

Fotoredukcija intenzivnom pulsirajućom svjetlošću

Vuić, Juraj

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:931635>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Juraj Vuić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2021

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Juraj Vuić

ZAVRŠNI RAD

Fotoredukcija intenzivnom pulsirajućom svjetlošću

Voditelj rada: doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi povjerenstva: doc.dr.sc. Petar Kassal

Zagreb, 2021



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

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

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

SAŽETAK

Nanotehnologija i nanomaterijali predstavljaju prekretnicu u modernoj znanosti. Njihovom primjenom postiže se neizmjeran tehnološki napredak. Zbog izvrsnih svojstava posebnu ulogu imaju nanomaterijali poput nanosrebra i grafena. Međutim, postupci njihove proizvodnje mogu biti vrlo komplicirani te izuzetno skupi.

Cilj ovog rada je dobiti grafen i nanosrebro postupkom fotoredukcije. U tu svrhu korištena je intenzivna pulsirajuća svjetlost (*Intense pulsed light*, IPL) pomoću koje je provedena redukcija srebrova klorida i grafen oksida. Kao rezultat su dobivene nanočestice srebra te reducirani grafen oksid dispergirani u različitim sustavima kao što su voda, etanol, N,N-dimetilacetamid (DMAc), citratni pufer pH vrijednosti 10 te etanol uz dodatak polivinil butirala (PVB) kao stabilizatora. Zbog svoje jednostavnosti, brzine, ekološke prihvatljivosti i niske potrošnje energije fotoredukcija intenzivnom pulsirajućom svjetlosti je sve češće primjenjivana metoda dobivanja nanomaterijala.

Učinkovitost redukcije praćena je UV/Vis spektrofotometrom, a rezultati su prikazani grafički. Reduciranost grafen oksida se očituje pomakom maksimuma apsorpcije sa vrijednosti od oko 230 nm do oko 260 nm. Analizom rezultata može se zaključiti da se fotonska redukcija grafen oksida može uspješno provesti u različitim disperznim sredstvima. Također, uspješno je provedena fotoredukcija srebrovog klorida, a prisutnost nanosrebra potvrđena je pojavom maksimuma apsorbancije pri valnoj duljini od 420 nm.

Ključne riječi: nanotehnologija, nanomaterijali, grafen, nanosrebro, fotoredukcija, intenzivna pulsirajuća svjetlost

ABSTRACT

Nanotechnology and nanomaterials represent a turning point in modern science. Their application leads to immense technological progress. Due to their excellent properties, nanomaterials such as nanosilver and graphene play a special role. However, their production processes can be very complicated and extremely expensive.

The goal of this thesis is to obtain graphene and nanosilver by photoreduction. For this purpose, intense pulsed light (IPL) was used to reduce silver chloride and graphene oxide. As a result, silver nanoparticles and reduced graphene oxide were obtained dispersed in different solvents such as water, ethanol, N,N-dimethylacetamide (DMAc), citrate buffer with a pH value of 10, and ethanol with the addition of polyvinyl butyral (PVB) as a stabilizer. Due to its simplicity, promptitude, environmental suitability and low energy consumption, photoreduction with intense pulsed light is increasingly used as a production method of nanomaterials.

The reduction efficiency was monitored with a UV/Vis spectrophotometer, and the results were presented graphically. The reduction of graphene oxide is manifested by the shift of the absorption maximum from a value of approximately 230 nm to 260 nm. Analyzing the results, it can be concluded that the photoreduction of graphene oxide can be successfully carried out in different dispersants. Also, the photoreduction of silver chloride was successfully performed, and the presence of nanosilver was confirmed by the appearance of an absorbance maximum at a wavelength of 420 nm.

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, graphene, nanosilver, photoreduction, intense pulsed light

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. NANOTEHNOLOGIJA I NANOMATERIJALI.....	2
2.2. GRAFEN.....	2
2.2.1. METODE DOBIVANJA GRAFENA.....	3
2.2.2. MEHANIZAM REDUKCIJE GRAFENOVOG OKSIDA.....	5
2.2.3. PRIMJENA GRAFENA.....	8
2.3. NANOSREBRO.....	9
2.3.1. METODE DOBIVANJA NANOSREBRA.....	9
2.3.2. PRIMJENA NANOSREBRA	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE.....	14
3.2. INSTRUMENTI.....	15
3.3. TIJEK RADA.....	18
3.3.1. Priprema suspenzije grafenovog oksida.....	18
3.3.2. Fotoredukcija grafenovog oksida u različitim otapalima.....	21
3.3.3. Snimanje UV-Vis spektra.....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	22
4.1. Redukcija grafen oksida u različitim kapljevitim sustavima.....	22
4.1.1. Redukcija grafen oksida dispergiranog u vodi.....	22
4.1.2. Redukcija grafen oksida dispergiranog u etanolu.....	26
4.1.3. Redukcija grafen oksida dispergiranog u citratnom puferu ph= 10.....	30
4.1.4. Redukcija grafen, oksida u smjesi n,n-dimetilacetamida i vode.....	34

4.1.5. Redukcija grafen oksida dispergiranog u etanolu i stabiliziranog polivinil butiralom.....	38
4.1.6. Redukcija srebrovog klorida.....	42
5. ZAKLJUČAK.....	44
6. POPIS SIMBOLA.....	45
7. LITERATURA.....	46
8. ŽIVOTOPIS.....	48

1. UVOD

Nanomaterijali i nanoproizvodi postali su jedno od najistraživanijih područja u posljednjem desetljeću. Osim zbog njihovih izvrsnih svojstava prepoznatljivi su i po mogućnosti primjene u gotovo svim granama industrije. Pokazuju svoj potencijal u inženjerstvu, građevini, automobilskoj industriji, zaštiti okoliša, biotehnologiji, medicini i mnogim drugim područjima.

Materijal koji izaziva poseban interes znanstvene zajednice je grafen. Kao rezultat njegove prve izolacije 2004. godine i kasnijeg otkrića njegovih iznimnih svojstava stvoreni su preduvjeti za razvoj novih tehnologija te poboljšavanje postojećih (elektronički uređaji, kompozitni materijali, senzori, sustavi za skladištenje energije i biomedicinski proizvodi) [1]. Prepoznato je da je jedna od glavnih prepreka realizaciji masovne primjene grafena nedostatak jednostavnih i ekonomski prihvatljivih metoda proizvodnje. Iz tog se razloga ulažu veliki naponi u razvoj različitih proizvodnih procesa, od kojih svaki posjeduje specifične prednosti i nedostatke [2].

Trenutno su najzastupljeniji postupci dobivanja grafena uključuju mehaničko ljuštenje, epitaksijalni rast, kemijsko taloženje iz parne faze i redukciju grafen oksida (GO). Prve tri metode daju produkt zadovoljavajuće kvalitete, ali je postupak vrlo skup te izuzetno kompliciran. Nasuprot tome, grafen oksid je relativno jeftin za proizvodnju, a njegovom redukcijom se dobije grafen vrlo visoke kvalitete [3].

Zbog svoje jednostavnosti, niske cijene i velikog iskorištenja redukcija grafen oksida jedna od najprikladnijih i najpopularnijih metoda za dobivanje materijala temeljenih na grafenu [4].

Postoje različite metode redukcije grafen oksida. Neke od najzastupljenijih su termalna, kemijska i fotoredukcija grafen oksida. Svaka od metoda daje produkt različitog omjera ugljika i kisika (C/O) te različite vrijednosti električne vodljivosti. Toplinska redukcija se uglavnom provodi u vakuumu ili pri sniženom tlaku. Iako toplinska redukcija GO može započeti na temperaturama nižim od 150 °C, uglavnom su potrebne visoke temperature (tj. 600-900 °C) za dobivanje materijala zadovoljavajuće kvalitete. Iz tog razloga toplinski reduciranom grafen oksidu je ograničena primjena. Nasuprot tome, svjetlosno inducirana redukcija GO ima prednosti jer se može koristiti izravno na podlozi ili u kapljevitim sustavima na sobnoj temperaturi [3].

2. OPĆI DIO

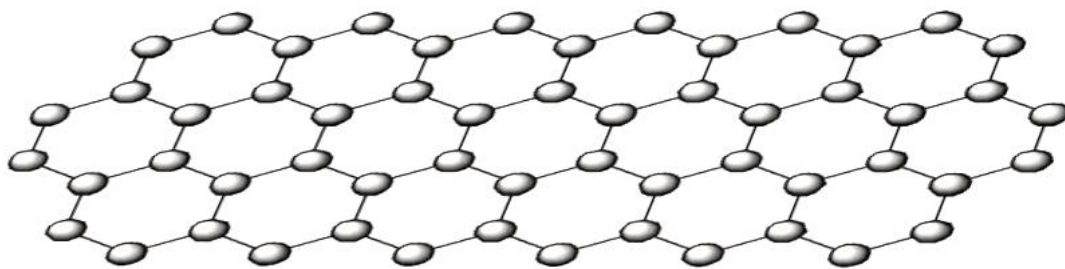
2.1. NANOTEHNOLOGIJA I NANOMATERIJALI

Brzi napredak istraživanja i razvoja nanoznanosti, nanotehnologije i nanomaterijala jedna je od globalnih značajki suvremenog znanstveno-tehnološkog napretka. Štoviše, to ne podrazumijeva samo uspon nanotehnološke industrije, već i mnoge promjene u uslužnom sektoru, kao i zdravlju, okolišu, sektoru održivog razvoja i područja nacionalne sigurnosti. Razvoj ovog znanstvenog područja krenuo je 1990-ih godina te je do 2006. godine objavljeno preko 8500 radova vezanih za tu temu [5].

Riječ nanotehnologija uključuje širok raspon tehnologija na nanometarskoj skali za različite primjene, a glavna razlika između nanomaterijala i materijala u makroobliku je znatno veća specifična površina koja omogućuje povećanje kemijske reaktivnosti i/ili promjene fizikalnih svojstava materijala [6].

2.2. GRAFEN

Grafen je dvodimenzionalan, jednoatomni sloj ugljikovih atoma raspoređenih u heksagonalni uzorak kristalne rešetke, Slika 1.



Slika 1. Struktura grafena.

On je jedan od najobećavajućih nanomaterijala zbog svoje jedinstvene kombinacije iznimnih svojstava: ne samo da je najtanji nego i jedan od najizdržljivijih materijala; provodi toplinu bolje od svih drugih materijala te izvrsno provodi struju; optički je proziran, ali toliko gust da je nepropustan za plinove pa čak i za helij.

Zbog svojih karakteristika grafen nudi odličnu platformu za razvoj tehnologija nove generacije u mnogim područjima kao što su nosiva i superbrza elektronika, ultrasjetljivi senzori, multifunkcionalni kompoziti i premazi, membrane, medicinski proizvodi i biotehnologija te proizvodnja i skladištenje energije [7].

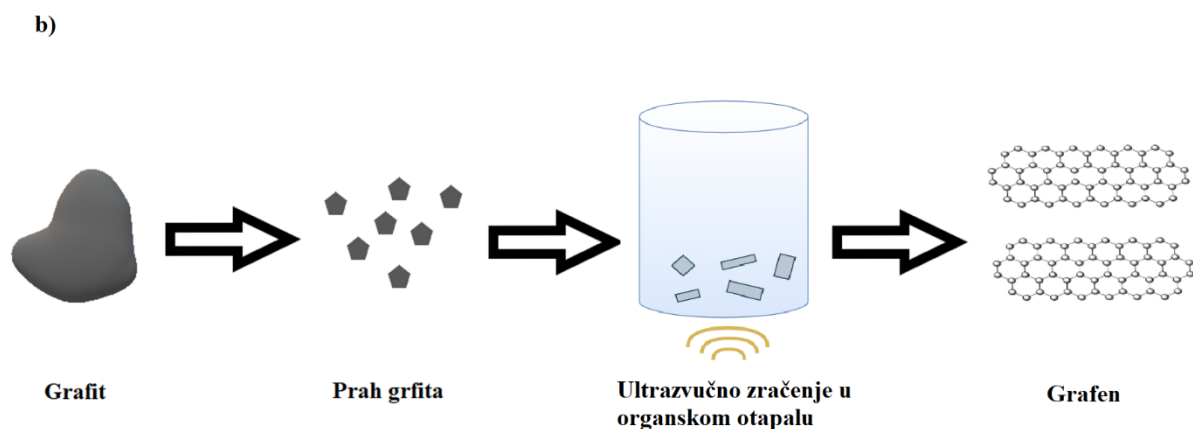
2.2.1. METODE DOBIVANJA GRAFENA

Trenutno se može koristiti više metoda za proizvodnju grafena, a tri osnovne metode su eksfolijacija grafita, kemijska depozicija iz parne faze i redukcija grafen oksida.

Eksfolijacija grafita

Ova metoda uključuje mehaničku eksfolijaciju i eksfolijaciju iz tekuće faze. Mehaničkom eksfolijacijom se višekratno guli visoko orijentirani pirolitički grafit pomoću ljepljive trake. Proces je optimiziran za proizvodnju jednoslojnog grafena visoke kvalitete i površine veće od $100 \mu\text{m}^2$, no ovakav postupak nije prikladan za masovnu proizvodnju grafena.

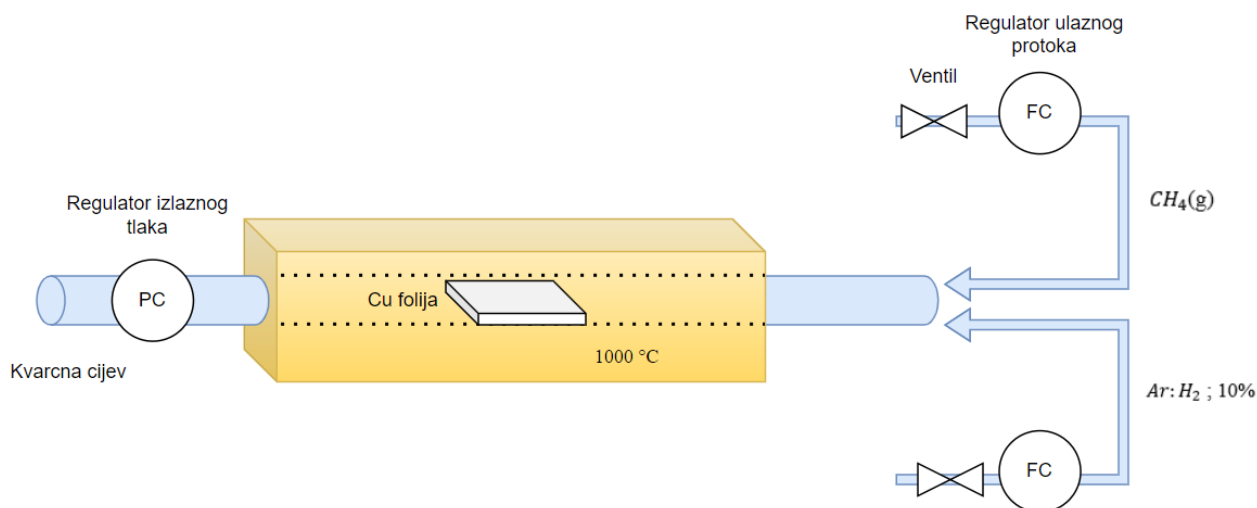
Eksfolijacija grafita iz kapljevite faze se postiže pomoću organskog otapala u kojem se energija potrebna za eksfolijaciju grafita izjednačava sa interakcijom otapalo-grafen za otapala čija površinska energija odgovara onoj grafena. Takav postupak eksfolijacije omogućuje proizvodnju veće količine grafena (Slika 2) [8].



Slika 2. Shematski prikaz postupka eksfolijacije grafita.

Kemijska depozicija iz parne faze

Metoda se izvodi na prijelaznim metalima (npr. Fe, Co, Ni, Cu, Pd) koji služe kao katalizator. Provodi se na visokim temperaturama pri kojima se prijelazni metal izlaže plinu ugljikovodika niske koncentracije sve dok površina katalizatora nije zasićena atomima ugljika (Slika 3). Nedostatak ovakve sinteze grafena je cijena i dugotrajanost procesa pri kojem se dobivaju male količine jednoslojnog ili višeslojnog grafena [9].



Slika 3. Proces kemijske depozicije iz parne faze.

Redukcija grafen oksida

Princip ove metode je pretvaranje grafen oksida, koji je električni izolator, u vodič postupkom kemijske redukcije, toplinske obrade ili fotoredukcije. Kemijska oksidacija grafita i njegovo naknadno ljuštenje u vodi rezultiraju jednoslojnim GO listovima koji se zatim reduciraju navedenim postupcima. Redukcijom grafen oksida mogu se proizvesti velike količine grafena uz razumnu cijenu [9].

2.2.2. MEHANIZAM REDUKCIJE GRAFEN OKSIDA

Grafen oksid (GO) je jedan sloj grafitovog oksida. Grafitov oksid obično se sintetizira oksidacijom grafitu koristeći oksidanse poput koncentrirane sumporne i dušične kiseline te kalijevog permanganata (Hummerova metoda). Eksfolijacijom u vodi se dobivaju slojevi grafen oksida.

Grafen oksid sadrži sp^2 i sp^3 hibridizirane ugljikove (C) atome na koje su vezane funkcionalne skupine koje sadrže kisik. Te skupine uključuju hidroksilne (C–OH) i epoksidne (C–O–C) funkcionalne skupine na bazalnoj ravnini te karbonilne (C=O) i karboksilne (COOH) skupine na rubovima sloja. Navedene funkcionalne skupine uvode sp^3 defektna mjesta u nanomaterijal, izobličujući intrinzični konjugirani π sustav i smanjujući ukupnu čvrstoću i vodljivost.

Grafen oksid može se reducirati u grafen različitim metodama:

1. Kemijskom redukcijom;
2. Termalnom redukcijom;
3. Fotoredukcijom.

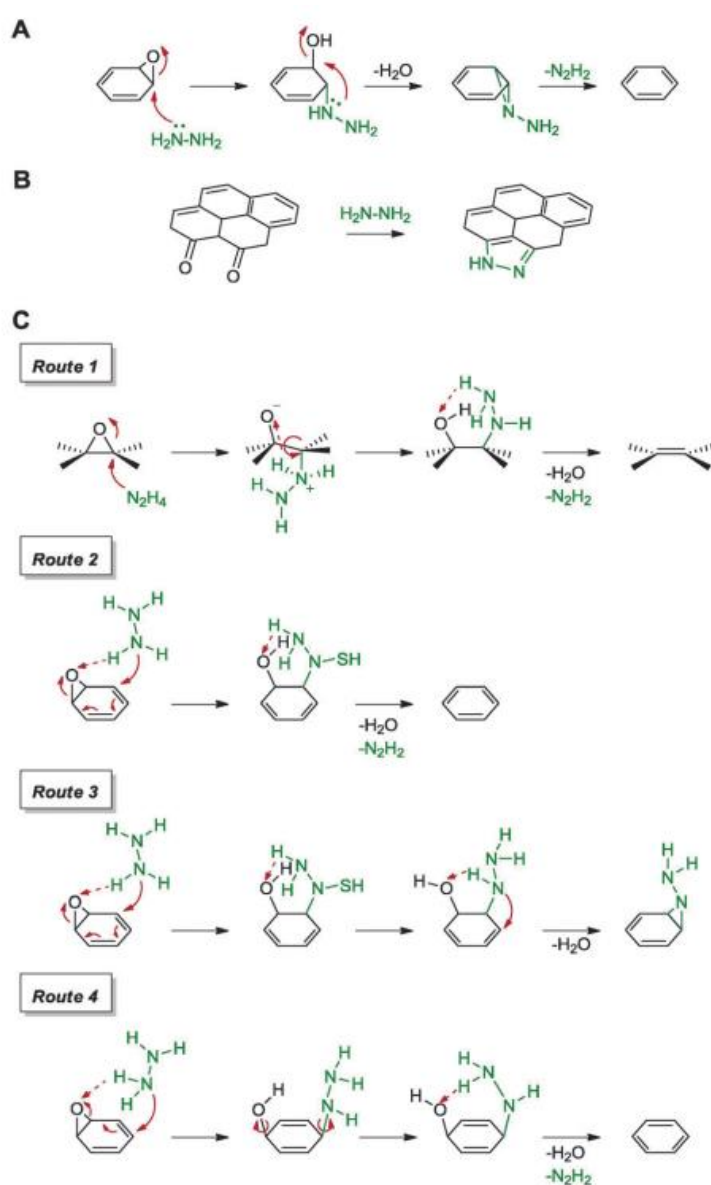
Kemijska redukcija

Redukcija grafen oksida kemijskim putem provodi se korištenjem redukcijskih sredstava od kojih je najučinkovitiji hidrazin, a mogu se koristiti i sumporovodik, dimetilhidrazin, hidrokinon i natrijev borohidrid ($NaBH_4$). Takvi reducensi postižu visok stupanj redukcije GO u kapljevitom stanju, ali zbog njihove toksičnosti se preferiraju druge metode redukcije.

Hidrazin, N_2H_4 , reakcijom s karbonilnim skupinama tvori hidrazon. Kao svaki antioksidans, pri svojoj razgradnji koristi kisik čime nastaju dušik i voda. Mehanizam kemijske redukcije grafen oksida pomoću hidrazina prvi put su predložili i testirali Ruoff i suradnici u radu gdje je dobiven grafen s omjerom C/O od 10.3 i izmjerenu vodljivost od 2420 S m⁻¹ (grafit: 2500 S m⁻¹) [10].

Kao rezultat gubitka funkcionalnih skupina, dobiveni grafen je bio visoko hidrofoban i sastojao se od agregiranih slojeva. Redukcijom su dobivene vrlo niske koncentracije kisika na grafenu, no u tragovima u uzorku je otkriven i atomski dušik. S pretpostavkom da se grafitov oksid sastoji uglavnom od hidroksilnih i epoksidnih skupina predložili su put redukcije za epoksidge. Početni mehanizam redukcije se odvija putem izravnog nukleofilnog napada hidrazina na

epoksidnu skupinu što rezultira nastajanjem hidrazin-alkoholnog dijela, koji zatim ispušta molekulu vode formirajući aminoaziridin koji se zatim podvrgava termalnoj eliminaciji diimida kojom se formira dvostruka veza kao što je prikazano na slici 4(A). Prisutnost zaostalih atoma dušika objašnjena je mogućim stvaranjem hidrazida i hidrazona, zbog reakcije između hidrazina i laktona, anhidrida ili kinona nađanih na površini grafen oksida. Na rubovima grafenske ploče otkriveno je stvaranje pirazolinskih prstenova, Slika 4(B). Oni su posljedica kemijske supstitucije koja prvenstveno nastaje na rubovima slojeva grafena gdje su skupine diketona najzastupljenije. Daljnja istraživanja o mehanizmu redukcije pomoću hidrazina proveli su Nagase i suradnici, a pretpostavljeni mehanizmi su prikazani na Slici 4(C) [11].



Slika 4. Mehanizmi kemijske redukcije grafen oksida.

Toplinska redukcija

Termalnom redukcijom grafitov oksid se brzo zagrijava kako bi se potaknulo iznenadno istiskivanje plinova ugljikovog monoksida (CO) i ugljikovog dioksida (CO₂) izazivajući eksfoliaciju grafita u slojeve grafena [12].

Vjeruje se da je termalna redukcija zelena metoda u kojoj se ne koriste nikakva opasna redukcijska sredstva, no ovakav proces zahtijeva brzo zagrijavanje do 1050 °C [13] u atmosferi argona ili do 800 °C [14] u atmosferi vodika. Naime, redukcija pri visokim temperaturama uzrokuje značajnu štetu na grafenu te neke procjene govore da se do 30% grafena uništi tijekom procesa termalne redukcije [12].

Pri blažim termičkim uvjetima, 120-200 °C, postupak je moguće provesti u vodenoj otopini pri kojoj se primjenjuje visok tlak kao ključan faktor za postizanje redukcije [15]. U cilju uštede energije sa zadovoljavajućim rezultatima redukcije metoda se može provesti pri temperaturama do 350 °C i atmosferskim tlakom. Vrlo jednostavna metoda je izvedena u istraživanju Wufeng Chen and Lifeng Yan, gdje se provodi redukcija u smjesi DMAc/H₂O (10 : 3, v/v) pri uvjetima temperature nižima od 150 °C i pri atmosferskom tlaku [16].

Fotoredukcija

Posljednjih godina, uz toplinsku i kemijsku redukciju, fotoredukcija se pojavila kao odlična alternativa, prvenstveno zbog toga što ne ovisi ni o visokoj temperaturi ni potencijalno štetnim kemikalijama te se provodi uz vrlo kratko vrijeme trajanja procesa [17].

Fotoredukcija GO postiže se fotokemijskim ili fototermalnim postupkom ili kombinacijom. Prvi se više primjenjuje i često se koristi fotokatalizator za prijenos elektrona sa žrtvovanih spojeva na GO, što rezultira njegovom redukcijom. S druge strane, fototermalna redukcija se temelji na zagrijavanju pomoću svjetlosnih impulsa. U tom procesu energija fotona se pretvara u toplinsku energiju, koja inducira redukciju GO. Fotoredukcija UV laserom smatra se jako dobrom metodom za redukciju GO. Kako se fotokemijska redukcija GO događa na $\lambda < 390$ nm laser niže valne duljine može inducirati kombinirani proces fotokemijske i fototermalne redukcije ovisno o intenzitetu svjetlosnog zračenja na površini uzorka. Relativni doprinos oba procesa fotoredukcije ovise o intenzitetu lasera, brzini ponavljanja svjetlosnog pulsa i vremenu trajanja što se može kontrolirati pomoću postavki lasera [18].

2.2.3. PRIMJENA GRAFENA

Zbog svojih izvanrednih svojstava grafen se potencijalno može koristiti u čitavom nizu proizvoda. Zahvaljujući sp^2 hibridiziranom ugljikovom atomu posjeduje izvrsnu električnu vodljivost koja je posljedica mobilnosti elektrona u π orbitali. Upravo to svojstvo ga čini izvrsnim za primjenu u elektroničkim sustavima te sensorima i biosenzorima. Kako je grafen jedan od najtanjih poznatih materijala (debljine samo jednog atoma) i samim time je transparentan široko se primjenjuje u optoelektroničkim sustavima. Također, koristi se u kombinaciji s drugim materijalima tako čineći nanokompozite koji se koriste u medicini, farmaceutskoj industriji te sustavima za proizvodnju i skladištenje energije. U Tablici 1 su navedena područja primjene grafena.

Tablica 1. Područja primjene grafena.

PRIMJENA GRAFENA	REFERENCA
ELEKTRODA U ELEKTRIČNIM I OPTIČKIM UREĐAJIMA	[19]
ELEKTRODA U SOLARNOJ ČELIJI OSJETLJIVOJ NA BOJE	[20]
EKSTRAKCIJA I MIKROEKSTRAKCIJA U ČVRSTOJ FAZI	[21]
AKTUATORI NA BAZI GRAFENA	[22]
PROČIŠĆAVANJE VODE	[23]
ADSORPCIJA FARMACEUTSKIH TRAGOVA IZ VODE I OTPADNIH VODA	[24]
BIOFUNKCIONALIZACIJA PROTEINA, TERAPIJA PROTIV RAKA, ANTIMIKROBNO SREDSTVO ZA IMPLANTACIJU KOSTIJU I ZUBI	[25]
STACIONARNA FAZA ZA OTVORENU TUBULARNU KAPILARNU ELEKTROKROMATOGRAFIJU	[26]

2.3. NANOSREBRO

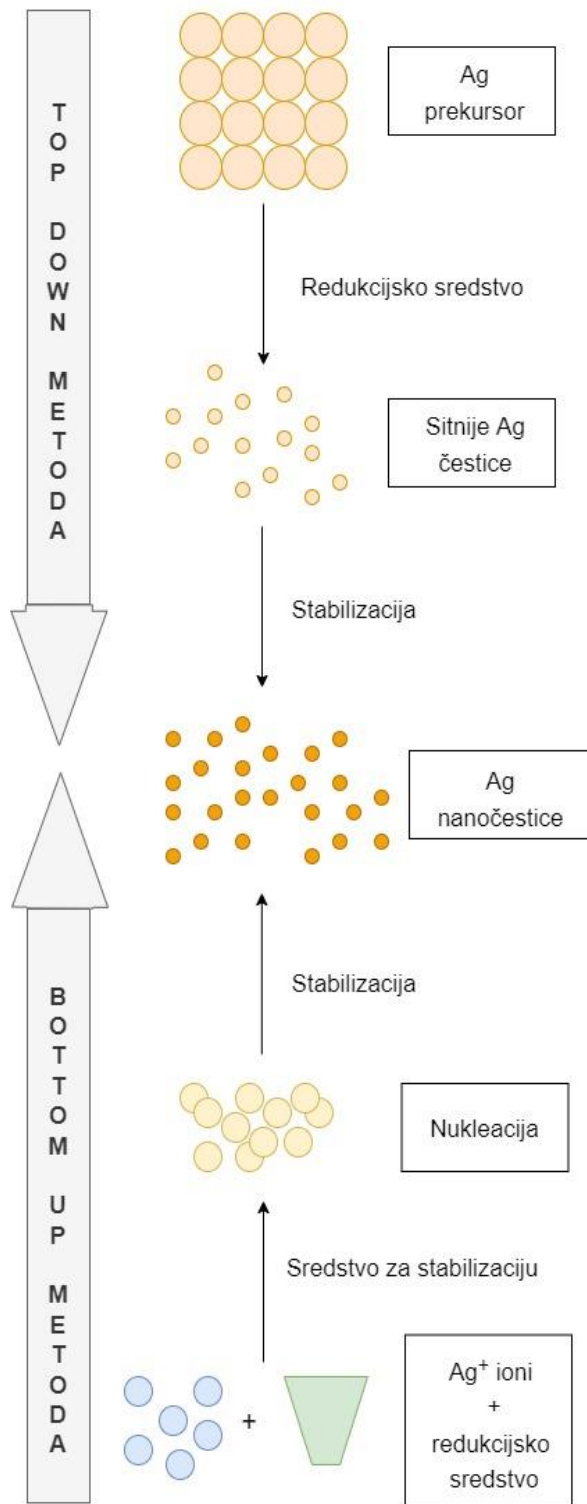
Srebro je dobro poznat metal koji ljudi koriste stoljećima. Njegova primjena je značajna u medicini, a koristi se i pri pročišćavanju vode i razvijanju fotografija. Nedavni napredak u nanoznanosti doveo je do razvoja nanočestica srebra. Naime, ona se sastoji od mnogih atoma ili iona srebra koji su skupljeni zajedno tvoreći česticu veličine 1-100 nm. Kako se veličina čestice smanjuje, omjer površine i volumena drastično se povećava što rezultira značajnim promjenama njenih fizičkih i kemijskih svojstava. Kao takva, nanočestica srebra ima mogućnost prolaska kroz stanicu čime postaje jako korisna u biomedicini gdje se koristi kao antibakterijsko, antifungalno, antivirusno i protuupalno sredstvo. Osim u zdravstvu, nanosrebro ima široku primjenu te se danas može pronaći u odjeći, kozmetici, dječjim bočicama pa sve do bolničke opreme i proizvodnje namještaja. Nanočestice srebra imaju utjecaj i na okoliš. Nedavna istraživanja otkrivaju da impregnirani tekstil otpušta nanočestice srebra pri pranju koje odlaze u sustave otpadnih voda, a time mogu ugroziti život mnogih biljaka smanjujući klijavost te masu i duljinu korijena i izdanaka [27].

2.3.1. METODE DOBIVANJA NANOSREBRA

Tehnike proizvodnje nanosrebra mogu se podijeliti u dvije kategorije: pristup odozgo prema dolje (eng. *top-down*) i odozdo prema gore (eng. *bottom-up*).

Top-down proizvodnja uključuje korištenje makromaterijala koji se reduciraju u nanočestice putem fizikalnih, kemijskih i mehaničkih procesa od kojih su većina dugotrajni i relativno skupi.

Bottom-up pristup počinje od molekula ili atoma od kojih se grade nanočestice srebra raznim postupcima. Na taj način se osigurava homogeniji kemijski sastav s manje defekata na produktu, pošto se metode uglavnom temelje na smanjenju Gibbsove slobodne energije [28].



Slika 5. Shematski prikaz *bottom-up* i *top-down* metode proizvodnje nanosrebra.

Proizvodnja nanočestica srebra može se postići raznim postupcima poput: fizikalnih, kemijskih, elektrokemijskih i fotoredukcijom.

U fizikalne postupke ubrajaju se metode kondenzacije pare, metode lučnog pražnjenja te metode fizičkog taloženja.

Metode kondenzacije pare

Proces kondenzacije pare uključuje dva koraka, isparavanje i kondenzaciju, koji se provode pomoću cijevne peći pri atmosferskom tlaku. Ovom metodom mogu se pripremiti nanočestice različitih materijala, poput Ag, Au, PbS. Za sintezu nanočestica srebra, često se koristi ova metoda, pri kojoj se izvorni materijal isparava u središtu peći pomoću izvora topline, a zatim brzo kondenzira rezultirajući nanočesticama koje odnosi plin-nosač.

Metode lučnog pražnjenja

U metodi se primjenjuje napon luka istosmjerne struje na par grafitnih elektroda uronjenih u inertni plin (He, Ar ili Ne). Tijekom lučnog pražnjenja, površinski sloj Ag žice isparava i kondenzira se u sloju vode. Prozirna otopina prelazi u blago žutu boju koja postaje zlatno-smeđa koloidna suspenzija nanočestica srebra. Ovom tehnikom dobiva se vodena suspenzija nanočestica bez tenzida uz korištenje stabilizatora.

Metode fizičkog taloženja

Tehnikama taloženja moguće je sintetizirati nanočestice srebra uređene geometrije sa veličinom čestica do 5 nm u suspenzijama poboljšanim za određeni proces koji se provodi.

Kemijska redukcija

Kemijska redukcija je najčešće primjenjivana metoda za pripremu stabilnih koloidnih suspenzija nanosrebra u vodenim ili organskim sustavima. Za provedbu ovog procesa potrebne su tri ključne komponente, a to su prekursor metala, redukcijsko sredstvo i sredstvo za stabilizaciju.

Tipična redukcijska sredstva koja se koriste su NaBH_4 (natrijev borohidrid), N_2H_4 (hidrazin), razni polioli, 3-natrijev citrat (TSC), natrijev citrat i N,N-dimetilformamid (DMF). Kao sredstvo za stabilizaciju, koje sprječava agregaciju održavanjem razmaka između formiranih čestica, koriste se natrijev dodecil sulfat (SDS) i neki polimeri kao što su polivinil pirolidon (PVP), polimetakrilna kiselina (PMAA) i polimetilmetakrilat (PMMA).

Sredstvo za stabilizaciju se uvodi u matičnu otopinu na početku, a zatim se dodaje redukcijsko sredstvo, a toplina se dovodi kako bi se reakcija provela brže. Proces uključuje koprecipitaciju u kojoj se očituju mnogi koraci kao što su redukcija, nukleacija, rast jezgre i aglomeracija. Kontrolom uvjeta reakcije i odabirom prikladnih komponenata moguće je kontrolirati početnu nukleaciju i rast jezgri. Nastale nanočestice mogu se izdvojiti centrifugiranjem iz otopine te ispiranjem i sušenjem u vakuumu.

Elektrokemijska redukcija

Pri ovoj metodi koristi se rotirajuća disk elektroda kao katoda, a ploča kao anoda. Metalni lim se anodno otapa te se time formira sol metala koja se zatim reducira na katodi rezultirajući metalnim česticama. Za stabilizaciju produkata često se koriste tetraalkilamonijeve soli ili cetiltriamonijeve kationi. Metoda je vrlo učinkovita jer se njome mogu dobiti čestice visoke čistoće, a veličina čestica se može kontrolirati podešavanjem gustoće struje.

Fotoredukcija

Nanočestice srebra mogu se sintetizirati i fotoredukcijom srebrovih soli u kapljevitoj fazi. Ovakva metoda ima veliku prednost nad drugima jer nije potrebno koristiti sredstva za stabilizaciju, a u nekim slučajevima niti kemijske reagense što omogućava proizvodnju čistog produkta uz minimalne ili nikakve posljedice na okoliš. Redukcija se postiže zračenjem reakcijske smjese izvorom svjetlosti kao što je laser ili lampa. Veličina čestica i vrijeme potrebno za njihovu pripremu ovise o snazi zračenja izvora svjetlosti. Tako pri upotrebi svjetiljke male snage (4W) dobivaju se nanočestice veličine 19 nm u periodu od 9 h, dok je kod upotrebe jačeg izvora (150W) to ostvarivo u 45 minuta, a nanočestice su polidisperzne i manjih dimenzija. Metoda se često primjenjuje zbog svoje jednostavnosti, brzine te ekonomičnosti [29].

2.3.2. PRIMJENA NANOSREBRA

Nanosrebro posjeduje snažno antimikrobno djelovanje širokog spektra. Stoga se ono inkorporira u brojne medicinske proizvode uključujući zavojce, tekstil, katetere, antiseptičke raspršivače i spremnike za hranu.

Osim antibakterijskog djelovanja poznato je da nanosrebro posjeduje i antivirusno te antifungalno djelovanje. Uz navedeno, nanosrebro se pokazalo kao potencijalni agens u suzbijanju rasta tumorskih stanica. U Tablici 2. su navedeni primjeri primjene nanosrebra.

Tablica 2. Primjeri primjene nanosrebra.

PRIMJENA NANOSREBRA	REFERENCA
MEDICINA/BIOMEDICINA	[30]
ANTIMIKROBNO SREDSTVO	[31]
BIOSENZOR/BIOSNIMANJE	[32]
DENTALNI CEMENTI	[33]
KOZMETIČKI PRIPRAVCI	[34]
KATALIZATOR U ORGANSKIM SINTEZAMA FINIH KEMIČALIJA	[35]
ANTIBAKTERIJSKI TEKSTILNI DOVRŠETAK NA PAMUČNOJ TKANINI	[36]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

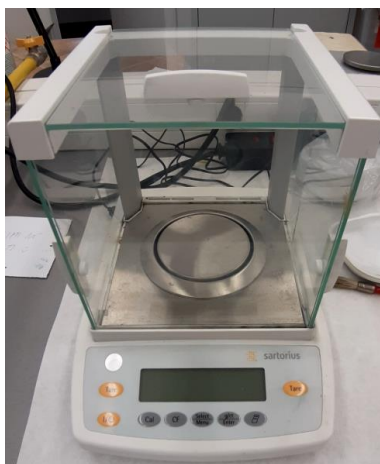
Tablica 3. Kemikalije korištene u eksperimentu

NAZIV KEMIKALIJE	PROIZVOĐAČ
Polivinil butiral (PVB)	SIGMA-ALDRICH,Co., USA
Etanol	GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
N,N-dimetilacetamid	ACROS ORGANICS BVBA, Belgija
AgNO₃	ALKALOID AD Skopje
NaCl	GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
Grafen oksid	SIGMA-ALDRICH,Co., USA
Citratna kiselina	GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
Fosfatna kiselina	GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
Borna kiselina	GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
NaOH	GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
Klorovodična kiselina	GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska

3.2. INSTRUMENTI

3.2.1. Analitička vaga

Analitička vaga je instrument za precizno određivanje mase tvari i kao takva preduvjet za dobivanje pouzdanih rezultata. U ovom radu je korištena analitička vaga Sartorius (Slika 6.), čija je mogućnost očitavanja na četiri decimale .



Slika 6. Analitička vaga Sartorius.

3.2.2. Ultrazvučna kupelj

Ultrazvučna kupelj se u ovom eksperimentu koristi za homogeniziranje sustava, a korištena je ultrazvučna kupelj Elma Transsonic, 460H (Slika 7.).



Slika 7. Ultrazvučna kupelj Elma Transsonic, 460H.

3.2.3. pH metar

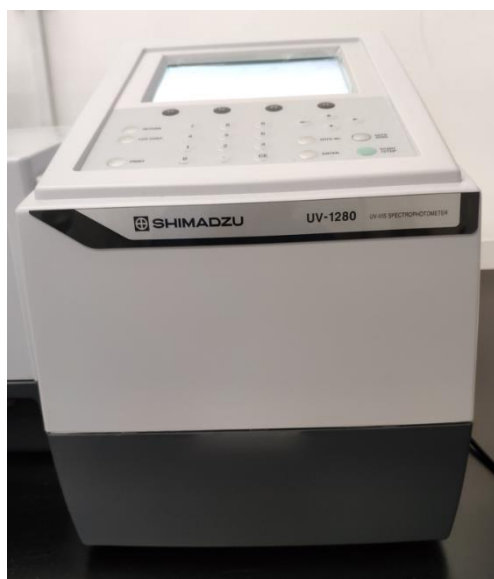
pH metar je uređaj koji služi za mjerenje pH vrijednosti tj. kiselosti ili lužnatosti neke otopine. Pri eksperimentu korišten je pH metar Iskra MA 5740 (Slika 8.)



Slika 8. pH metar Iskra MA 5740.

3.2.4. UV/Vis spektrofotometar

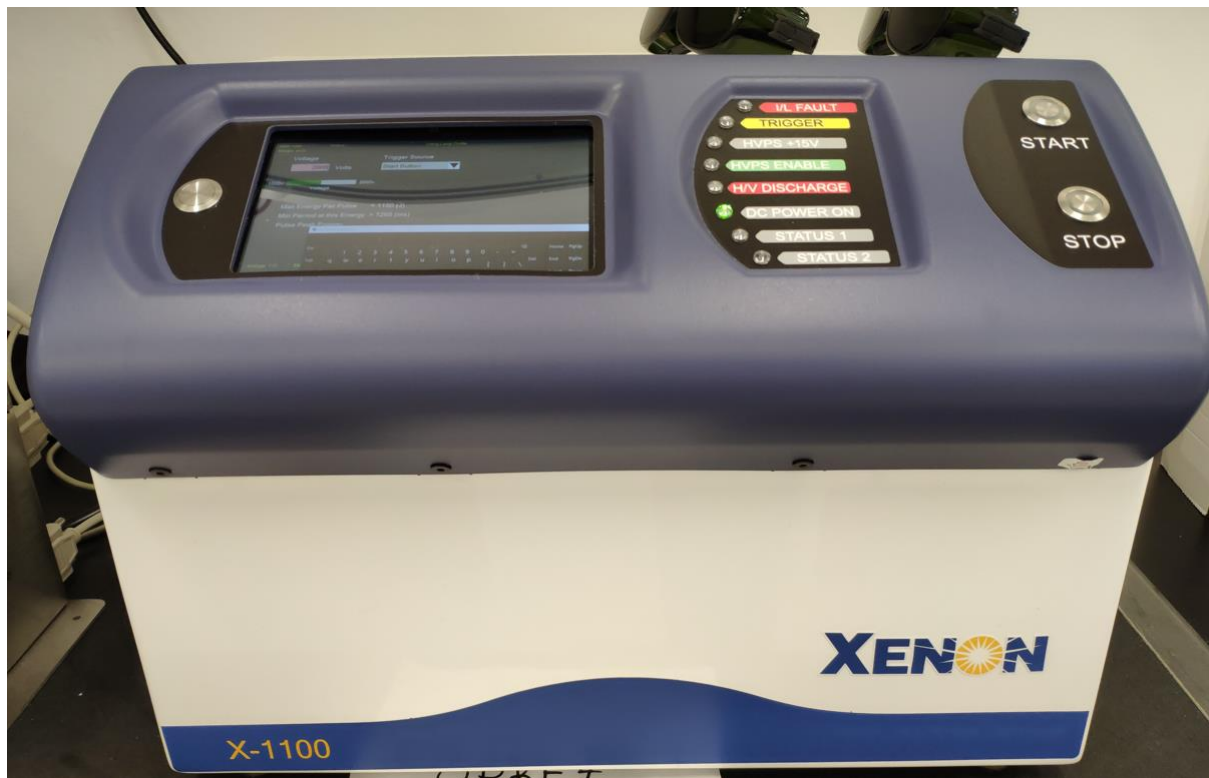
UV/Vis spektrofotometar daje kvalitativne i kvantitativne podatke o uzorku mjereći intenzitet svjetlosti propuštene kroz uzorak u usporedbi s referentnim mjerenjem izvora upadne svjetlosti. Za snimanje spektara korišten je UV/Vis spektrofotometar SHIMADZU UV-1280 (Slika 9.).



Slika 9. UV/Vis spektrofotometar SHIMADZU UV-1280.

3.2.4. Sustav za emisiju intenzivne pulsirajuće svjetlosti

Intenzivna pulsirajuća svjetlost (eng. *Intense Pulsed Light*, IPL) generirana je pomoću sustava XENON X-1100 (Slika 10.) i korištena pri redukciji otopine srebrovog klorida te suspenzije grafen oksida.



Slika 10. IPL sustav XENON X-1100

3.3. TIJEK RADA

3.3.1. Priprema suspenzija grafen oksida

Grafen oksid dispergiran u vodi

Pripremljeno je 5 ml suspenzije grafen oksida koncentracije 0,01 mg/ml.

U tikvicu od 5 ml dodano je 25 μ l grafen oksida početne koncentracije 2 mg/ml te do vrha nadopunjeno deioniziranom vodom.

Nakon intenzivnog miješanja 4 ml smjese pipetirano je u kvarcnu kivetu u kojoj se provodi daljnja analiza.

Grafen oksid dispergiran u etanolu

Pripremljeno je 5 ml suspenzije grafen oksida u etanolu koncentracije 0,01 mg/ml.

U tikvicu od 5 ml dodano je 25 μ l grafen oksida početne koncentracije 2 mg/ml te do vrha nadopunjeno etanolom.

Nakon intenzivnog miješanja 4 ml smjese pipetirano je u kvarcnu kivetu u kojoj se provodi daljnja analiza.

Grafen oksid dispergiran u N,N-Dimetilacetamidu

Pripremljeno je 10 ml smjese N,N-dimetilacetamida (DMAc) i vode u omjeru 10:3.

U tikvicu od 5 ml dodano je 25 μ l grafen oksida početne koncentracije 2 mg/ml te do vrha nadopunjeno smjesom DMAc-a i vode.

Nakon intenzivnog miješanja 4 ml smjese otpitetirano je u kvarcnu kivetu u kojoj se provodi daljnja analiza.

Priprema pufera pH vrijednosti 10

Potrebna vrijednost pH pufera dobije se miješanjem standardnog pufera (A) s $0,1 \text{ mol/dm}^3$ klorovodične kiseline (B) prema izrazu:

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

Pri čemu volumen $0,1 \text{ mol/dm}^3$ klorovodične kiseline (B) ovisi o potrebnoj vrijednosti pH.

Za pripremu standardnog pufera A potrebno je 100 ml citratne kiseline ($0,33 \text{ mol/dm}^3$), 100 ml fosfatne kiseline ($0,33 \text{ mol/dm}^3$), 3,54 g borne kiseline i 343 ml natrijevog hidroksida (1 mol/dm^3) koji se dodaju u volumetrijsku tikvicu od 1000 ml koja se zatim puni do oznake deioniziranom vodom.

Prema formuli $20 \text{ ml A} + 16,5 \text{ ml B} + 63,5 \text{ ml H}_2\text{O}$ pripremljen je pufer pH vrijednosti 10,025 koji je potvrđen pH metrom (Iskra MA 5740).

Grafen oksid dispergirani u puferu pH vrijednosti 10

Pripremljeno je 5 ml suspenzije grafen oksida u citratnom puferu koncentracije $0,01 \text{ mg/ml}$.

U tikvicu od 5 ml dodano je $25 \mu\text{l}$ grafen oksida početne koncentracije 2 mg/ml te do vrha nadopunjeno citratnim puferom pH= 10.

Nakon intenzivnog miješanja 4 ml smjese otpetirano je u kvarcnu kivetu u kojoj se provodi daljnja analiza.

Grafen oksid stabiliziran polivinil butiralom

Pripremljeno je 5 ml suspenzije grafen oksida u etanolu stabiliziranog PVB-om koncentracije $0,01 \text{ mg/ml}$.

U tikvicu od 5 ml dodano je $25 \mu\text{l}$ grafen oksida početne koncentracije 2 mg/ml te do vrha nadopunjeno etanolnom otopinom PVB-a ($0,01 \text{ mg/ml}$).

Nakon intenzivnog miješanja 4 ml smjese pipetirano je u kvarcnu kivetu u kojoj se provodi daljnja analiza.

3.3.2. Fotoredukcija grafen oksida u različitim kapljevitim sustavima

Prilikom fotoredukcije različitih suspenzija grafen oksida pripremljenih u kivetama korišteni su uvjeti IPL sustava priloženi u tablici . Postupak je proveden slijedno od najmanje energije te s najmanjim brojem pulseva do najveće energije s najvećim brojem pulseva (Tablica 4). Za fotoredukciju korišten je IPL sustav XENON X-1100.

Tablica 4. Uvjeti IPL uređaja za redukciju otopina grafen oksida

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

3.3.3. Priprema suspenzije srebrovog klorida

Srebrov klorid stabiliziran polivinil butiralom

Sustav je pripremljen tako da je u 10 ml etanola otopljeno 791 mg polivinil butirala u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 45 min. Potom je odvagano 250 mg natrijevog klorida i 250 mg srebrovog nitrata koji su dodani u 5 ml 10%-tne otopine polivinil butirala. Smjesa je ponovno stavljena u ultrazvučnu kupelj na 45 min kako bi se potaknula reakcija i nastao bijeli srebrov klorid.

Tako načinjena otopina prebačena je u petrijevu zdjelicu u kojoj je provedena fotoredukcija.

3.3.4. Fotoredukcija srebrovog klorida stabiliziranog PVB-om

Prilikom fotoredukcije srebrovog klorida u PVB-u korišteni su uvjeti IPL sustava priloženi u tablici 5. Postupak je proveden koristeći jedan puls svjetlosti počevši od 1500V, 500J pa sve do 3000 V, 2400 J uz upotrebu IPL sustava XENON X-1100.

Tablica 5. Prikaz uvjeta intenzivne pulsirajuće svjetlosti prilikom redukcije srebrovog klorida.

Uvjeti IPL uređaja	
Napon / V	Energija / J
2500	800
	1400
3000	2000
	2400

3.3.5. Snimanje UV-Vis spektra

UV/Vis spektri snimljeni su pomoću SHIMADZU UV-1280 spektrofotometra u intervalu od 200 nm do 800 nm na inicijalnim uzorcima koji nisu tretirani intenzivnom pulsirajućom svjetlosti te nakon svake serije izlaganja IPL-u. Uzorci suspenzija grafen oksida su fotoreducirani u kvarcnim kivetama u kojima je provedena i spektrofotometrijska analiza. dok je za redukciju AgCl-a 10 µl otopine srebrovog klorida i PVB-a razrijeđeno u 4 ml etanola i prebačeno u kivetu kako bi se snimili apsorpcijski spektri.

4. REZULTATI I RASPRAVA

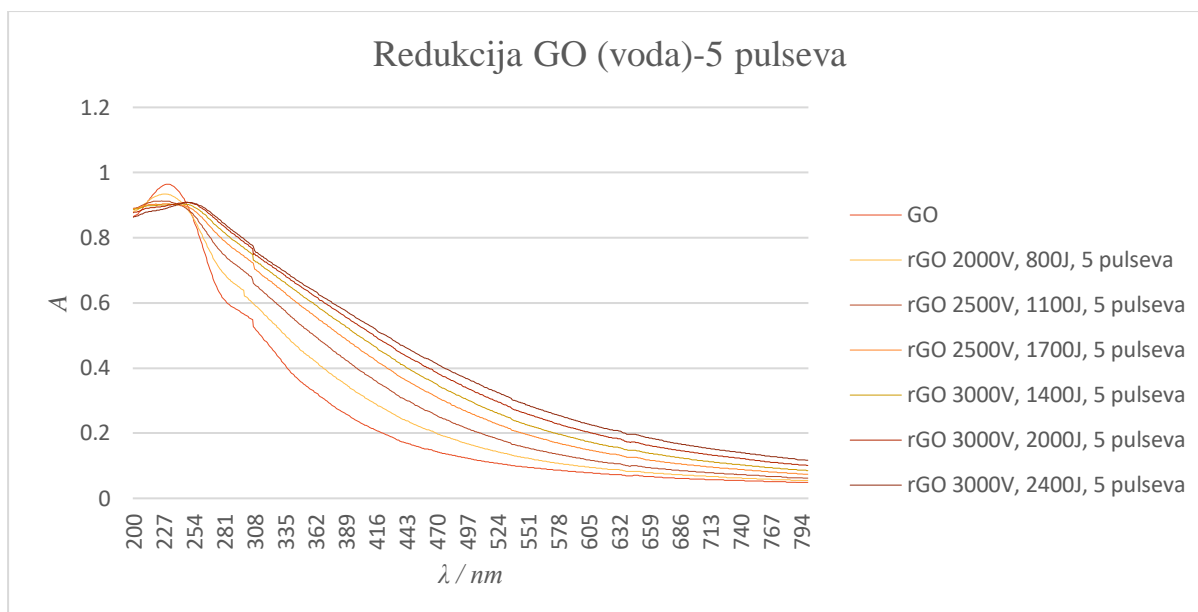
4.1. Redukcija grafen oksida u različitim kapljevitim sustavima

Kao što je već spomenuto u teorijskom dijelu, za postizanje fotoredukcije grafen oksida potrebno je odabrati odgovarajuće otapalo te određenu energiju svjetlosnog impulsa koja će potaknuti proces redukcije.

Fotoredukcija je promatrana u suspenziji grafen oksida dispergiranog u vodi, etanolu, citratnom puferu, DMAc-u te etanolu s PVB-om kao stabilizatorom, a provedena je i redukcija višeslojnog grafen oksida kao i termalna redukcija koje služe za usporedbu rezultata. Uzorci su izlagani uzastopnim svjetlosnim pulsevima od 5, 10 i 20 ponavljanja. Kako bi se pratio stupanj redukcije nakon svake serije pulseva snimljen je apsorpcijski spektar u rasponu valnih duljina od 200 nm do 800 nm.

4.1.1. Redukcija grafen oksida dispergiranog u vodi

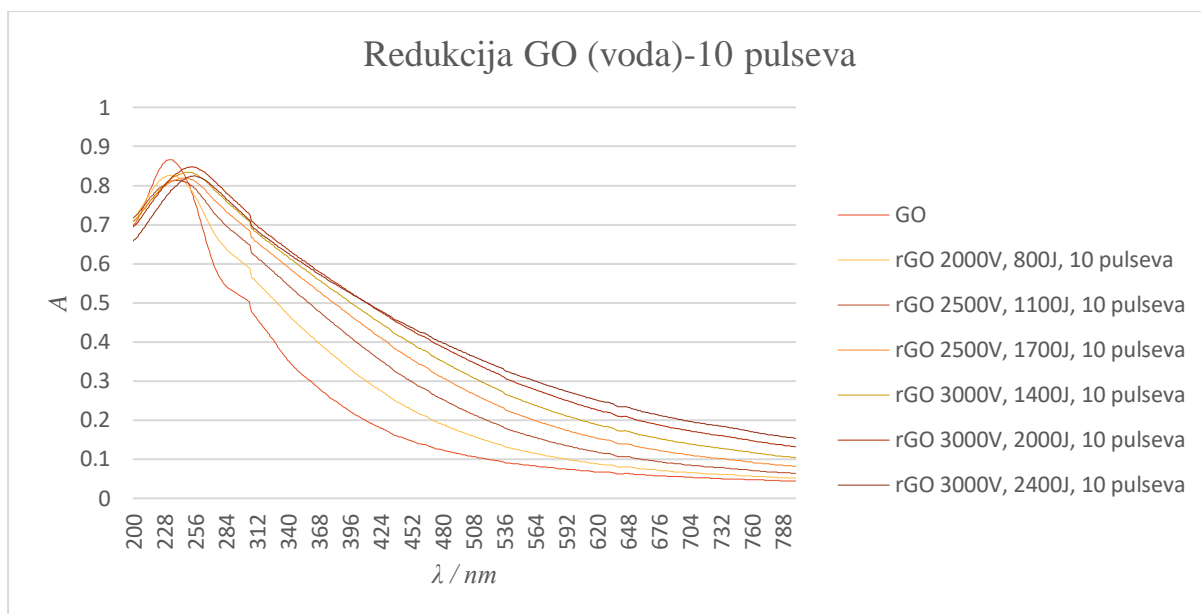
Slika 11. – 13. prikazuje apsorpcijske spektre reduciranog grafen oksida pri različitom broju pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti (5, 10 i 20). Poznato je da se grafen oksid zbog funkcionalnih skupina jednostavno može dispergirati u vodenim medijima bez dodataka stabilizatora. Međutim, redukcijom grafen oksid gubi funkcionalne skupine te sp^3 hibridizirani ugljikov atom prelazi u sp^2 hibridizirani atom s jednim elektronom u p orbitali koji sa susjednim atomima ugljika tvori konjugiranu dvostruku vezu. U tom slučaju razlika između energija najviše popunjene molekulske orbitale i najniže nepopunjene molekulske orbitale je manja nego u slučaju kada je ugljikov atom sp^3 hibridiziran, stoga je za pobuđenje sustava potrebno manje energije pa se i maksimum apsorpcije pomiče prema višim valnim duljinama. Tu pojavu možemo primjetiti i vizualnim promatranjem, naime konjugirani sustavi imaju intenzivnije (tamnije) obojenje od onih nekonjugiranih. Upravo pomak maksimuma apsorpcije indikator je uspješnosti redukcije grafen oksida, Tablica 13. Analizom rezultata te očitanjem valne duljine pri maksimumu apsorpcije za najkonjugiraniji sustav možemo utvrditi da se maksimalna redukcija GO-a postiže prisljedećim uvjetima IPL-a: $U=3000V$ $E=1400J$ 20 pulseva.



Slika 11. UV-Vis spektari grafen oksida dispergiranog u vodi izloženog seriji od 5 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 6. Valna duljina maksimuma apsorpcije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorpcije pri $\lambda = 250$ nm uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u vodi.

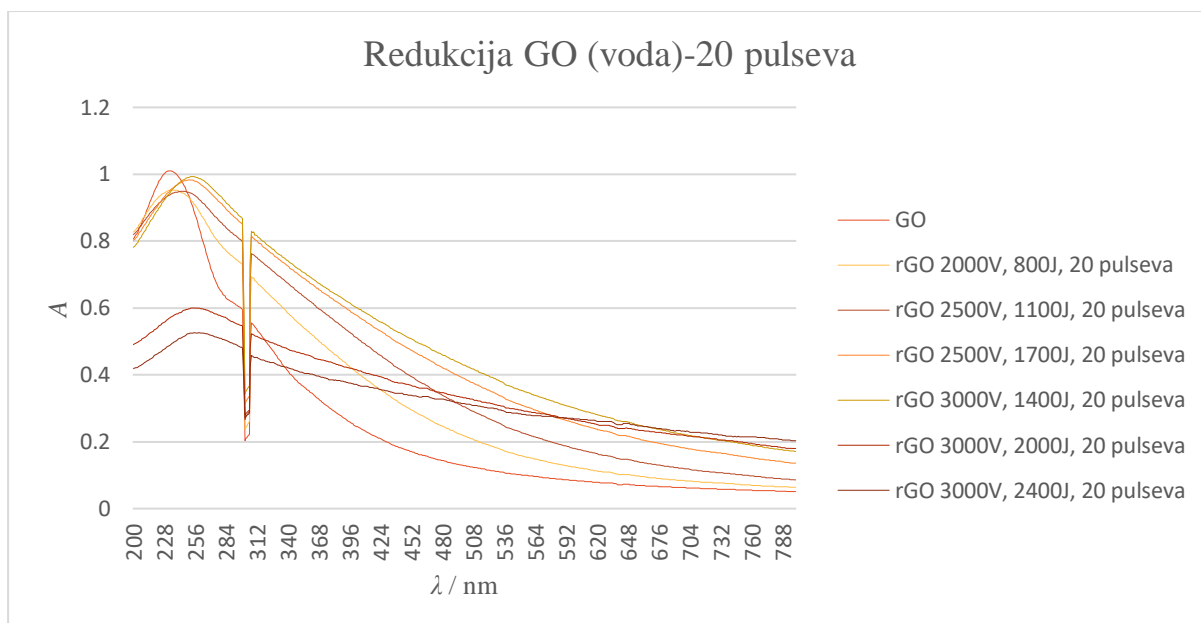
Uvjeti	λ_{max}	A(250nm)
GO	231	0,885
2000V, 800J	228	0,879
2500V, 1100J	225	0,882
2500V, 1700J	229	0,892
3000V, 1400J	243	0,901
3000V, 2000J	247	0,908
3000V, 2400J	250	0,908



Slika 12. UV-Vis spektar redukcije grafen oksida dispergiranog u vodi i izloženog seriji od 10 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 7. Valna duljina maksimuma apsorpcije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorpcije pri u $\lambda = 255$ nm uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u vodi.

Uvjeti	λ_{max}	$A(255 \text{ nm})$
GO	234	0,765
2000V, 800J	233	0,777
2500V, 1100J	240	0,794
2500V, 1700J	247	0,812
3000V, 1400J	250	0,831
3000V, 2000J	253	0,847
3000V, 2400J	255	0,825

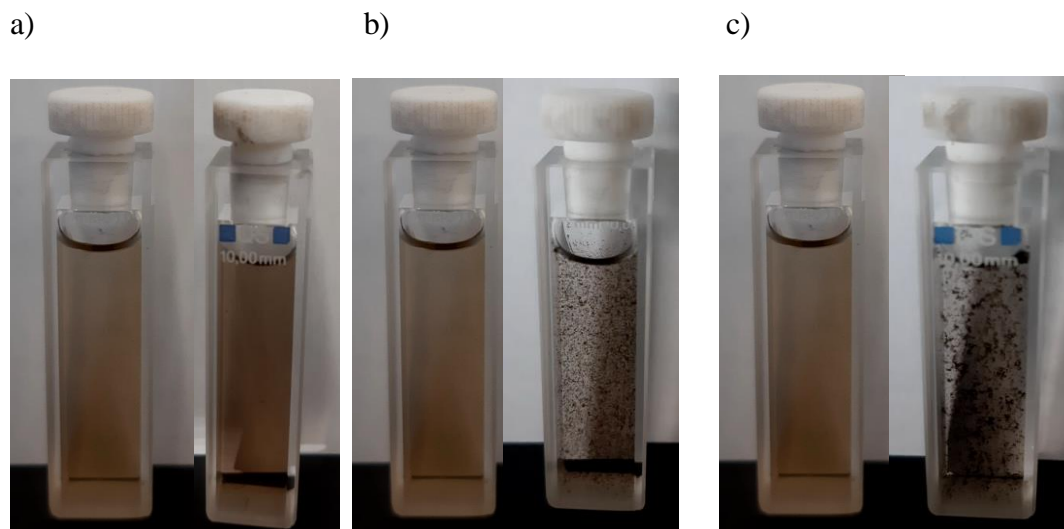


Slika 13. UV-Vis spektar redukcije grafen oksida dispergiranog u vodi i izloženog seriji od 20 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 8. Valna duljina maksimuma apsorbancije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorbancije pri $\lambda = 255$ nm uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u vodi.

Uvjeti	λ_{max}	A(255 nm)
GO	233	0,891
2000V, 800J	236	0,912
2500V, 1100J	245	0,938
2500V, 1700J	251	0,981
3000V, 1400J	254	0,993
3000V, 2000J	254	0,599
3000V, 2400J	255	0,526

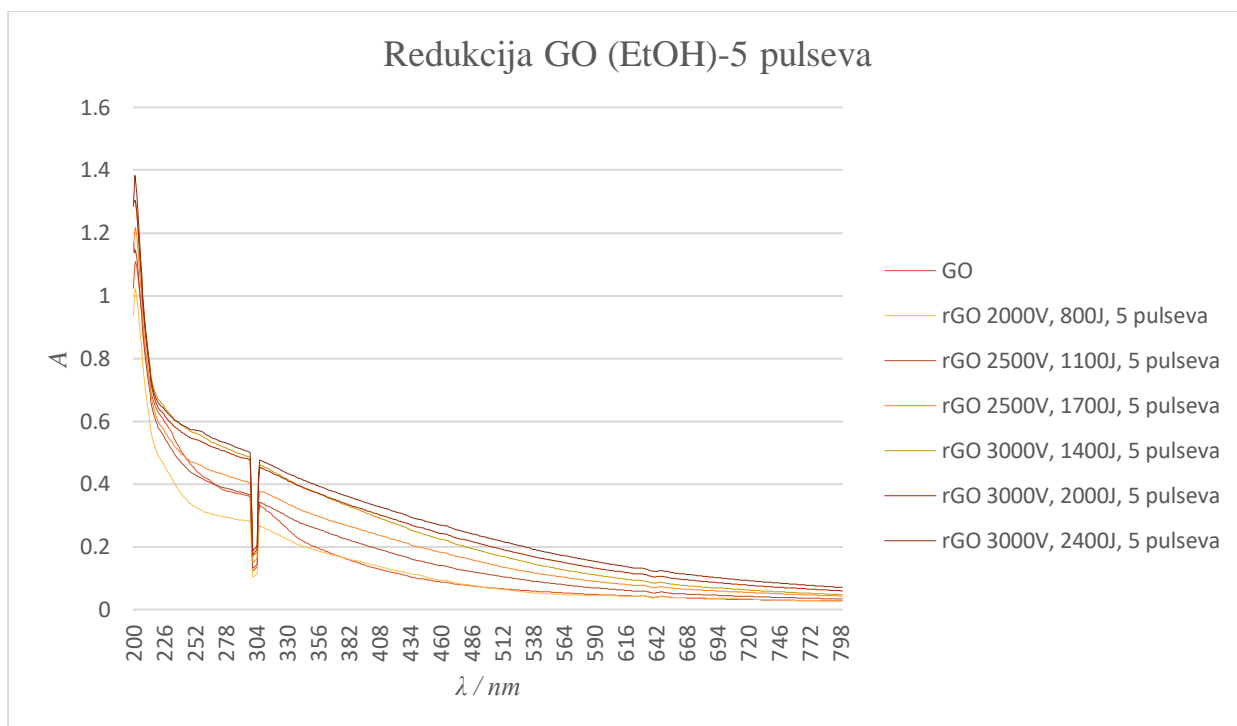
Analizom rezultata uočljivo je kako se najtamnija suspenzija dobije redukcijom pri 20 pulseva. Naime iz dobivenih spektara možemo vidjeti kako pri postavkama $U= 3000\text{ V}$; $E= 1400\text{ J}$ valna duljina maksimuma apsorbancije poprima konstantnu vrijednost u iznosu od otprilike 254 nm . To su ujedno i uvjeti pri kojima je reduciranost suspenzije GO u vodi maksimalna. Također, pad vrijednosti maksimuma apsorbancije pri visokim energijama pulsa uzrokovan je aglomeracijom i taloženjem reduciranog grafena oksida što je vidljivo na Slici 14.



Slika 14. Grafen oksid dispergiran u vodi prije i nakon izlaganja seriji od **a)** 5 pulseva, $U=3000\text{V}$, $E=2400\text{J}$ **b)** 10 pulseva, $U=3000\text{V}$, $E=2400\text{J}$ **c)** 20 pulseva, $U=3000\text{V}$, $E=2400\text{J}$ IPL-a.

4.1.2. Redukcija grafena oksida dispergiranog u etanolu

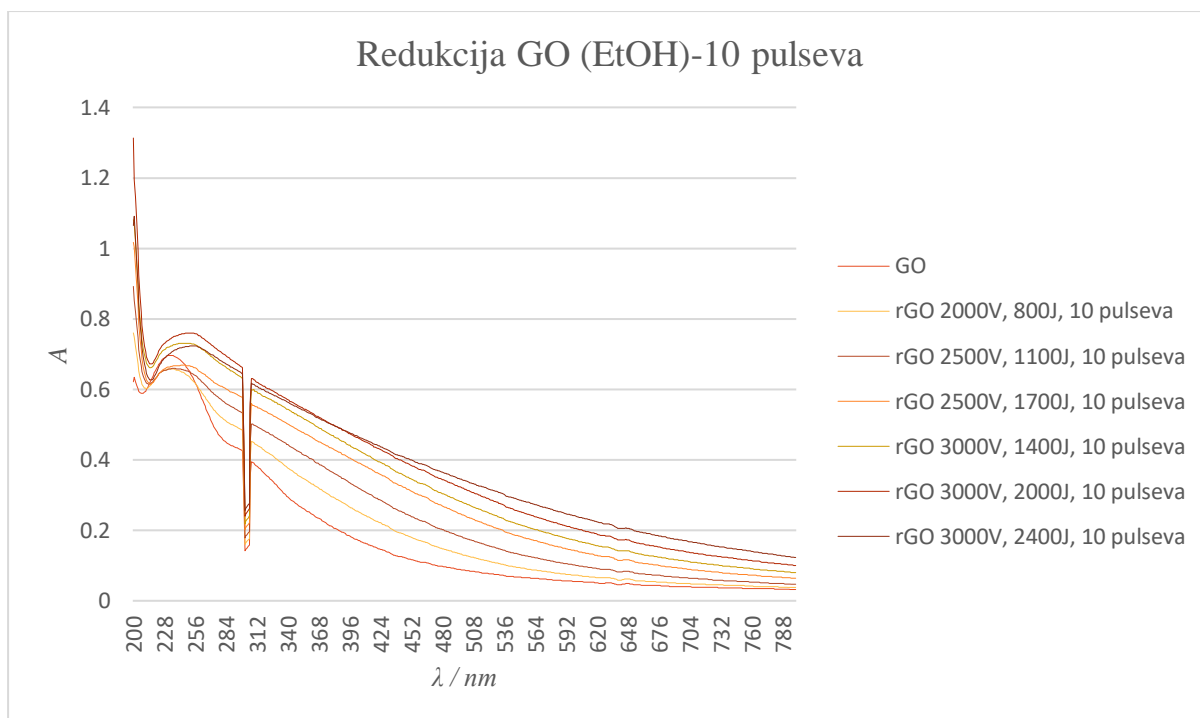
Slika X. – Y. prikazuje apsorpcijske spektre reduciranog grafena oksida dispergiranog u etanolu pri različitom broju pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti (5, 10 i 20). Možemo vidjeti da je i u ovom slučaju maksimalna redukcija GO postignuta pri 20 pulseva uz uvijete $U= 3000\text{ V}$; $E= 1400\text{ J}$ nakon koje je vrijednost valne duljine maksimuma apsorbancije konstantan bez obzira na daljnje izlaganje intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti. Ta informacija nam govori kako je grafen u etanolu pri navedenim uvjetima maksimalno konjugiran.



Slika 15. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergirano u etanolu i izloženog seriji od 5 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 9. Valna duljina maksimuma apsorpcije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorpcije pri $\lambda = 258 \text{ nm}$ uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergirano u etanolu.

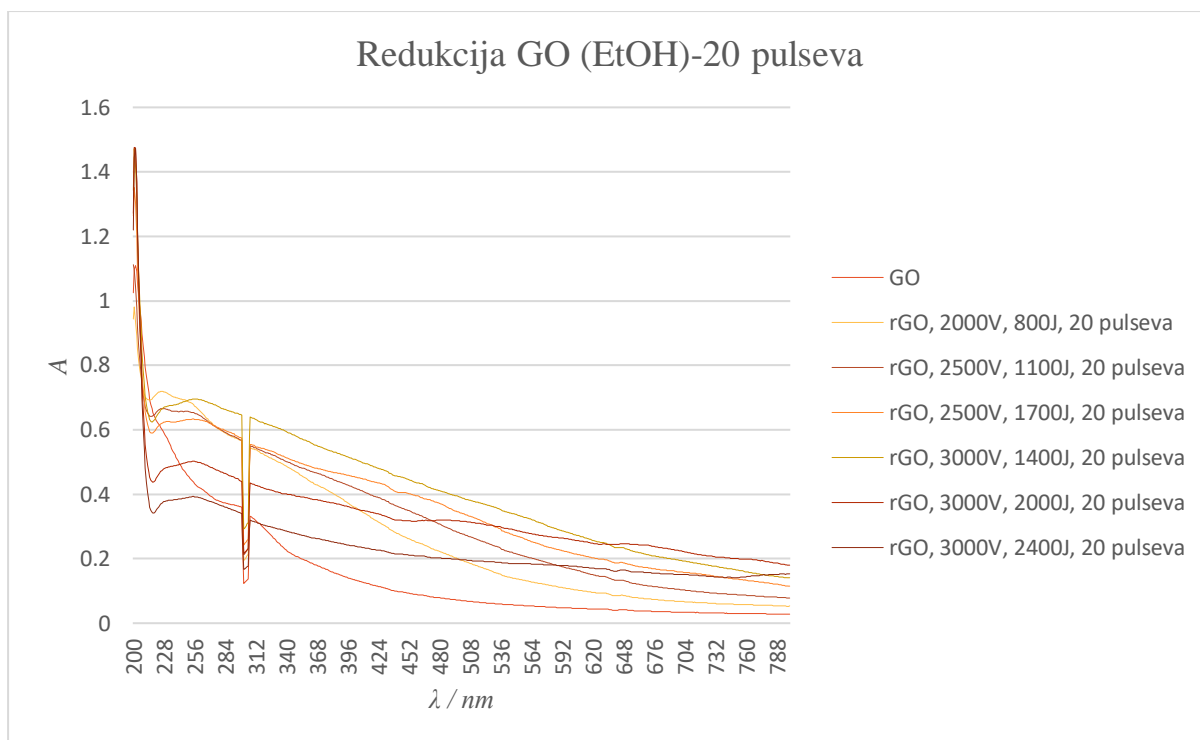
Uvjeti	λ_{max}	$A(258\text{nm})$
GO	231	0,426
2000V, 800J	244	0,316
2500V, 1100J	252	0,418
2500V, 1700J	252	0,457
3000V, 1400J	255	0,553
3000V, 2000J	256	0,535
3000V, 2400J	258	0,566



Slika 16. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergirano u etanolu i izloženog seriji od 10 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 10. Valna duljina maksimuma apsorpcije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorpcije pri $\lambda = 258 \text{ nm}$ uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergirano u etanolu.

Uvjeti	λ_{max}	$A(258\text{nm})$
GO	232	0,605
2000V, 800J	234	0,609
2500V, 1100J	241	0,634
2500V, 1700J	247	0,656
3000V, 1400J	249	0,723
3000V, 2000J	254	0,755
3000V, 2400J	258	0,722

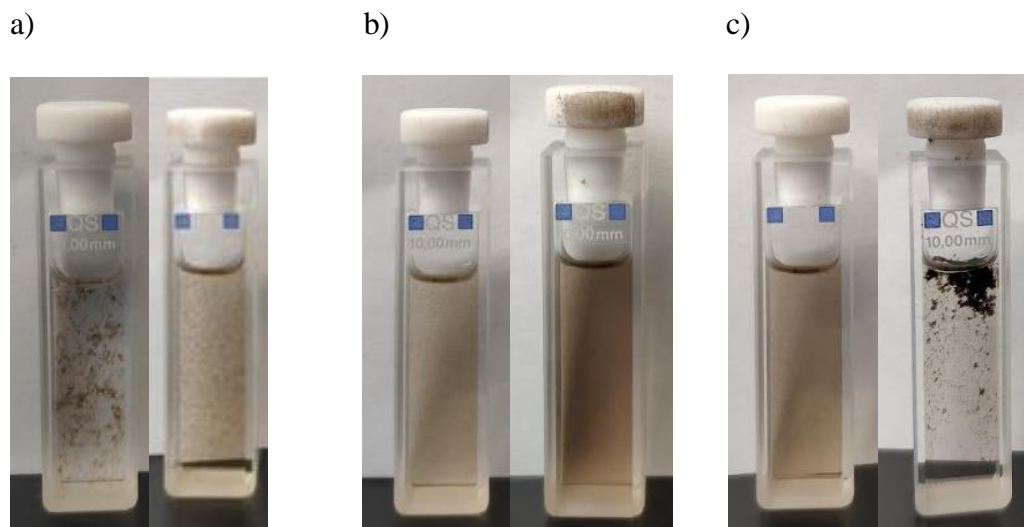


Slika 17. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergirano u etanolu i izloženog seriji od 20 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 11. Valna duljina maksimuma apsorbanije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorbanije pri $\lambda = 258 \text{ nm}$ uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergirano u etanolu.

Uvjeti	λ_{max}	$A(258\text{nm})$
GO	235	0,705
2000V, 800J	250	0,691
2500V, 1100J	254	0,654
2500V, 1700J	256	0,632
3000V, 1400J	257	0,695
3000V, 2000J	259	0,499
3000V, 2400J	260	0,39

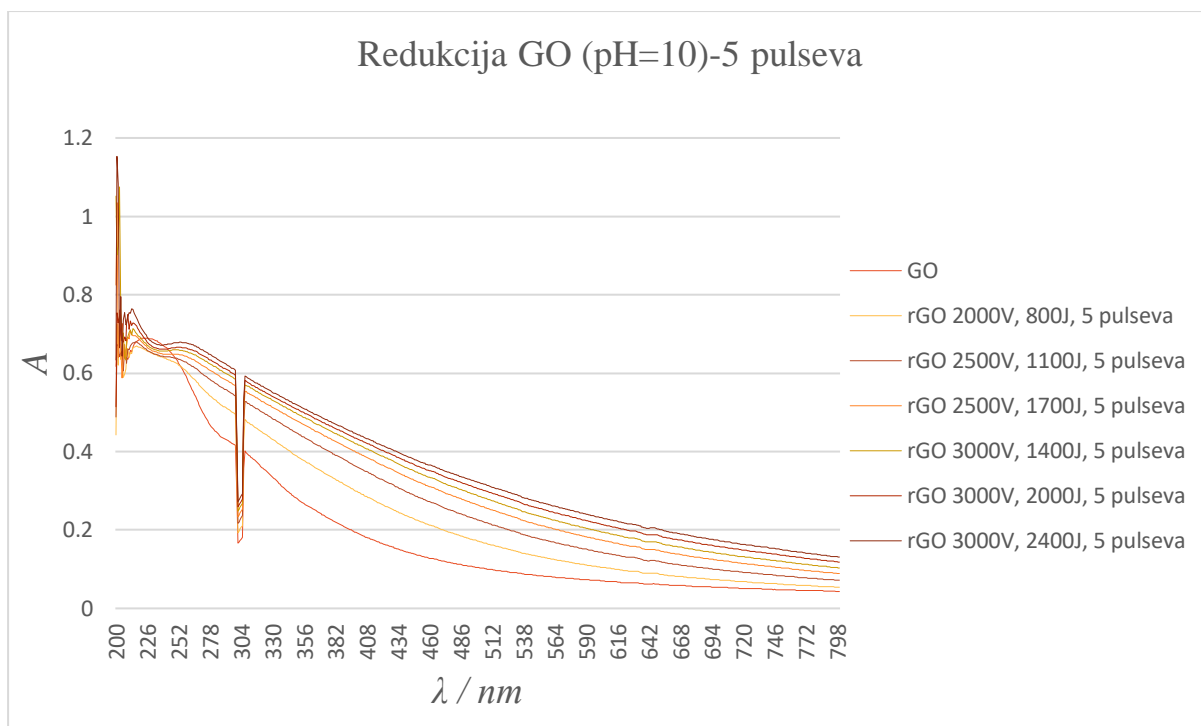
Primjetno je kako se najtamnija suspenzija dobije redukcijom pri 20 pulseva (Slika). Naime iz dobivenih spektara možemo vidjeti kako pri postavkama $U= 3000\text{ V}$; $E= 1400\text{ J}$ valna duljina maksimuma apsorbancije poprima konstantnu vrijednost u iznosu od otprilike 254 nm . To su ujedno i uvjeti pri kojima je reduciranost suspenzije GO u etanolu maksimalna. Također, pad vrijednosti maksimuma apsorbancije pri visokim energijama pulsa uzrokovan je aglomeracijom i taloženjem reduciranog grafen oksida što je vidljivo na Slici 18.



Slika 18. Grafen oksid dispergiran u etanolu prije i nakon izlaganja seriji od **a)** 5 pulseva, $U=3000\text{V}$, $E=2400\text{J}$ **b)** 10 pulseva, $U=3000\text{V}$, $E=2400\text{J}$ **c)** 20 pulseva, $U=3000\text{V}$, $E=2400\text{J}$ IPL-a

4.1.3. Redukcija grafen oksida dispergiranog u citratnom puferu $\text{pH}= 10$

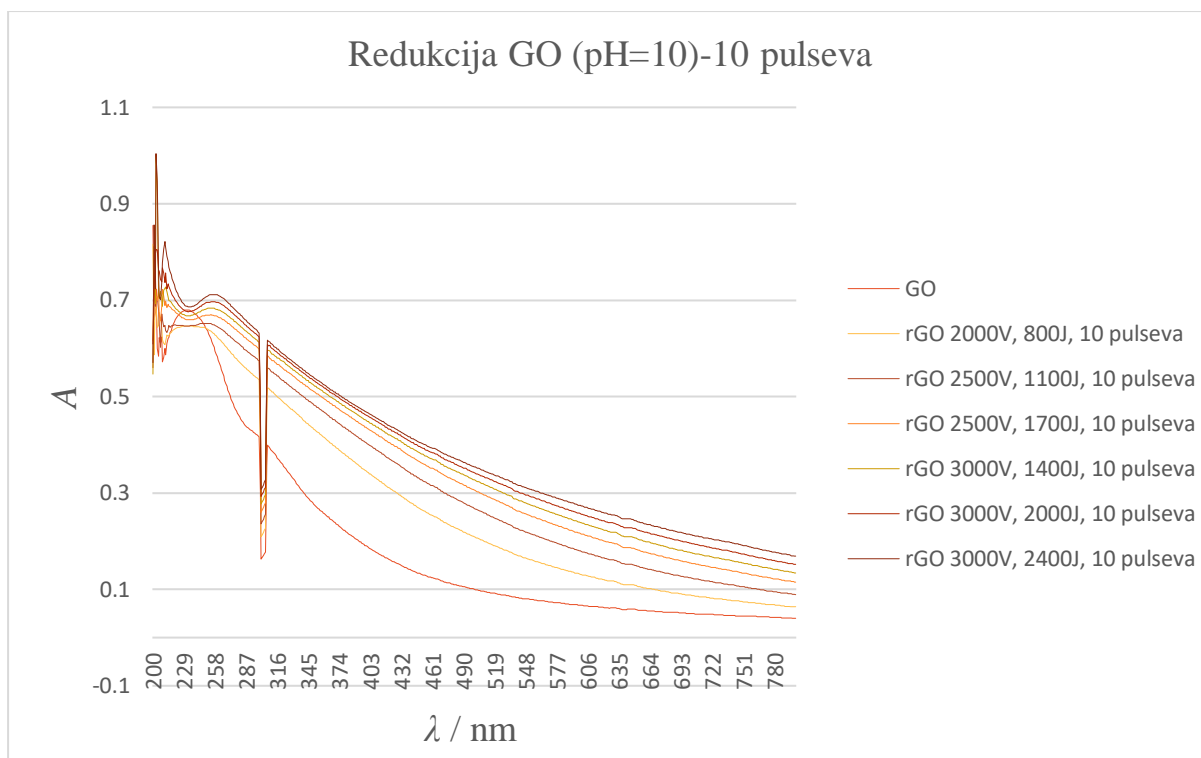
Slika 19. – 21. prikazuje apsorpcijske spektre reduciranog grafen oksida dispergiranog u puferu pH vrijednosti 10 pri različitom broju pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti (5, 10 i 20). i u ovom slučaju je primjetno da je valna duljina pri kojoj se pojavljuje maksimum apsorbancije najkonjugiranijeg sustava pri uvjetima od 20 pulseva; $U= 3000\text{ V}$; $E= 2400\text{ J}$, a iznosi $\lambda= 260\text{ nm}$.



Slika 19. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergiranog u puferu pH= 10 i izloženog seriji od 5 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 12. Valna duljina maksimuma apsorbancije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorbancije pri $\lambda = 258$ nm uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u puferu pH= 10.

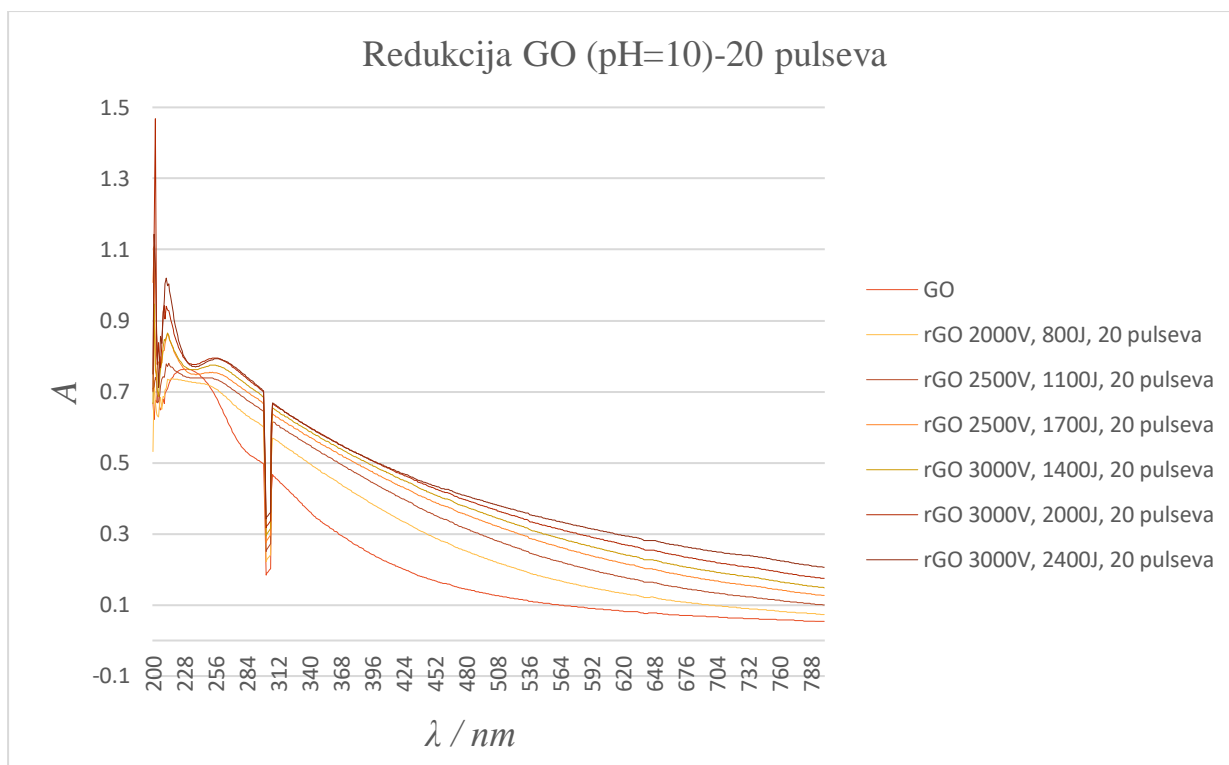
Uvjeti	λ_{max}	A(258nm)
GO	230	0,592
2000V, 800J	244	0,605
2500V, 1100J	252	0,628
2500V, 1700J	255	0,643
3000V, 1400J	256	0,655
3000V, 2000J	257	0,664
3000V, 2400J	258	0,677



Slika 20. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergiranog u puferu pH= 10 i izloženog seriji od 10 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 13. Valna duljina maksimuma apsorbancije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorbancije pri u $\lambda = 257$ nm uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u puferu pH= 10.

Uvjeti	λ_{max}	A(257nm)
GO	232	0,602
2000V, 800J	233	0,63
2500V, 1100J	250	0,649
2500V, 1700J	254	0,668
3000V, 1400J	254	0,683
3000V, 2000J	256	0,697
3000V, 2400J	257	0,712

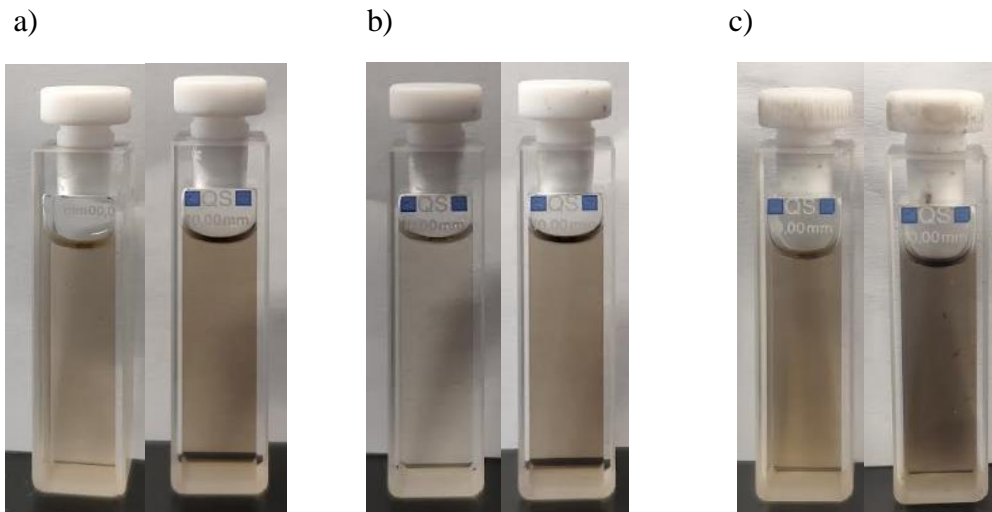


Slika 21. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergiranog u puferu pH= 10 i izloženog seriji od 20 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 14. Valna duljina maksimuma apsorbancije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorbancije pri u $\lambda = 260$ nm uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u puferu pH= 10.

Uvjeti	λ_{max}	A(260nm)
GO	233	0,661
2000V, 800J	251	0,699
2500V, 1100J	254	0,729
2500V, 1700J	255	0,749
3000V, 1400J	257	0,771
3000V, 2000J	258	0,792
3000V, 2400J	260	0,791

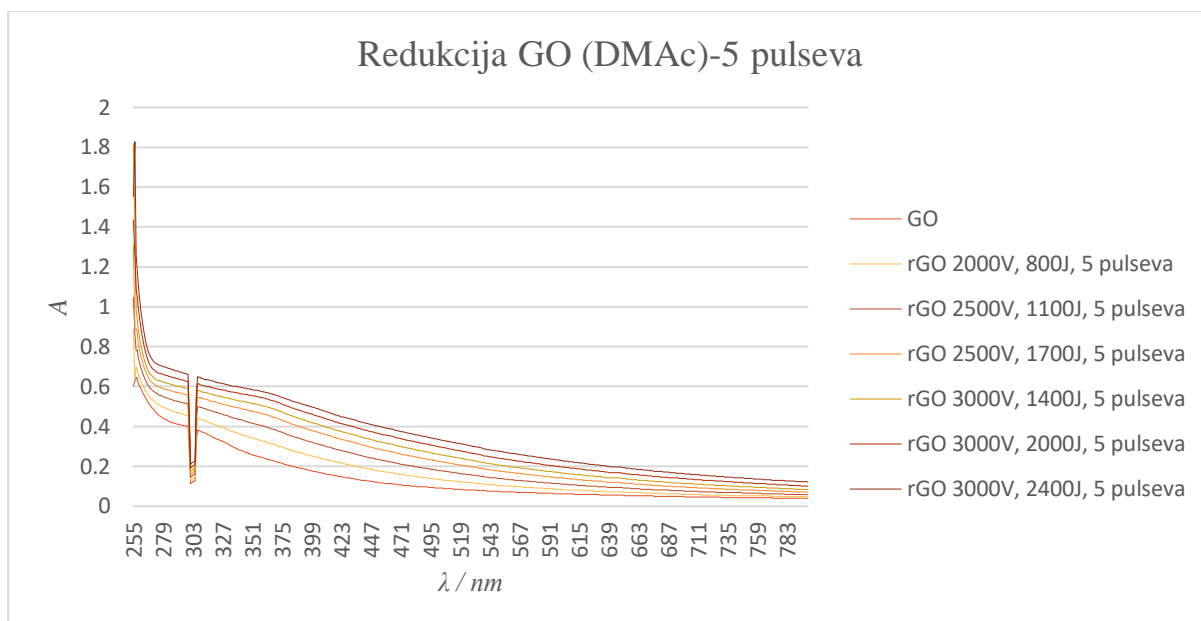
Grafen oksid dispergirani u alkalnom mediju postiže više vrijednosti valnih duljina pri kojima se pojavljuju maksimumi apsorpcije nego u sustavima s vodom i etanolom. Ta informacija nam govori kako pH vrijednost može pospješiti redukciju grafena oksida. Također, pri maksimalnoj redukciji nije utvrđen pad vrijednosti apsorpcije što upućuje na stabilnost sustava. Naime, u alkalnim uvjetima potaknuta je ionizacija karboksilnih skupina što tijekom redukcije sprječava aglomeraciju te elektrostatički stabilizira sustav i pospješuje proces redukcije.



Slika 22. Grafen oksid dispergirani u citratnom puferu pH=10 prije i nakon izlaganja seriji od a) 5 pulseva, U=3000V, E=2400J b) 10 pulseva, U=3000V, E=2400J c) 20 pulseva, U=3000V, E=2400J IPL-a

4.1.4. Redukcija grafena, oksida u smjesi N,N-dimetilacetamida i vode

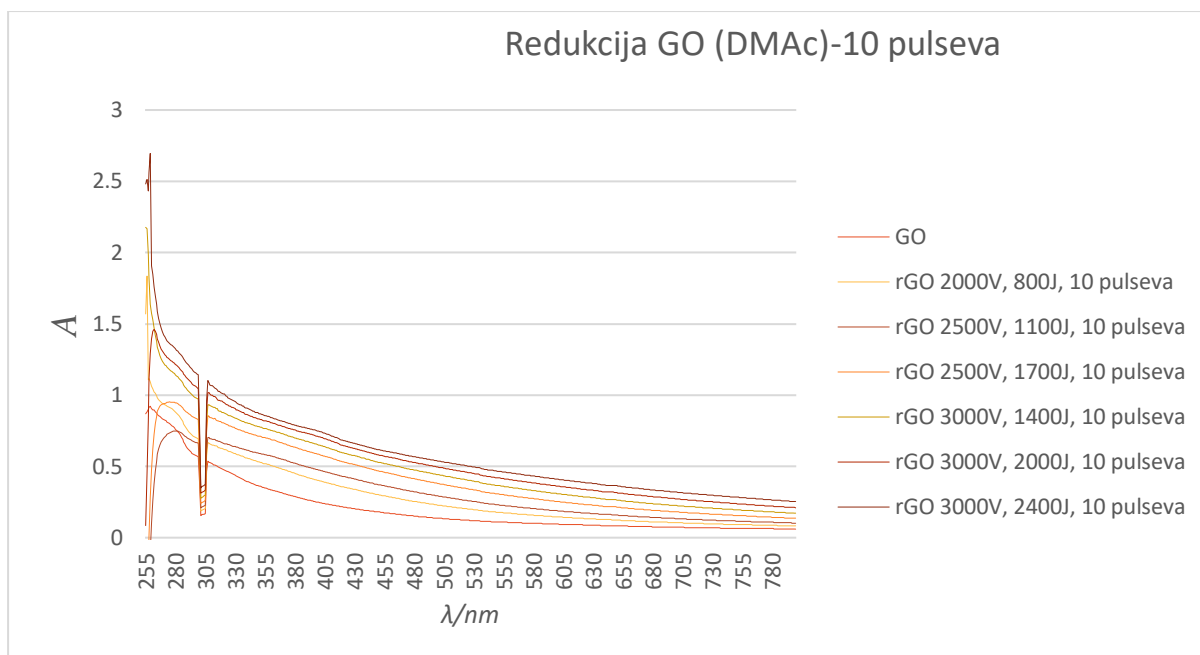
Pri snimanju spektra u smjesi DMAc-a i vode dobivene su smetnje u UV području te se zbog toga ne promatra pomak maksimuma apsorpcije pri valnim duljinama već se umjesto toga promatra iznos apsorpcije pri $\lambda=317$ nm kao indikator redukcije grafena oksida. DMAc se smatra povoljnim otapalom za redukciju grafena oksida zbog svojih stabilizirajućih svojstava [16].



Slika 23. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergirano u smjesi DMac i vode te izloženog seriji od 5 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 15. Valna duljina maksimuma apsorpcije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorpcije pri $\lambda = 317 \text{ nm}$ uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergirano u smjesi DMac-a i vode.

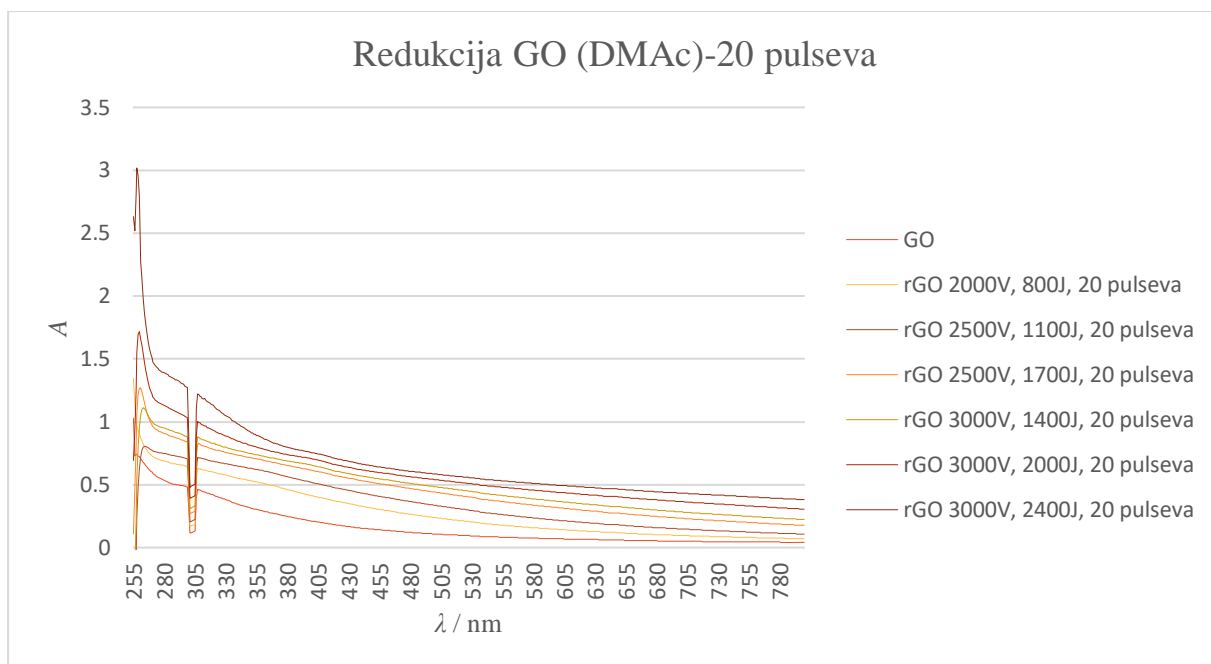
Uvjeti	A(317nm)
GO	0,353
2000V, 800J	0,417
2500V, 1100J	0,478
2500V, 1700J	0,528
3000V, 1400J	0,563
3000V, 2000J	0,596
3000V, 2400J	0,63



Slika 24. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergirano u smjesi DMAc i vode te izloženog seriji od 10 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 16. Valna duljina maksimuma apsorpcije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorpcije pri $\lambda = 317 \text{ nm}$ uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergirano u smjesi DMAc-a i vode.

Uvjeti	A(317nm)
GO	0,427
2000 V, 800 J	0,606
2500 V, 1100 J	0,691
2500 V, 1700 J	0,789
3000 V, 1400 J	0,839
3000 V, 2000 J	0,947
3000 V, 2400 J	1,149

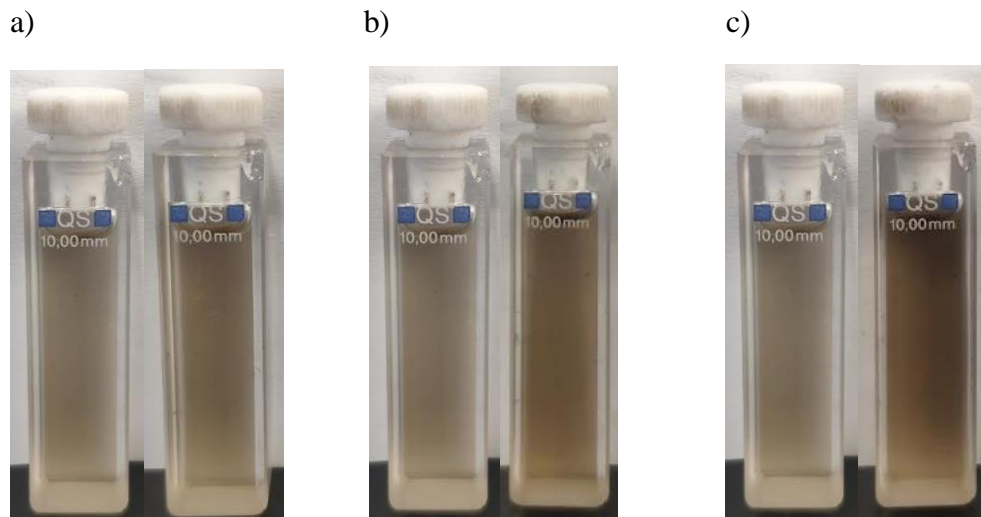


Slika 25. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergiranog u smjesi DMac i vode te izloženog seriji od 20 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 17. Valna duljina maksimuma apsorbancije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorbancije pri $\lambda = 317 \text{ nm}$ uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u smjesi DMac-a i vode.

Uvjeti	$A(317\text{nm})$
GO	0,492
2000V, 800J	0,632
2500V, 1100J	0,676
2500V, 1700J	0,814
3000V, 1400J	0,889
3000V, 2000J	0,962
3000V, 2400J	1,025

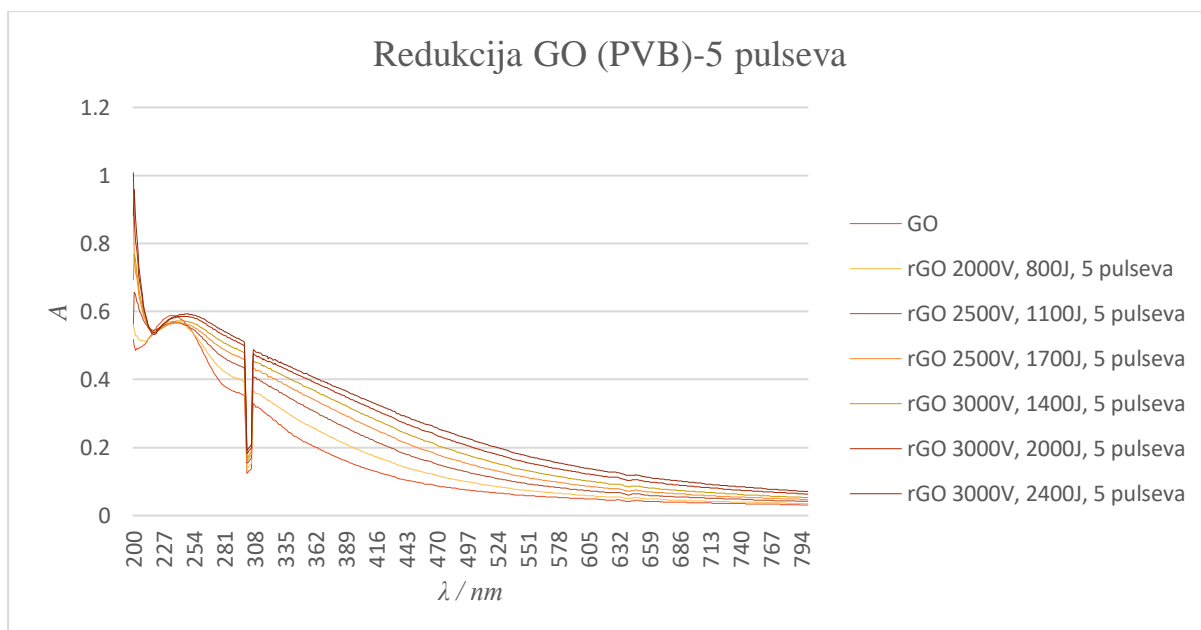
Grafen oksid dispergirani u smjesi DMac-a i vode postiže maksimum apsorbancije pri sljedećim uvjetima $U = 3000 \text{ V}$; $E = 2400 \text{ J}$. Rastući trend maksimuma apsorbancije rezultat je redukcije grafenovog oksida te njegove stabilnosti u otopini (Slika 26.).



Slika 26. Grafen oksid dispergiran u smjesi DMAc-a i vode prije i nakon izlaganja seriji od **a)** 5 pulseva, $U=3000V$, $E=2400J$ **b)** 10 pulseva, $U=3000V$, $E=2400J$ **c)** 20 pulseva, $U=3000V$, $E=2400J$ IPL-a

4.1.5. Redukcija grafen oksida dispergiranog u etanolu i stabiliziranog polivinil butiralom

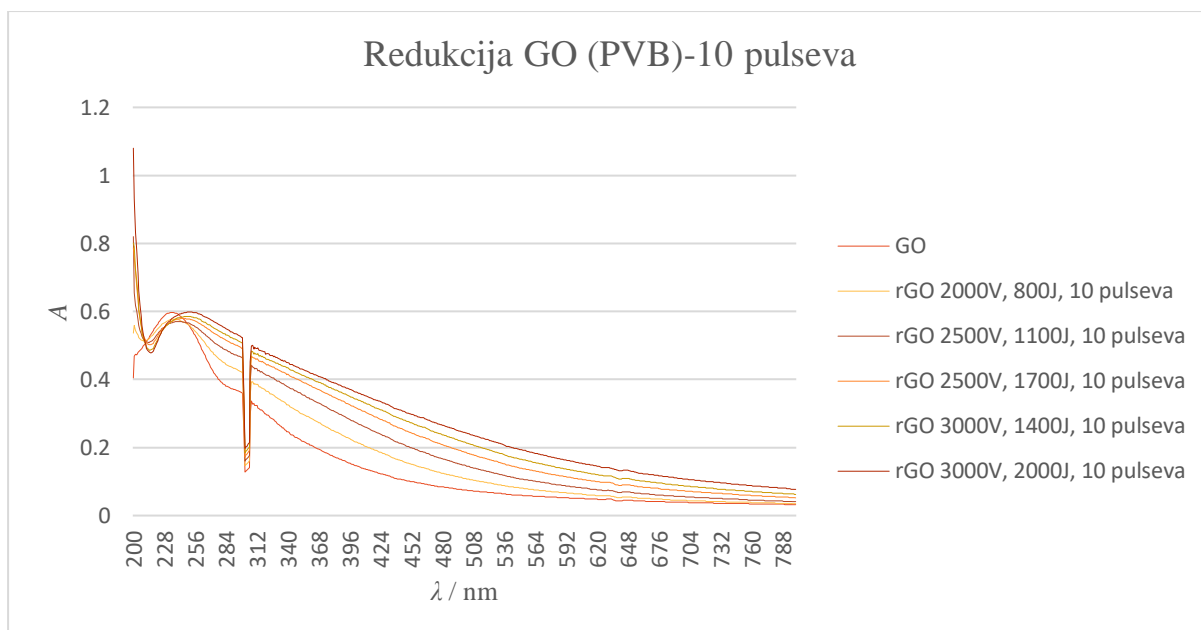
Polivinil butiral koristi se kao stabilizator nanočestica. Polimerni lanci se adsorbiraju na nanočestice i steričkim ometanjem sprječavaju kontakt između nanočestica tako onemogućavajući djelovanje privlačnih Van der Waalsovih sila. Slika 27. – 29. prikazuje apsorpcijske spektre reduciranog grafen oksida dispergiranog u etanolu stabiliziranog polivinil butiralom pri različitom broju pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti (5, 10 i 20) i u ovom slučaju je primjetno da je valna duljina pri kojoj se pojavljuje maksimum apsorbancije najkonjugiranijeg sustava pri uvjetima od 20 pulseva; $U= 3000 V$; $E= 2400 J$, a iznosi $\lambda= 261$ nm.



Slika 27. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergiranog u etanolu i stabiliziranog polivinil butiralom te izloženog seriji od 5 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 18. Valna duljina maksimuma apsorbancije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorbancije pri $\lambda = 260 \text{ nm}$ uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u etanolu stabiliziranim PVB-om.

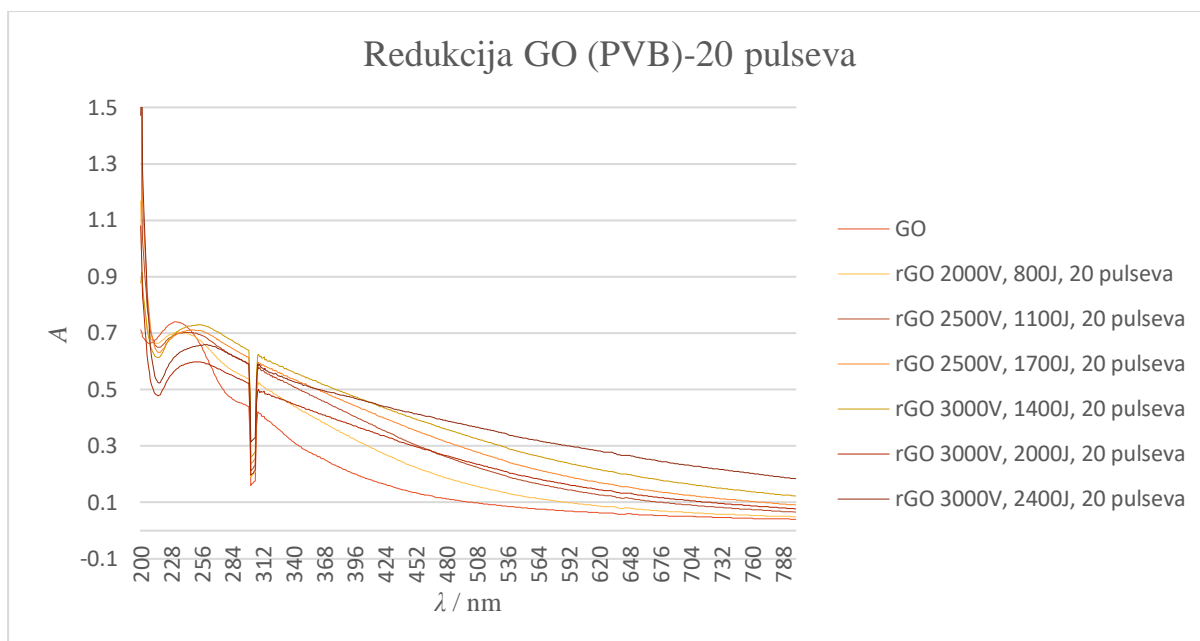
Uvjeti	λ_{max}	$A(260\text{nm})$
GO	234	0,558
2000V, 800J	236	0,552
2500V, 1100J	237	0,558
2500V, 1700J	240	0,561
3000V, 1400J	241	0,571
3000V, 2000J	246	0,585
3000V, 2400J	248	0,592



Slika 28. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergirano u etanolu i stabiliziranog polivinil butiralom te izloženog seriji od 10 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 19. Valna duljina maksimuma apsorpcije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorpcije pri $\lambda = 251$ nm uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergirano u etanolu stabiliziranim PVB-om.

Uvjeti	λ_{max}	$A(251 \text{ nm})$
GO	235	0,556
2000V, 800J	236	0,558
2500V, 1100J	241	0,564
2500V, 1700J	245	0,577
3000V, 1400J	249	0,585
3000V, 2000J	251	0,598

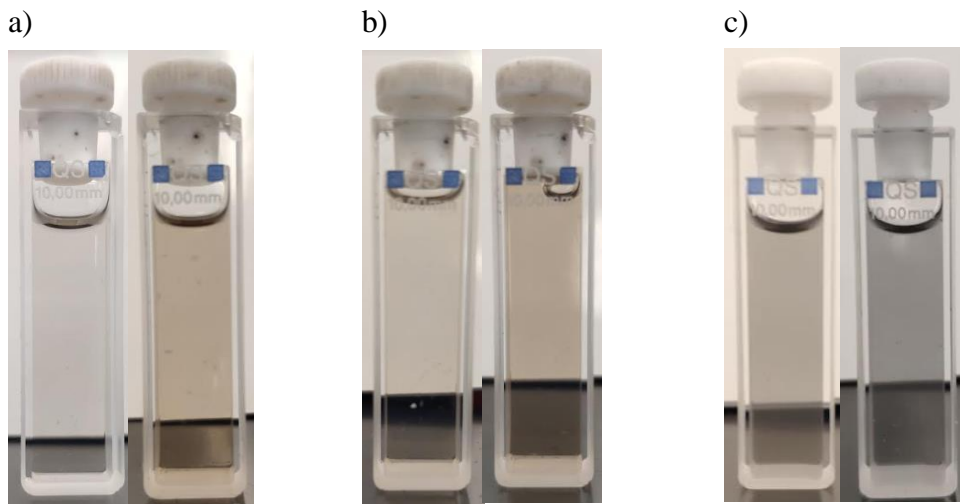


Slika 29. UV-Vis spektri redukcije grafen oksida dispergiranog u etanolu i stabiliziranog polivinil butiralom te izloženog seriji od 20 pulseva intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

Tablica 20. Valna duljina maksimuma apsorpcije karakterističnog za rGO i vrijednost apsorpcije pri u $\lambda = 261$ nm uz različite uvjete redukcije grafen oksida dispergiranog u etanolu stabiliziranim PVB-om.

Uvjeti	λ_{max}	A(261 nm)
GO	232	0,740
2000V, 800J	235	0,702
2500V, 1100J	244	0,703
2500V, 1700J	248	0,711
3000V, 1400J	255	0,729
3000V, 2000J	251	0,598
3000V, 2400J	261	0,660

Spektri reduciranog grafen oksida ukazuju na rast vrijednosti maksimuma apsorpcije s povišenjem broja pulseva IPL-a . Za razliku od uzorka bez PVB-a kao stabilizatora ovom fotoredukcijom dobivena je stabilna otopina bez aglomerata.

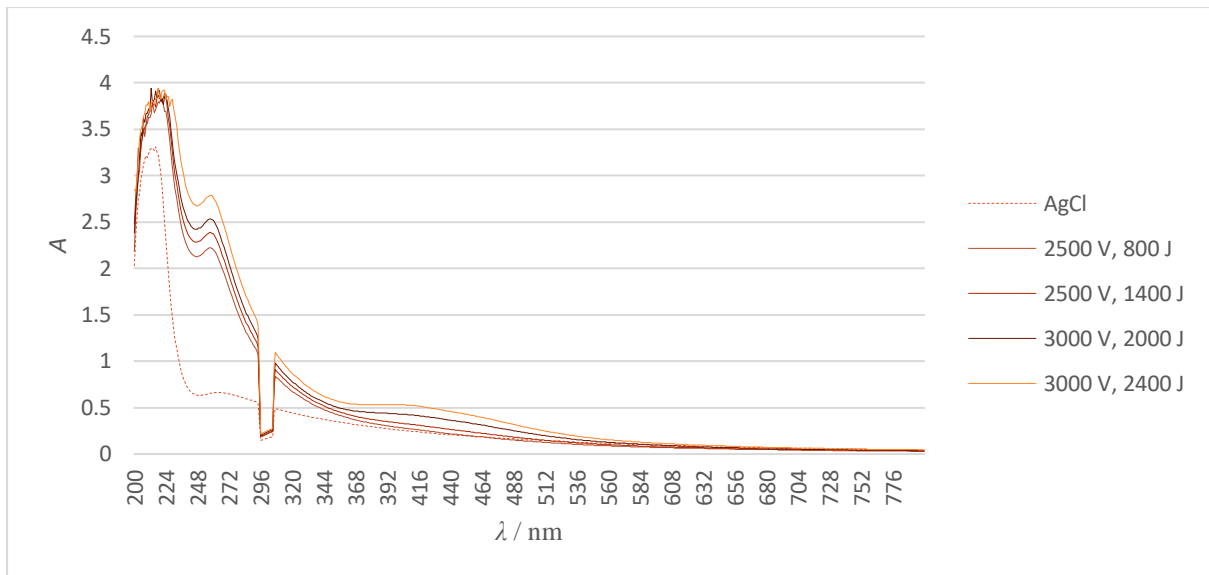


Slika 30. Grafen oksid dispergirani u etanolu i stabilizirani polivinil butiralom u prije i nakon izlaganja seriji od **a)** 5 pulseva, $U=3000V$, $E=2400J$ **b)** 10 pulseva, $U=3000V$, $E=2400J$ **c)** 20 pulseva, $U=3000V$, $E=2400J$ IPL-a

4.1.6. Redukcija srebrovog klorida

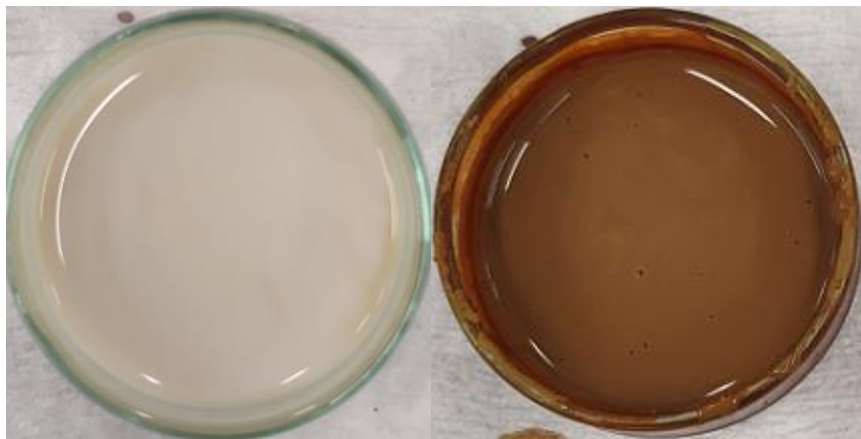
Klasteri srebrovog klorida i nanosrebra dispergirani u polimernoj matrici potencijalno se mogu primjenjivati u elektrokemijskim sensorima kao referentna Ag/AgCl elektroda. U tu svrhu se provodi fotoredukcija AgCl u PVB matrici.[37]

Slika . prikazuje apsorpcijske spektre srebrovog klorida i reduciranog srebrovog klorida pri različitim intenzitetima svjetlosnog impulsa. Maksimum apsorpcije srebrovog klorida je na valnoj duljini od 220 nm. Fotoredukcijom pri uvjetima napona od 3000 V i energije od 2000 J pojavljuje se maksimum apsorpcije karakterističan za nanosrebro pri otprilike 420 nm. Širina baze maksimuma upućuje da se radi o širokoj raspodjeli veličina čestica.



Slika 31. Prikaz apsorpcijskih spektara reduciranog srebrovog klorida.

Slika 32. prikazuje srebrov klorid otopljen u smjesi etanola i polivinil butirala prije i nakon redukcije intenzivnom pulsirajućom svjetlosti pri uvjetima $U= 3000 \text{ V}$, $E= 2400 \text{ J}$.



Slika 32. Prikaz srebrovog klorida otopljenog u smjesi etanola i polivinil butirala prije (lijevo) i nakon redukcije (desno).

5. ZAKLJUČAK

Nanotehnologija je napravila ogroman napredak u razvoju znanosti tijekom posljednjih nekoliko desetljeća. Prema dosadašnjim saznanjima nanomaterijali će potencijalno imati revolucionaran utjecaj na način na koji radimo, dizajniramo i proizvodimo materijale u budućnosti. Rezultati istraživanja i razvoja u nanotehnološkim područjima ulaze u sve sfere našeg života, kao što su poljoprivreda, zrakoplovstvo, energija, obrana, znanost o materijalima, znanost o okolišu i medicini.

Kako je spomenuto, procesi dobivanja nanomaterijala mogu biti izuzetno zahtjevni i ekonomski neisplativi. Primjenom intenzivne pulsirajuće svjetlosti moguće je provesti redukciju grafen oksida i srebrovog klorida kako bi se dobili grafen i nanosrebro. Eksperimentalno je potvrđeno da suspenzije grafenovog oksida u vodi, etanolu, N,N-dimetilacetamidu, puferu PH vrijednosti 10 mogu biti uspješno reducirane pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti, međutim stabilnost takvih sustava ovisi o disperznom sredstvu. Naime, stabilnost sustava smanjuje se u nizu pufer (pH=10) > DMAc > etanol/PVB > voda > etanol. Također, UV-Vis spektroskopijom potvrđeno je prisustvo nanosrebra nakon izlaganja srebrovog klorida intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti.

Prednosti fotoredukcije pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti su višestruke. Postupak je izuzetno brz (traje manje od 40 s), nema nepovoljan utjecaj na okoliš te uvelike štedi energiju.

6. POPIS SIMBOLA

A – apsorbancija (/)

E – energija (J)

U – napon (V)

λ – valna duljina (nm)

LITERATURA

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, (2004), 666–669.
- [2] Guardia, L., Villar-Rodil, S., Paredes, J. I., Rozada, R., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene–metal nanoparticle hybrids and Dye degradation. *Carbon*, 50, (2012), 1014–1024.
- [3] Le Borgne, V., Bazi, H., Hayashi, T., Kim, Y. A., Endo, M., & El Khakani, M. A. Hydrogen-assisted pulsed KRF-laser irradiation for the in situ photoreduction of graphene oxide films. *Carbon*, 77, (2014), 857–867.
- [4] Rabchinskii, M. K., Shnitov, V. V., Stolyarova, D. Y., Ryzhkov, S. A., Baidakova, M. V., Lobanova, E. Y., Shvidchenko, A. V., Besedina, N. A., & Smirnov, D. A. Graphene oxide conversion into controllably carboxylated graphene layers via photoreduction process in the inert atmosphere. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28, (2019), 221–225.
- [5] Zibareva, I. V. A review of Information Resources on nanoscience, nanotechnology, and nanomaterials. *Scientific and Technical Information Processing*, 42(2), (2015) 93–111.
- [6] Bavasso, I., Vilardi, G., Stoller, M., Chianese, A., Di Palma, L., Perspectives in Nanotechnology Based Innovative Applications For The Environment, 47,(2016) 1.-3.
- [7] Michael Berger M. Graphene - all you need to know. Nanotechnology https://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php (pristup 4. lipnja 2022.)
- [8] [Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., & Coleman, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3(9),(2008), 563–568.
- [9] Moosa, A. A., & Abed, M. S. Graphene preparation and graphite exfoliation. *Turkish journal of chemistry*. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8326494> (pristup 1. srpnja 2022.)
- [10] [S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 45, (2007) 1558–1565.
- [11] [X. Gao, J. Jang and S. Nagase, *J. Phys. Chem. C*, 114, (2009) 832–842.]
- [12] [The Graphene Council May, Chemical reduction of graphene oxide (rGO). AZoNano.com. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5463> (pristup 1. srpnja 2022.)]
- [13] [M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schnlepp, A. A. Abdalam, J. Liu and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, 2007, 19, (2007) 4396–4404.
- [14] [H. C. Schniepp, J. Li, M. J. McAllister, H. Sai, D. H. Adamson, R. Car, D. A. Saville and I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, (2006) 8535–8539.
- [15] [17 L. L. Chua, S. Wang, P. J. Chia, L. Chen, L. H. Zhao, W. Chen, A. T. S. Wee and P. K. H. Ho, *J. Chem. Phys.*, 2008, 129, (2008), 114-702.]
- [16] [Chen, W., & Yan, L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale*, 2(4), (2010), 559.
- [17] [Zhang, Y.-L., Guo, L., Xia, H., Chen, Q.-D., Feng, J., & Sun, H.-B. Photoreduction of graphene oxides: Methods, properties, and applications. *Advanced Optical Materials*, 2(1), (2013), 10–28.
- [18] [Li, H., & Bubeck, C. Photoreduction processes of graphene oxide and related applications. *Macromolecular Research*, 21(3), (2013), 290–297.

-
- [19] Jo, G., Choe, M., Lee, S., Park, W., Kahng, Y. H., & Lee, T. The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. *Nanotechnology*, 23(11), (2012), 112.001.
- [20] Kavan, L., Yum, J.-H., & Graetzel, M. Application of graphene-based nanostructures in dye-sensitized solar cells. *Physica Status Solidi (b)*, 250(12), (2013), 2643–2648.
- [21] Liu, Q., Shi, J., & Jiang, G. Application of graphene in analytical sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 37, (2012), 1–11.
- [22] Huang, Y., Liang, J., & Chen, Y. The application of graphene based materials for actuators. *Journal of Materials Chemistry*, 22(9), (2012), 3671.
- [23] Yang, K., Wang, J., Chen, X., Zhao, Q., Ghaffar, A., & Chen, B. Application of graphene-based materials in water purification: From the nanoscale to specific devices. *Environmental Science: Nano*, 5(6), (2018), 1264–1297.
- [24] Carmalin Sophia, A., Lima, E. C., Allaudeen, N., & Rajan, S.. Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater- A Review. *Desalination and Water Treatment*, 57, (2016), 1–14.
- [25] Priyadarsini, S., Mohanty, S., Mukherjee, S., Basu, S., & Mishra, M. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(2), (2018), 123–137.
- [26] Liu, X., Liu, X., Li, M., Guo, L., & Yang, L. Application of graphene as the stationary phase for open-tubular capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, 1277, (2013), 93–97.
- [27] Nanosilver.BeyondPesticides.(n.d.).
<https://www.beyondpesticides.org/resources/antibacterials/nanosilver> (pristup 1. srpnja 2022.)
- [28] [Tapping the unexploited plant resources for the synthesis of silver nanoparticles. (n.d.).<https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/59252> (pristup 1. srpnja 2022.)
- [29] [Yusuf, M. (2018, November 30). Silver nanoparticles: Synthesis and applications. *Handbook of Ecomaterials*.<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7122521/> (pristup 1. srpnja 2022.)]
- [30] Chaloupka, K., Malam, Y., & Seifalian, A. M. Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. *Trends in Biotechnology*, 28(11), (2010), 580–588.
- [31] Vikas, S., Krishan, K. S., & Manjit, K. S. Nanosilver: Potent antimicrobial agent and its biosynthesis. *African Journal of Biotechnology*, 13(4), (2014), 546–554.
- [32] Sotiriou, G. A., & Pratsinis, S. E. Engineering nanosilver as an antibacterial, biosensor and bioimaging material. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(1), (2011), 3–10.
- [33] Magalhães, A. P., Santos, L. B., Lopes, L. G., Estrela, C. R., Estrela, C., Torres, É. M., Bakuzis, A. F., Cardoso, P. C., & Carrião, M. S. Nanosilver application in dental cements. *ISRN Nanotechnology*, 14, (2012), 1–6.
- [34] Pulit-Prociak, J., Grabowska, A., Chwastowski, J., Majka, T. M., & Banach, M. Safety of the application of nanosilver and nanogold in topical cosmetic preparations. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 183, (2019), 110416.
- [35] Dong, X.-Y., Gao, Z.-W., Yang, K.-F., Zhang, W.-Q., & Xu, L.-W. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of Fine Chemicals. *Catalysis Science & Technology*, 5(5), (2015), 2554–2574.
- [36] Zhang, F., Wu, X., Chen, Y., & Lin, H. Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish. *Fibers and Polymers*, 10(4), (2009), 496–501.
- [37] Guinovart, T., Crespo, G.A., Rius, F.X., Andrade, F.J. A reference electrode based on polyvinyl butyral (PVB) polymer for decentralized chemical measurement, 821, (2014), 72-80.

Juraj Vuić

████████████████████ Osnovnu školu Josipa Jurja Strossmayera završava u Zagrebu te 2014. godine upisuje Opću gimnaziju Tituš Brezovački. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemijsko inženjerstvo upisao je 2018. godine, a stručnu praksu odradio je u farmaceutskoj tvrtki Pliva Hrvatska d.o.o. u Zagrebu radeći u laboratoriju pomoćne poslove u analitici. Od listopada 2021. godine odrađuje studentski posao u farmaceutskoj tvrtki Pliva Hrvatska d.o.o. u odjelu Globalni analitički servisi-laboratorij Zagreb. Koristi se engleskim jezikom u govoru i pismu te osnovama njemačkog jezika. Vrlo dobro vlada programima MS Office paketa, programom Chemdraw Professional te programskim jezicima Matlab i Octave.