnology: Analysis of an Emerging Domain of Scientific and Technological Endeavour*, Leuven: Steunpunt O& O Statistieken, (2003).

[5]https://statnano.com/news/68317/Nanotechnology-Publications-Number-and-Annual%20Growth-Rate-of-Nano-articles-in-the-Past-20-Years (pristup 22.06.2021).

[6] Rieke, V., Bachmann, G., *German innovation initiative for nanotechnology*, Journal of Nanoparticle Research, 6 (2004) 435–446.

[7] Soltani, A., Tabatabaeian, S. i sur., *An evaluation scheme for nanotechnology policies,* Journal of Nanoparticle Research, 13 (2011) 7303–7312

[8] Arnall, A., Parr, D., *Moving the nanoscience and technology (NST) debate forwards: short-term impacts, long-term uncertainty and the social constitution*, Technology in Society, 27 (2005) 23–38.

[9] Salerno, M., Landoni, P., i sur., *Designing foresight studies for nanoscience and nanotechnology (NST) future developments*, Technological Forecasting and Social Change, 75 (2008) 1202–1223.

[10] Wang, G., Guan, J., *The role of patenting activity for scientific research: a study of academic inventors from China's nanotechnology*, Journal of Informetrics, 4 (2010) 338–350.

[11] Wang, G., Guan, J., *Modeling the dynamic relation between science and technology in nanotechnology*, Scientometrics, 90 (2012) 561–579.

[12] Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J., Urban, P., *Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management*., Waste Management, 29 (2009) 2587–2595.

[13] Tyshenko, M., *Nanotechnology innovation as a deus ex machina and potential effects on sustainability in a global context*, International Journal of Nanotechnology, 7 (2010) 209–223.

[14] Prabhu S., Poulose E.K., *Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects*, Inter. Nano. Lett., 2 (2012) 32.

[15] Gnanajobitha, G., Paulkumar, K., i sur., *Fruit-mediated synthesis of silver nanoparticles using Vitis vinifera and evaluation of their antimicrobial efficacy*, J. Nanostruct. Chem. 3 (2013) 67.

[16] Gnanajobitha, G., Rajeshkumar, S., i sur., *Preparation and characterization of fruit-mediated silver nanoparticles using pomegranate extract and assessment of its antimicrobial activities*, J. Environ. Nanotech., 2 (2013) 20–27.

[17] Sudhasupriya, P., Begam, A.S., Rajeshkumar S., *Screening for antioxidant and antimicrobial activity of seed extracts of avocado pear*, Res. J. Pharm. Tech., 10 (2017) 1991–1996.

[18] Venkat Kumar, S., Rajeshkumar, S., *Optimized production of silver nanoparticles using marine macroalgae Sargassum myriocystum for its antibacterial activity*, J. Bionanosci., 11 (2017) 323–329.

[19] Seralathan, J., Stevenson, P., Subramaniam, S., i sur., *Spectroscopy investigation on chemocatalytic, free radical scavenging and bactericidal properties of biogenic silver nanoparticles synthesized using Salicornia brachiata aqueous extract*, Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc., 11 (2014) 349–355.

[20] Geethalakshmi, R., Sarada D.V.L., *Characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles synthesized using saponin isolated from Trianthema decandra*, L. Ind. Crop. Prod., 51 (2013) 107–115.

[21] Ahmad, A., Mukherjee, P., i sur., *Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus Fusarium oxysporum.*, Colloids Surf B Biointerfaces., 28 (2003) 313–318.

[22] Roy, N., Gaur, A., i sur., *Green synthesis of silver nanoparticles: an approach to overcome toxicity*, Environ Toxicol Pharmacol., 36 (2013) 807–812.

[23] Yudha, S.S., Notriawan, D., i sur., *Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous rinds extract of Brucea javanica (L.) Merr at ambient temperature*, Mater. Lett., 97 (2013) 181–183.

[24] Bharath, M. S., Lekshmi, N. C. J. P., i sur., *Synthesis of plant mediated silver nanoparticles using solanum xanthocarpum fruit extract and evaluation of their antimicrobial activities*, Dig. J. Nanomater. Biostruct., 5 (2012) 4888–4892.

[25] Raut, R.W., Lakkakula, J.R., i sur., *Phytosynthesis of silver nanoparticle using Gliricidia sepium (Jacq.)*, Curr. Nanosci., 5 (2009) 117–122.

[26] Nalwa, H. S., *Encyclopedia for Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, 1 (2004)

[27] *Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses*, ASM International, 4 (1991)

[28] Staiger, M., Bowen, P., i sur., *Particle Size Distribution Measurement mand Assessment of Agglomeration of Commercial Nanosized Ceramic Particles*, J. Disper. Sci. Tech., 23 (2002) 619.

[29] Akbari, B., Pirhadi Tavandashti, M., i M. Zandrahimi, *Particle size characterization of nanoparticles–a practical approach*, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 8 (2011)

[30] A., S., Manmode i sur., *Nanoparticles - Tremendous therapeutic potential: a review*, Int. J. Pharm.Tech. Res., 1 (2009) 1020–1027

[31] Garcia, M. A., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*, J. Phys. D: Appl. Phys., 44 (2011)

[32] Luo, X. L., i sur., Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors, Electroanalysis, 18 (2006) 319–326.

[33] Liu, W., M., i Wang, X. B., *Nanoparticle-Based Lubricant Additives*, SpringerReference, 2012

[34] Hussain, F. i sur., *Polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview*, J. Comput. Mater., 17 (2006) 1511–1575.

[35] Akbulut, M., *Nanoparticle-based lubrication systems*, J. Powder Metall. Min., 11 (2011)

[36] Shin, C., H., i sur., *Single nanoparticle alignment by atomic force microscopy indentation*, Appl. Phys. Lett., 94 (2009)

[37] Daeinabi, K., i Korayem, M., H., *Indentation analysis of nano-particle using nano-contact mechanics models during nano-manipulation based on atomic force microscopy*, J. Nanoparticle Res. 13 (2011) 1075–1091.

[38] Casillas, G. i sur., *In situ TEM study of mechanical behaviour of twinned nanoparticles*, Phil. Mag., 92 (2012) 4437–4453.

[39] Lahouij, I. i sur., *Real time TEM imaging of compression and shear of single fullerene-like MoS_2 nanoparticle*, Tribol. Lett., 45 (2012) 131–141.

[40] Dobson, P., King, S. i Jarvie, H., *Nanoparticle*, Encyclopedia Britannica, (2019)

[41] Bodunde, O., i Ikumapayi, O., *A futuristic insight into a "nano-doctor": A clinical review on medical diagnosis and devices using nanotechnology*, Materials Today: Proceedings., 44 (2020)

[42] Lignier, P., Bellabarba, R., Tooze, R. P., *Scalable strategies for the synthesis of well-defined copper metal and oxide nanocrystals.*, 41(2012) 1708-1710.

[43] Arregui, F., J., *Sensors Based on Nanostructured Materials*, Berlin: Springer, 2008.

[44] Wilhelm, S.,M., Tananizawa Y., Hachemn N., Corros. Sci., 22 (1982) 791.

[45] Jongnam P., Jin J., i sur., *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*, 46 (2007) 4630–4660.

[46] Wu S., H., i Chen D., H., *Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions*, 273 (2004) 165–169.

[47] Finney, E., E., i Finke, R., G., *Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: a review emphasizing transition-metal nanoclusters*, J. Colloid Interface Sci., 2 (2008) 317-351.

[48] Park J., Joo J., i sur., *Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals*, Angew. Chem., Int. Ed., 46 (2007) 4630.

[49] Shevchenko, E., V., i Talapin, D., V., i sur., *Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: the role of nucleation rate in size control of CoPt3 nanocrystals*, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003)

[50] Sau T., K., i Rogach A., L., , *Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control*, Adv. Mater., 22 (2010) 1781.

[51] Barnard, A., S., Lin, X., M., i Curtiss, L., A., *Equilibrium morphology of face-centered cubic gold nanoparticles >3 nm and the shape changes induced by temperature*, J. Phys. Chem. B, 109 (2005)

[52] Baletto, F., i Ferrando, R., *Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters*, J. Chem. Phys., 116 (2002)

[53] Cheong, S., Watt, J., D., i Tilley, R., D., *Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis*, Nanoscale, 2 (2010) 2045.

[54] P. Bharmoria and S. P. M. Ventura, *Optical Applications of Nanomaterials*, Advanced Structured Materials, 118 (2019) 1–29.

[55] McGraw-Hill, *Encyclopedia of Science and Technology*, 5 (1993).

[56] Zhang, Y., i Wang, Y., *Nonlinear optical properties of metal nanoparticles: a review*, RSC Adv, 7 (2017) 45129–45144.

[57] Turner, M.,D., Saba M., i sur., *Miniature chiral beamsplitter based on gyroid photonic crystals*, Nat Photonics, 7 (2013) 801–805

[58] Wu, M., i sur., *Solid-state infrared-to-visible upconversion sensitized by colloidal nanocrystals*, Nat Photon, 10 (2016) 31-34.

[59] Pittman, T.,B., i Jacobs, B., *Quantum computing using linear optics*, Appl. Tech. Dig., 25 (2004) 84–90

[60] Luca, R. *Schiff base metal complexes for second order nonlinear optics*, Chim. Ind. 3 (2010) 118–122

[61] Lewis, G.,N., Lipkin, D., Magel, T., T., *Reversible photochemical processes in rigid media. A study of the phosphorescent state*, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 3005–3018

[62] Franken, P., Hill, A., i sur., *Generation of optical harmonics*, Phys. Rev. Lett., 7 (1961) 118–119

[63] Heinz, T., F., Chen, C.,K., i sur., *Spectroscopy ofmolecular monolayers by resonant 2nd-harmonic generation*, Phys. Rev. Lett., 48 (1982) 478–481

[64] Ciriolo, A.,G., Negro, M., i sur., *Optical parametric amplification techniques for the generation of high-energy few-optical-cycles IR pulses for strong field applications*, Appl. Sci. 7 (2017) 265.

[65] Zhong, Q., Fourkas, J.,T., *Optical Kerr effect spectroscopy of simple liquids*, J. Phys. Chem. B., 112 (2008) 15529–15539

[66] Palese i sur., 1994; Palese, S., Schilling, L., i sur., *Femtosecond optical Kerr effect studies of water*, J. Phys. Chem., 98 (1994) 6308–6316

[67] Tiwari, J.N., Tiwari, R.,N., Kim, K., S., *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*, Prog. Mater. Sci., 57 (2012) 724–803

[68] Cha i sur. 2013; Cha, C., i sur., *Carbon-based nanomaterials: multi-functional materials for biomedical engineering*, ACS Nano, 7 (2013) 2891–2897.

[69] Singh, J., B., *Quantum size effects in CuO nanoparticles*, Physical Review B, 61 (2000)

[70] Zorman, B., Ramakrishna, M.,V., Friesner, R.,A., *Quantum confinement effects in CdSe quantum dots*, J. Phys. Chem. 99 (1995) 7649–7653.

[71] Takei, K., i sur., *Quantum confinement effects in nanoscale thickness,* InAs membranes. Nano. Lett., 11 (2011) 5008–5012.

[72] Anas, M.,M., i sur., *First-principle study of quantum confinement effect on small sized silicon quantum dots using density-functional theory*, AIP Conf. Proc., (2014) 104–109.

[73] Clancy, A.,J., i sur., *Charged carbon nanomaterials: redox chemistries of fullerenes, carbon nanotubes, and graphenes*, Chem. Rev. 118 (2018) 7363–7408.

[74] Keshea, B.,A., Khakpoor, A.,A., *Opto-electronic properties of nano-electronic materials*, Mater. Res. 20 (2017) 1248–1253.

[75] Jang, Y.,H., i sur., *Plasmonic solar cells: from rational design to mechanism overview*, Chem. Rev., 116 (2016) 14982–15034.

[76] Carey GH i sur., *Colloidal quantum dot solar cells*, Chem. Rev., 115 (2015) 12732–12763.

[77] Joarder, B., Yanai, N., i Kimizuka, N., *Solid-state photon upconversion materials: structural integrity and triplet-singlet dual energy migration*, J. Phys. Chem. Lett., 9 (2018) 4613–4624.

[78] Zheng, X., i Zhang, L., *Photonic nanostructures for solar energy conversion*, Energ. Environ. Sci., 9 (2016) 2511–2532.

[79] Rao, C., N., R., *Chemical Approaches to the synthesis ofinorganic materials*, Wiley Eastern Limited, 1994.

[80] Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Prog. Solid State Chem. 18 (1988) 259.

[81] Schőllhorn, R., i sur., *Inclusion compounds*, Academic Press: London, 1 (1984) 249.

[82] Sridar, V., *Microwave assisted solvent-free synthesis of pyrazolo[3,4-b]quinolines and pyrazolo[3,4-c]pyrazoles using p-TsOH*, Curr. Sci., 74 (1998) 446.

[83] Nightingale, S., A., Worner, H., K., Dunne, D., P., J., *Microstructural Development during the Microwave Sintering of Yttria—Zirconia Ceramics*, Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 394.

[84] Clark, D., E., Ahmad, I., Dalton, R., C., *Microwave ignition and combustion synthesis of composites*, Mater. Sci. Eng. 91 (1991)

[85] Rao, K., J., Vaidhyanathan, B., i sur., *Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves*, Solid State and Structural Chemistry Unit, (1998)

[86] Selmi, F. i sur., Microwave calcination and sintering of barium strontium titanate, S. Mater. Lett. 12 (1992) 424.

[87] https://enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=38048 (pristup 13. lipnja 2021.)

[88] Gabriel, C. i sur., *Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating*, Chem. Soc. Rev. 27 (1998) 213.

[89] Jones, S., D., Akridge, J., R., *Handbook of Solid-state batteries and capacitors*, World Scientific: Singapore, (1995) 209.

[90] Dagher, S., *Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles*, Journal of Luminescence, 151 (2014) 149–154.

[91] Kruth, J.,P., Leu, M., C., i Nakagawa, T., *Progress in additive manufacturing and rapid prototyping*, CIRP Ann.-Manuf. Technol., 47 (1998) 525–540.

[92] ASTM F2792-12a, *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*, ASTM International, (2012) 1-3.

[93] Petrovic, V., i sur., *Additive layered manufacturing: Sectors of industrial application shown through case studies*, Int. J. Prod. Res., 49 (2011) 1061–1079.

[94] Guo, N., i Leu, M., C., *Additive manufacturing: Technology, applications and research needs*, Frontiers Mech. Eng., 8 (2013) 215–243.

[95] Lyons, B., *Additive manufacturing in aerospace: Examples and research outlook*, Bridge, Linking Eng. Soc., 42 (2012) 13–19.

[96] Sandström, C., C., *Adopting 3D printing for manufacturing—Evidence from the hearing aid industry*, Technol. Forecasting Social Change, 102 (2015) 160–168.

[97] Wohlers, T., Caffrey, T., *Wohlers Report 2014 - 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry, Annual Worldwide Progress Report*, Wohlers Associates, 2014.

[98] Calignano F. i sur., *Overview on Additive Manufacturing Technologies*, in Proceedings of the IEEE, 105 (2017) 593-612.

[99] Lukić, M., Rahelić, T., Vrsaljko, D., *Cijevni milireaktori izrađeni aditivnom proizvodnjom*, Kem. Ind., 67 (13) (2018) P95-P106.

[100] Vukić I., Završni rad, *Sinteza CuO nanočestica u milireaktoru*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2019).

[101] https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=infracrveno+zra%C4%8Denje (pristup 4. srpnja 2021).

[102] Owen, T., *Agilent Technologies. Fundamentals of Uv-Visible Spectroscopy : A Primer*, Waldbronn: Agilent Technologies, 2000.

[103] Borgohain, K., Mahamuni S., *Formation of Single-phase CuO Quantum*, Particles J. Mater. Res. 17 (2002) 1220.

[104] Koffyberg F., P., Benko, F., A., *A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO*, J. Appl. Phys. 53 (1982) 1173.

[105] Tsunekawa, S., Fukuda T., Kasuya, A., *Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO2−x nanoparticles*, J. Appl. Phys., 87 (2000) 1318.

[106] Khan, S., A., i sur., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization*, Springer International Publishing AG, (2018) 317-344.

[107] El-Trass, A., i sur., *CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids*, Applied Surface Science, 258 (2012) 2997-3001.

[108] Grigore, M., E., *Methods of Synthesis, Properties and Biomedical Applications of CuO Nanoparticles*, Pharmaceuticals, 9 (4) (2016) 75.

[109] Ahamed, M. i sur., *Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles.*, J. Nanomater., 5 (2014) 519–524.

[110] Li, Y., i sur., *Highly sensitive electrochemical immunoassay for H1N1 influenza virus basedon copper-mediated amplification*, Chem. Commun., 48 (2012) 6562–6564.

[111] Lazary, A., *Reduction of healthcare-associated infections in a long-term care brain injury ward by replacing regular linens with biocidal copper oxide impregnated linens*, Int. J. Infect. Dis. 24 (2014) 23–29.

[112] Dykes, P., *Increase in skin surface elasticity in normal volunteer subjects following the use of copper oxide impregnated socks*, Skin Res. Technol., 21 (2014) 272–277.

[113] Thampi, V.A., i sur., *Functionalization of fabrics with PANI/CuO nanoparticles by precipitation route for anti-bacterial applications*, J. Nanopart. Res., 17 (2015) 1–12.

[114] Zhu, J., Li, D. i sur., *Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method*, Materials Letters, 58 (26) (2004) 3324–3327.

[115] Reilly, C., Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles in Droplet Flow Reactors, Honors Theses and Capstones, 345 (2017).

[116] Lastovina, T.A., Budnyk, A.P., Khaishbashevi, G.A., Kudrayavtsev, E.A., Soldatov, A.V., *Copper-based nanoparticles prepared from copper(II) acetate bipyridine complex*, J. Serb. Chem. Soc., 81 (2016) 751–762.

[117] Hubner, M., Hauer, I., Muller, C., Rusu, D., Botond, K., David, L., S*pectroscopic studies of copper (II) complexes with some amino acid as ligand*, Analele Universităţii de Vest din Timişoara, 55 (2011).

[118] Berra, D., Eddine, S. i sur., *Green synthesis of copper oxide nanoparticles by pheonix dactylifera l leaves extract*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures., 13 (2018) 1231-1238.

[119] Ahmad N., Sharma, S., *Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts of Ananas comosus*, Green and Sustainable Chemistry, 2 (2012) 141-147.

[120] Jayakumarai, G., Gokulpriya, C., i sur., *Phytofabrication and characterization of monodisperse copper oxide nanoparticles using Albizia lebbeck leaf extract*, Applied Nanoscience, 5 (8) (2015)1017-1021

[121] Schanche, J., S., Microwave synthesis solutions from personal chemistry, Mol. Divers. ,7 (2003) 291–298.

7. ŽIVOTOPIS

Ivna Vukić [redacted] Pohađala je Osnovnu školu Župa Dubrovačka, kao i Osnovnu umjetničku školu Luke Sorkočevića u Dubrovniku gdje stječe osnovno glazbeno obrazovanje te obje završava 2011. godine. Iste godine upisuje Opću gimnaziju u Dubrovniku. Maturirala je 2015. godine sa odličnim uspjehom te upisuje studij Kemije i inženjerstva materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom treće godine preddiplomskog studija odrađuje stručnu praksu u tvrtki Comprehensive Water Technology d.o.o. Preddiplomski studij Kemije i inženjerstva materijala završava 2019. godine. Sa plakatom pod nazivom *Priprava i karakterizacija čestica CuO sintetiziranih u milireaktoru* sudjeluje na *XIII. Susretu mladih kemijskih inženjera.* Na zadnjoj godini diplomskog studija u sklopu Erasmus+ programa odrađuje stručnu praksu na Politecnico di Milano, na Zavodu za kemiju, materijale i kemijsko inženjerstvo "Giulio Natta". Kroz četiri mjeseca stručne prakse stječe osnovna znanja i vještine u području bioinženjerstva koje se bavi isporukom gena.