

# Fotokatalitička razgradnja azo-bojila uz poli(3,4- etilendioksitiofen)/ZnO nanokompozitni fotokatalizator

---

Tašić, Aleksandar

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:046905>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Aleksandar Tašić

**FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA AZO BOJILA UZ POLI(3,4-  
ETILENDIOKSITIOFEN)/ZnO NANOKOMPOZITNI  
FOTOKATALIZATOR**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Prof. dr.sc. Zlata Hrnjak-Murčić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr.sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT  
dr. sc. Zvonimir Katančić, znan. suradnik, FKIT  
izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, FKIT

*Zagreb, rujan 2016.*

## SAŽETAK

Pročišćavanje otpadnih voda moguće je na više načina, različitim metodama i procesima: mehaničkim uklanjanjem onečišćenja, fizikalnim, biološkim, kemijskim metodama. Fotokataliza je proces koji se ubraja u kemijske metode pročišćavanja otpadnih voda, a provodi se upotrebom fotokatalizatora od kojih su najčešći metalni oksidi ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ... ). U ovom radu istraživana je efikasnost fotokatalitičke razgradnje onečišćenja, azo bojila Reactive Red 45 (RR45) u vodi uz primjenu sintetiziranog nanokompozitnog fotokatalizatora, cinkovog oksida ( $\text{ZnO}$ ) i vodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). Zato je u radu provedena sinteza PEDOT/ $\text{ZnO}$  kompozitnog fotokatalizatora pri različitim omjerima monomer:oksidans (1:2; 1:3; 1:5). Sintetizirani fotokatalizatori karakterizirani su Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FTIR), Rendgenskom difrakcijom (XRD), Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Fotokataliza provedena je pod UV-A zračenjem i simuliranim Sunčevim zračenjem gdje je ispitana učinkovitost uklanjanja azo bojila Reactive Red 45 (RR45) praćenjem obezbojenja vode s UV/Vis spektroskopijom. Iz rezultata fotokatalitičke aktivnosti vidljivo je da uzorak čistog cinkova oksida ima najveću fotokatalitičku aktivnost pod oba tipa zračenja. Najmanju efikasnost uvijek pokazuje kompozit s većim udjelom polimera, što znači da se optimalni fotokatalizator postiže uz manji udio polimera.

### **Ključne riječi:**

Fotokataliza, otpadne vode, azo bojilo RR45, cinkov oksid, vodljivi polimeri, poli(3,4-etilendioksitiofen), nanokompozitni fotokatalizator

***PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AZO DYES WITH POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) / ZNO NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYST***

**SUMMARY**

Wastewater treatment is possible by different methods and processes: mechanical removal of impurities, physical, biological, chemical methods. Photocatalysis is one of the chemical methods of wastewater treatment and is carried out by using a photocatalyst such as metal oxides (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ...). This paper investigated the effectiveness of photocatalytic degradation of pollution, Reactive Red 45 (RR45) azo dye, in water with the use of the synthesized nanocomposite photocatalyst, Zinc oxide (ZnO) and the conductive polymer poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). Therefore, the synthesis of PEDOT/ZnO composite photocatalyst was carried out at various monomer to oxidant ratios (1:2; 1:3; 1:5). Synthesized photocatalysts were characterized by Infrared spectroscopy with Fourier transformations (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and Thermogravimetric analysis (TGA). Photocatalysis was carried out under UV-A irradiation and simulated Solar irradiation where the effectiveness of RR45 azo dye removal was followed by monitoring the discoloration of water with UV/Vis spectroscopy. From the results of photocatalytic activity it can be seen that the sample of pure Zinc oxide has the highest photocatalytic activity under both types of irradiation. The smallest effectiveness showed the composite with higher share of polymer, which means that the optimal photocatalyst is achieved with lower share of polymer.

**Keywords:**

Photocatalysis, waste water, azo dye RR45, Zinc oxide, conductive polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), nanocomposite photocatalyst.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>5</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. Fotokataliza</b> .....	<b>6</b>
2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora .....	7
2.1.2. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda .....	9
<b>2.2. Cinkov oksid</b> .....	<b>12</b>
<b>2.3. Vodljivi polimeri</b> .....	<b>13</b>
2.3.1. Poli(3,4-etilendioksitiofen) .....	16
<b>2.4. Azo bojila</b> .....	<b>17</b>
<b>2.5. Karakterizacija fotokatalizatora</b> .....	<b>19</b>
2.5.1. FTIR spektroskopija .....	19
2.5.2. Elektrovodljivost .....	21
2.5.3. UV/VIS spektroskopija .....	23
2.5.4. Rendgenska difrakcija .....	25
2.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija .....	27
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1. Materijali</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2. Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofen)/ZnO fotokatalizatora</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3. Metode karakterizacije</b> .....	<b>31</b>
3.3.1. Infracrvena spektroskopska analiza .....	31
3.3.2. Termogravimetrijska analiza .....	31
3.3.3. Rendgenska difrakcijska analiza .....	32
3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija .....	32
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1. Infracrvena spektroskopija</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2. Termogravimetrijska analiza</b> .....	<b>38</b>
<b>4.3. Rendgenska difrakcija</b> .....	<b>40</b>
<b>4.4. Pretražna elektronska mikroskopija</b> .....	<b>42</b>
<b>4.5. Elektrovodljivost</b> .....	<b>44</b>
<b>4.6. Fotokatalitička aktivnost</b> .....	<b>45</b>
4.6.1. UV/VIS spektrofotometrija .....	45
<b>5. ZAKLJUČCI</b> .....	<b>47</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>48</b>

## 1. UVOD

Zbog razvoja ekonomije, proizvodnje i upotrebe proizvoda koji stvaraju organska onečišćenja tijekom proizvodnje ili nakon upotrebe javlja se veliko opterećenje na okoliš. Danas postoje norme i strogi propisi u zemljama EU, koji za cilj imaju smanjenje organskog onečišćenja. Stoga se primjerice kod obrade otpadnih voda javlja potreba za razvoj novih procesa uz prisutne biološke procese obrade koji u nekim slučajevima nisu učinkoviti te kemijske procese obrade koji mogu biti ekonomski neisplativi. U novije vrijeme pozornost se stavlja na razvoj fotokatalitičkih procesa uz prisustvo fotokatalizatora cinkova oksida (ZnO) ili titanijevog dioksida (TiO<sub>2</sub>), koji mogu značajno smanjiti ili potpuno ukloniti nastala organska onečišćenja. Neki od spojeva koji se uz ZnO i TiO<sub>2</sub> upotrebljavaju u takvim procesima su MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> itd. Fotokatalizator je tvar, velike fotoaktivnosti, koja apsorbira kvant energije zračenja i sudjeluje u kemijskim reakcijama s reaktantima, dajući međuprodukte. Kako bi fotokatalizator bio adekvatan za takve kemijske procese, mora biti kemijski inertan, otporan na fotokoroziju, netoksičan i ekonomski isplativ. Postoje različite izvedbe fotokatalizatora i fotoreaktora s obzirom na način pripreme i smještaj samog fotokatalizatora ili izvora zračenja koji može biti unutar ili van reaktora. Cilj je poboljšanje svojstva postojećih fotokatalizatora dodatnim postupcima pripreme fotokatalizatora i optimizacijom procesnih parametara, sintezom vodljivih polimera i fotokatalizatora na način da se aktivacija fotokatalizatora odvija u vidljivom dijelu spektra sunčeva zračenja. Vidljivi dio sunčeva spektra nema dovoljnu energiju da bi aktivirao fotokatalizator, već se fotokatalizator aktivira pod djelovanjem UV zračenja, čiji je udio oko 5% od ukupnog zračenja. Za povećanje aktivnosti fotokatalizatora metalnih oksida (ZnO) neophodno ih je dopirati, a u tu svrhu mogu se koristiti vodljivi polimeri. Tako, vodljivi polimer poli(3,4-etilendioksitiofenom) poznatiji pod nazivom PEDOT u vidljivom području Sunčeva zračenja se aktivira budući da ima nižu energiju zabranjene zone. To čini energiju vidljivog dijela sunčeva zračenja dovoljnom za prijenos elektrona u polimeru, a u dodiru s ZnO elektron s polimera prelazi u vodljivu vrpcu, odnosno dolazi do aktivacije fotokatalizatora. Učinkovitost fotokatalizatora se temelji na rezultatima razgradnje azo-bojila. Prednost ZnO fotokatalizatora je njihova laka proizvodnja, relativno niska cijena, te njihova netoksičnost za ljude i okoliš.

Cilj rada bio je sintetizirati polimerni nanokompozitni fotokatalizator iz elektrovodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) i cinkovog oksida (ZnO) i ispitati učinkovitost razgradnje RR45 bojila pri UVA i simuliranom Sunčevu zračenju.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Fotokataliza

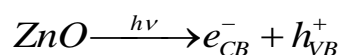
Riječ fotokataliza je Grčkog podrijetla, a dolazi od riječi "phos" što znači svjetlo, i riječi "katalyo" značenja raspadanje. Pojam fotokatalize se pojavljuje 30-ih godina dvadesetog stoljeća, predstavljajući dio kemije baziran na katalitičkim reakcijama koje se dešavaju u prisustvu svjetlosti.<sup>1</sup> U samim počecima pojam fotokatalize je pobuđivao interes kod nekoliko grupa specijalista. Među prvim pokušajima definiranja fotokatalize je i pokušaj IUPAC-ove komisije koja je fotokatalizu definirala kao "katalitičku reakciju koja uključuje apsorpciju svjetlosti od strane katalizatora ili supstrata".

Fotokataliza je kemijski proces u kojem je reakcija potaknuta svjetlom uz prisustvo fotokatalizatora. Kada svjetlost odgovarajuće energije (energija koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone), odnosno fotoni određene valne duljine stupe u interakciju sa katalizatorom, aktiviraju katalizator, što za posljedicu ima prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Prijelazom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu nastaju elektron-šupljine u valentnoj ljusci ( $h^+$ ), što znači da dolazi do razdvajanja naboja, te se na tome temelji heterogena fotokataliza. Fotokataliza može biti homogena i heterogena, ali heterogena kataliza je prethodnih godina intenzivnije proučavana zbog potencijalne upotrebe u okolišnim i energetske procesima. Heterogeni fotokatalitički procesi koji koriste nanometarske poluvodičke fotokatalizatore postali su važna tehnologija koja vodi prema potpunoj mineralizaciji brojnih organskih onečišćenja s konačnim rezultatom formiranja ekološki prihvatljivih produkata, uz korištenje UV-zračenja, a pri tome nema upotrebe dodatnih kemikalija. Efikasnost nekih kemijskih procesa se značajno povećava upotrebom homogenih ili heterogenih katalizatora. Kod homogene fotokatalize nužno je pripremiti suspenziju sastavljenu od katalizatora i otopine, odnosno imamo jednofazni sistem. Homogeni procesi mogu biti npr. reakcije ozona, vodikova peroksida ili Fenton reakcije, a mogu se odvijati sa ili bez prisustva UV i vidljivog zračenja. Za razliku od homogene, kod heterogene fotokatalize neophodno je imati izvor zračenja. Kod procesa heterogene fotokatalize imamo dvo ili višefazni sustav, a koristimo poluvodiče kao što su ZnO i TiO<sub>2</sub>. Fotokatalizator mora biti nanosen na čvrstu podlogu, a reakcije se odvijaju na površini između fotokatalizatora i druge faze koja može biti plinovita ili kapljevita. Kako kod heterogene fotokatalize nastaju parovi elektron-šupljina, djelovanjem zračenja određene valne duljine fotoinducirani elektroni ili šupljine mogu doći na površinu poluvodiča.

Fotokatalitička reakcija značajno ovisi o apsorpciji UV/VIS zračenja na površini katalizatora. Brzina reakcije ovisi o intenzitetu zračenja, te s povećanjem intenziteta zračenja raste i brzina reakcije. Vrsta zračenja na utječe na sam mehanizam reakcije, što znači da je neophodno samo to da valna duljina zračenja bude dovoljna za pobudu, odnosno da kvantum energije zračenja  $h\nu$  bude veći od širine zabranjene zone  $E_g$ . Kada je širina zabranjene zone fotokatalizatora od 2,8 do 3,2 eV, prikladna valna duljina nalazi se u UV području s valnom duljinom  $\lambda=300-390\text{nm}$ . Kod VIS zračenja samo 5% ima dovoljnu energiju za fotoindukciju, dok se ostala energija gubi transmisijom, refleksijom i pretvorbom u toplinu. Kod kemijskih procesa kod kojih se upotrebljava UV zračenje nastaju slobodni radikali, koji su jaka oksidacijska sredstva, te služe za oksidaciju tvari koja nam predstavlja onečišćenje. Molekule se pobude pomoću UV zračenja, odnosno prelaze u stanje više energije. Molekule kratko ostaju u pobuđenom stanju, nakon čega se vraćaju u početno stanje, ili se razgrađuju. UV zračenje najčešću primjenu ima kod dezinfekcije vode, koristeći zračenje za uklanjanje patogena.

### 2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Prijelazom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu nastaju elektron-šupljine ( $h^+$ )

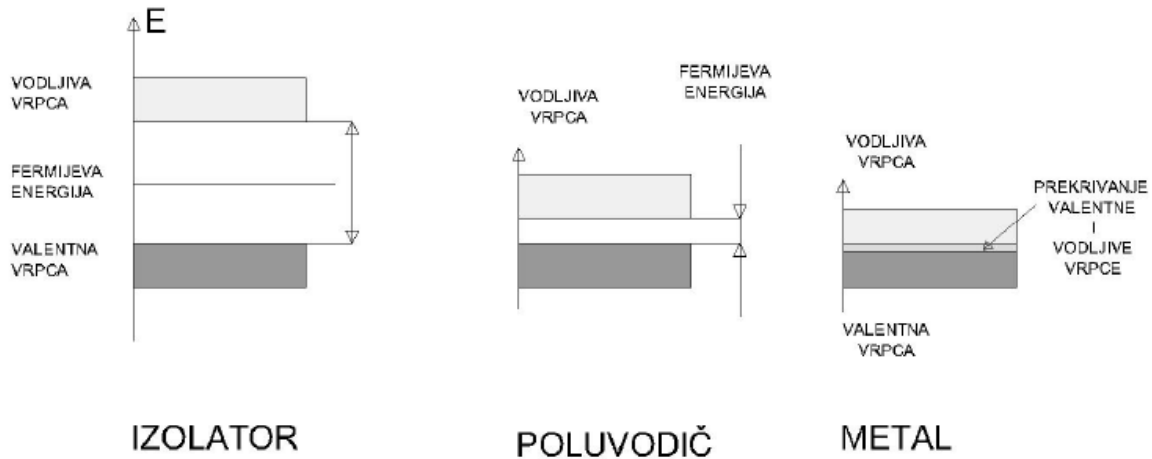


(CB-prazna vodljiva vrpca)

(VB-valentna vrpca)

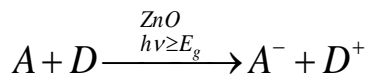
Potom mogu reagirati sa adsorbiranim molekulama na površini fotokatalizatora. Nastaju radikali koju su jaki oksidansi te mogu uzrokovati oksidativnu razgradnju tvari na površini. Energija koja je potrebna da elektroni prijeđu iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone, koja je kod metala najmanja kako je prikazano na slici 2.1. U zabranjenoj zoni nema dopuštenih energetske nivoa za te elektrone.



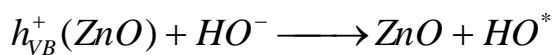
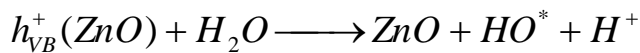


Slika 2.1. Elektronske vrpce izolatora, poluvodiča i metala.

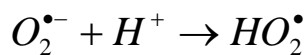
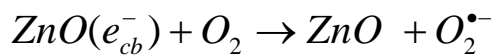
Ako imamo slučaj da je elektron na površini elektron-akceptor (A) u reakcijama s elektronima u vodljivoj vrpce koji su fotoinducirani, nastaje ( $A^-$ ), a šupljina prima elektron od elektron-donora koji se oksidira. Reakciju možemo prikazati:



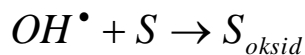
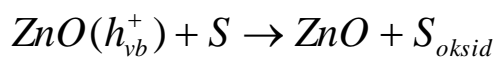
Šupljine valentne vrpce stupaju u reakciju s vodom ili s  $OH^-$  koji su elektron donori, pri čemu nastaju hidroksilni radikali:



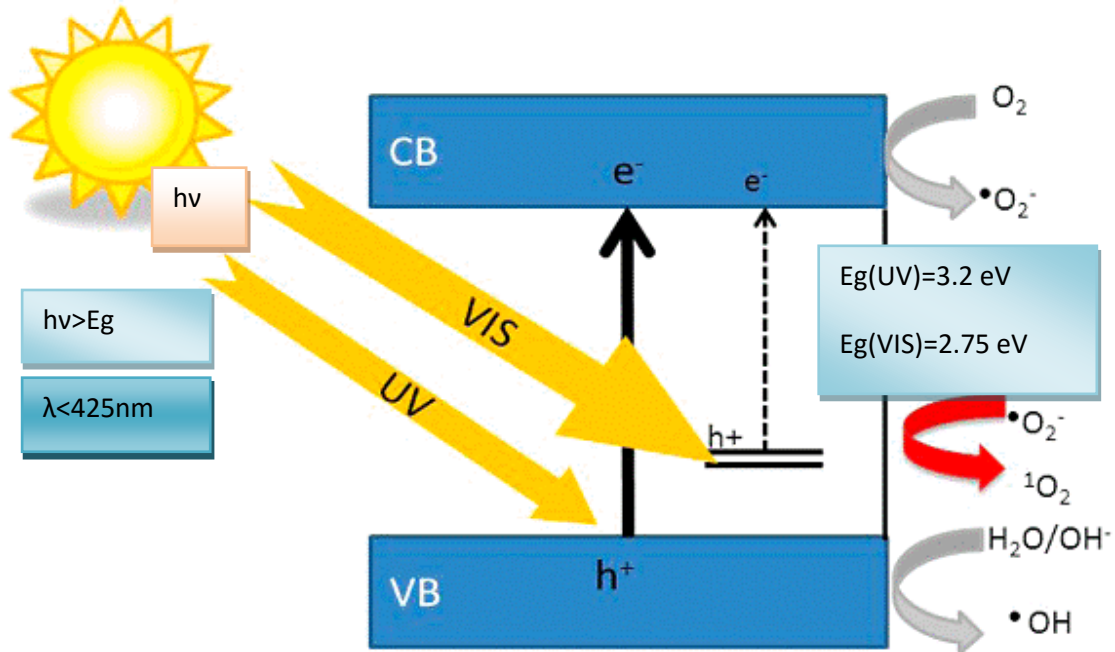
Na površini fotokatalizatora kisik reagira s elektronima vodljive vrpce pri čemu nastaje superoksid radikal.



Razgradnja onečišćenja može ići u dva procesa, direktnom oksidacijom šupljina na površini katalizatora ili indirektno oksidacijom pomoću nastalih hidroksilnih radikala.



Heterogena fotokataliza se pokazala kao uspješna metoda u uklanjanju organskih onečišćenja zraka i vode, dajući kao konačni produkt ugljikov dioksid i vodu. Proces razgradnje onečišćenja možemo prikazati mehanizmom djelovanja ZnO fotokatalizatora kao na slici 2.2.



**Slika 2.2.** Mehanizam djelovanja ZnO fotokatalizatora u prisustvu UV/VIS zračenja.

Kako UV zračenje predstavlja oko 10% ukupnog sunčeva zračenja, cilj je proširiti područje aktivacije fotokatalizatora kako bi bili upotrebljivi za širi dio sunčeva spektra.<sup>2</sup> Mehanizam djelovanja ZnO i TiO<sub>2</sub> je sličan, pa je ovaj mehanizam primjenjiv na oba fotokatalizatora.

### 2.1.2. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda

Procesima pročišćavanja voda pridaje se velika pažnja jer je nužno onečišćene vode adekvatno obraditi prije ispuštanja u vodotoke. Kruženje vode u prirodi jedan je od osnovnih procesa, a u svakom dijelu procesa može doći do onečišćenja. Ukoliko se otpadna voda bez prethodne obrade ispusti u prijemnike, opterećuju vodotoke ali i crpilišta pitke vode ako se nalaze u blizini. Pod proces pročišćavanje voda podrazumijevamo smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari do razine kod koje one nemaju znatan utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje. Razni pokazatelji koji nam ukazuju na količinu onečišćenja koja je prisutna u otpadnim vodama su temperatura i boja otpadne vode, mutnoća, taloženje tvari, električna provodnost,

biokemijska (BPK) i kemijska (KPK) potrošnja kisika, pH otopine itd. Postupke pročišćavanja voda možemo podijeliti na biološke, fizikalne, fizikalno-kemijske te kemijske postupke, a izbor ovisi o ekonomskim čimbenicima, koncentraciji onečišćenja u otpadnoj vodi, volumenu odnosno količinu otpadne vode koju je potrebno obraditi, i o stupnju pročišćavanja kojeg želimo postići. Kemijske metode obrade otpadnih voda uključuju procese oksidacije i redukcije. Kemijske metode nisu u potpunosti prihvatljive zbog upotrebe veće količine kemikalija koje mogu izazvati dodatno onečišćenje, a zbog potrebe veće količine kemikalija proces nije ekonomičan. Kao zamjenu koristimo napredne oksidacijske procese čiji je rezultat potpuna mineralizacija onečišćenja na konačne produkte  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Isto tako procese možemo podijeliti na destruktivne i nedestruktivne. U destruktivne procese ubrajamo biološke i napredne oksidacijske procese. U nedestruktivne ubrajamo fizikalno-kemijske procese kao što su adsorpcija, koagulacija, flokulacija, filtracija sedimentacija i membranski procesi. Uklanjanje onečišćenja kod destruktivnih procesa se temelji na pucanju veza između skupina, odnosno pucanju aromatičnih prstenova kod organskih molekula što za posljedicu ima pomicanje apsorbicije iz vidljivog dijela zračenja u UV zračenje. Nedostatak je što kao sekundarni produkt mogu nastati toksične tvari što kod nedestruktivnih metoda nije slučaj jer se tada uklanjaju cijele molekule onečišćenja. Zbog sve strožih zakonskih regulativa nameće se potreba za daljnji razvoj odgovarajućih metoda, pa se sve više pažnje pridaje naprednim oksidacijskim procesima (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Karakteristika svih naprednih oksidacijskih procesa je stvaranje vrlo reaktivnih hidroksi radikala, kratkoživućeg agensa. Hidroksi radikal je neselektivan te zbog toga može razgraditi sva organska onečišćenja i oksidirati anorganske anione. Oksidacijski potencijal hidroksidnog radikala iznosi  $2,80\text{eV}$ , te sa organskim onečišćenjima reagira adicijom na dvostruku vezu ili izdvajanjem vodikova atoma iz aromatičnog prstena. Tako nastali radikali dalje u više serija reagiraju sa kisikom do potpune mineralizacije produkta. U procesu degradaciju prisutni su i hidroperoksid-radikal  $\text{HO}_2^\bullet$  i njegov konjugirani oblik  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , međutim oni su manje reaktivni od hidroksi radikala.<sup>3</sup> Brzina i efikasnost AOPs-a ovisi o energiji koju je potrebno uložiti da bi razorili kemijsku vezu nekog spoja koji nam predstavlja onečišćenje. Postoje više načina kako možemo podijeliti (AOPs) procese, a jedna podjela je:

### **1. Fotoliza (UV ili VIS)**

### **2. Reakcija s vodikovim peroksidom:**

- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$

- Fenton reakcije:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
- Fenton like reakcije

### 3. Reakcije s ozonom:

- ozonoliza  $\text{O}_3$
- kombinacija fotolize i ozonolize  $\text{O}_3 + \text{UV}$
- kombinacija katalize i ozonolize  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_3 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

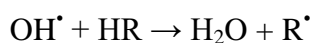
### 4. Heterogena fotokataliza zasnovana na fotokatalizatorima (Zno, $\text{TiO}_2$ )

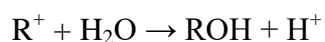
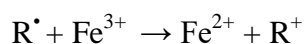
AOPs procesi su efikasni u primjeni degradiranja odnosno mineraliziranja onečišćenja, ali se dovodi u pitanje ekonomska isplativost zbog visoke cijene reagensa kao što je vodikov peroksid, ozon ili ostali oksidansi prikazani u tablici 2.1. Na cijenu samog procesa utječe i izvor energije, UV zračenja, koja nam dolazi iz umjetnih izvora. Nedostatak je i taj što tijekom procesa može nastati produkt koji je toksičniji od polaznog onečišćenja.

**Tablica 2.1.** Indeks oksidacija različitih oksidansa

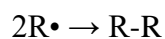
Oksidans	Moć oksidiranja
Hidroksi radikal	2,05
Atomizirani kisik	1,78
Ozon	1,52
Vodikov peroksid	1,31
Klor	1,00

Za obradu industrijskih voda koje su teško biološki razgradive i toksične koristimo Fenton procese. Fenton reakcije su reakcije oksidacije koje se odvijaju uz prisustvo Fentonovog reagensa, a Fenton reagens predstavlja spoj  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Na vrijeme Fentonovog procesa utječe koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$ , i koncentracija onečišćenja.<sup>4</sup> Mehanizam djelovanja Fenton reagensa je sljedeći :





Dolazi do oksidacije vodikovog peroksida, oksidacije s drugim radikalskim vrstama, te do reakcije između samih radikala.



Na Fentonov proces utječu koncentracija  $Fe^{2+}$  iona i vodikovog peroksida. Bez  $Fe^{2+}$  iona ne bi bilo mogućnosti nastajanje hidroksi radikala, a koncentracija vodikovog peroksida je bitna za omjer Fentonovog reagensa i tipa otpadne vode.<sup>5</sup> Također temperatura i pH utječu na Fentonov proces. Povećanjem temperature raste brzina reakcije, a optimalna temperatura je  $20^{\circ}C$ , jer se na nešto višim temperaturama dolazi do raspada vodikova peroksida. Optimalna pH vrijednost se kreće između 3-6, a povećanjem pH dolazi do prijelaza  $Fe^{2+}$  u  $Fe^{3+}$  ion. Fenton "like" proces umjesto Fentonovog reagensa koristi mješavinu vodikova peroksida i  $Fe^{3+}$  iona. Međutim  $Fe^{3+}$  je manje reaktivan s vodikovim peroksidom u odnosu na  $Fe^{2+}$ , što znači da ima manju početnu brzinu procesa razgradnje onečišćenja.

## 2.2. Cinkov oksid

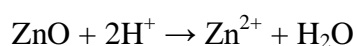
Cinkov (II) oksid je bijela tvar u čvrstom agregatnom stanju u obliku praška kako je i prikazano na slici 2.3. Slabo je topljiv u vodi, međutim topljiv je u kiselinama i bazama tvoreći s njima soli.



**Slika 2.3.**Cinkov oksid

Zagrijavanjem mijenja boju iz bijele u žutu, a hlađenjem ponovo prelazi u bijelu boju što znači da je luminiscentan. U prirodi ga nalazimo kao cincit u heksagonalnoj kristalnoj strukturi. Zbog svojih dobrih svojstva koristimo ga kao fotokatalizator u fotokatalitičkim reakcijama degradacije odnosno mineraliziranja organskih onečišćenja. Uz TiO<sub>2</sub>, ZnO je najčešće korišteni fotokatalizator pri fotokatalitičkim reakcijama. Energija zabranjene zone TiO<sub>2</sub> i ZnO je gotovo identična, što znači da imaju gotovo isti fotokatalitički kapacitet. Prednosti ZnO fotokatalizatora je ta što može apsorbirati zračenje veće valne duljine u UV području, međutim kada se izloži UV zračenju dolazi do fotokorozije, što je nedostatak ovog fotokatalizatora. Na fotokoroziju ZnO utječe i pH otopine. Do fotokorozije ne dolazi ukoliko je pH otopine veći od 10, ali u slučaju da je pH manji od 4, dolazi do kompletne fotokorozije. ZnO pokazuje amfoterni karakter što znači da s kiselinama reagira dajući odgovarajuće soli, dok u baznim sredinama reagira formirajući odgovarajući komplekse. Kao i kod TiO<sub>2</sub>, povećanjem koncentracije ZnO povećava se brzina reakcije i dostiže maksimum pri određenoj koncentraciji fotokatalizatora. Pri većim koncentracijama brzina reakcije opada, jer dolazi do agregacije fotokatalizatora čime se smanjuje broj aktivnih mjesta. TiO<sub>2</sub> i ZnO se razlikuju i po vrijednosti izoelektrične točke. Izoelektrična točka predstavlja vrijednost pH na kojoj površina oksida fotokatalizatora nije električki nabijena. Izoelektrična točka za TiO<sub>2</sub> iznosi ako je pH oko 6, dok za ZnO iznosi ako je pH oko 9. Ukoliko je pH iznad vrijednosti površina fotokatalizatora će biti negativno nabijena, dok će pri nižim vrijednostima pH, odnosno u kiselom mediju površina biti pozitivno nabijena.

Reakciju ZnO fotokatalizatora u kiseloj sredini možemo prikazati:



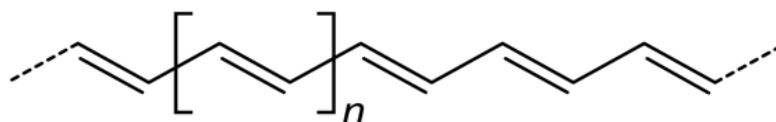
Reakciju ZnO fotokatalizatora u bazičnoj sredini možemo prikazati:



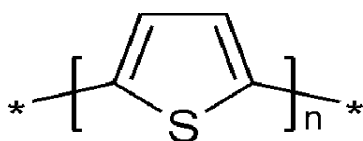
### 2.3. Vodljivi polimeri

Razvoj vodljivih polimera počinje 1950-ih godina na polimerima čija je vodljivost odgovarala vodljivosti poluvodiča. Polimere možemo klasificirati na razne načine, pa ih tako možemo podijeliti prema porijeklu, morfološkim svojstvima, fizikalnim svojstvima, strukturi itd.

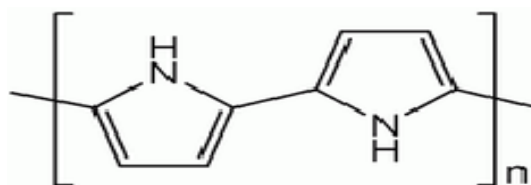
Prema porijeklu ih možemo podijeliti na sintetske i biopolimere, prema morfološkim svojstvima na amorfne i kristalične, a struktura im može biti linearna i razgranata. Isto tako podjelu polimera možemo napraviti promatrajući njihovu elektronsku strukturu, te ih podijeliti na zasićene i nezasićene koje još nazivamo i konjugiranim polimerima. Zasićeni polimeri posjeduju stabilnu strukturu, te imaju veliku širinu zabranjene zone, što znači da su dobri izolatori. Za nezasićene (konjugirane) polimere širina zabranjene zone odgovara energiji oko 1 eV, što odgovara području vidljive svjetlosti, te lako prelaze u vodljivo stanje. Valentni elektroni su slabije vezani i omogućuju proces dopiranja polimera, čime oni postaju vodljivi. Ako na konjugirani polimer nije izvršen proces dopiranja, imamo polimer čija je vodljivost na razini izolatora ili poluvodiča. Dopiranje takvih polimera značajno utječe na provodnost tako da je povećava. Razvoj vodljivih polimera počinje otkrićem A. MacDiarmida, A.J.Heegera i H.Shirakawe koji su provodeći istraživanje došli do spoznaje da električna vodljivost konjugiranog polimera *trans*-poliacetilena (*trans*-PA), naglo raste ukoliko se izloži utjecaju para joda.<sup>6</sup> Provodnost je narasla s  $10^{-5}$  S/cm<sup>2</sup>, na  $10^2$  S/cm<sup>2</sup>. Nakon otkrića povećanja električne vodljivosti (*trans*-PA), uslijedila su istraživanja na drugim vrstama polimera (polipirol strukturne formule prikazane na slici 2.6., politiofen slika 2.5., polianilin itd.), koja su se pokazala isto tako uspješnima jer su provodili ispitivane polimere u vodljivo stanje.



**Slika 2.4.** Strukturna formula Poliacetilena



**Slika 2.5.** Strukturna formula Politiofena



**Slika 2.6.** Strukturna formula Polipirola

Proces dopiranja polimera značajno je drugačiji od procesa dopiranja anorganskih poluvodiča. Anorganski poluvodiči poput Germanija ili Silicija se dopiraju na način da se u njihovu kristalnu rešetku uvede nečistoća koja služi za stvaranje energijskih nivoa unutar zabranjene zone, a ponašaju se kao elektron-donorska ili elektron-akceptorska nečistoća. Kod vodljivih polimera proces dopiranja je značajno drugačiji.<sup>7</sup> Procesi dopiranja vodljivih polimera su reverzibilni i mogu se kontrolirati vanjskom polarizacijom. Uklanjanjem elektrona vodi do lokalno pozitivnog naboja u polimernom lancu. Nastaje kation koji je djelomično polariziran, a naziva se polaron. Formiraju se polaronske vrpce koje su oko 0,5eV od krajeva valentne i vodljive vrpce, te polimeri poprimaju "metalna" svojstva. U vodljivim polimerima polaron odnosno bipolaron imaju funkciju vođenja, kao funkciju koju imaju elektroni kod metala.

Možemo ustvrditi da je prednost vodljivih polimera što možemo podesiti provodnost od vrijednosti koje odgovaraju provodnosti izolatora, do metalne provodnosti. Vodljivi polimeri poput poliacetilena i polipirola ne pokazuju metalno ponašanje zbog defekta koji se javlja u njihovim strukturama. Kod njih električna provodnost opada s padom temperature. Vodljivi polimeri koji pokazuju "metalno ponašanje", imaju uređeni sustav zbog boljeg procesa pripreme tih polimera, odnosno o načinu sinteziranja. Električna provodnost takvih polimera slabo ovisi o promjenama temperature. Trenutno najnaprednija vrsta vodljivih polimera su nanostrukturni vodljivi polimeri. Oni se proizvode u vrlo naprednim procesima sinteze koristeći naprednu tehnologiju, tvoreći vodljive polimere u obliku žica i cjevčica na nano razini.

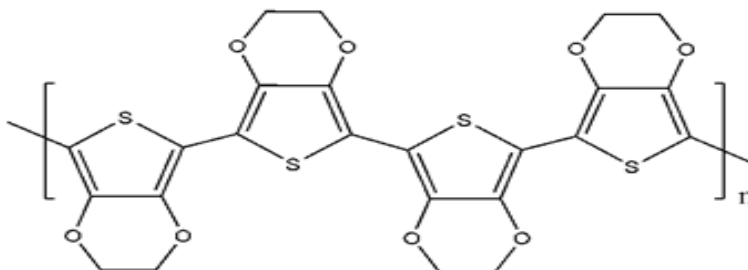
Zajednička karakteristika vodljivih polimera (poliacetilena, politiofena, polipirola, poli(3,4-etilendioksitiofen i drugi ) je njihova  $Sp^2$  hibridizacija, gdje njihovi  $\Pi$  elektroni omogućuju proces dopiranja. Pod pojam dopiranje smatra se proces oksidacije ili redukcije kojim se mijenja broj elektrona u polimeru. Međutim postoje i izuzeci poput polianilina koji se može dopirati i bez redoks procesa.

Potrebno je naći nove tehnologije i načine pripreme vodljivih polimera, kako bi se povećala stabilnost i ostala svojstva polimera. Zagrijavanje negativno utječe na dopirane vodljive polimere, jer zagrijavanjem dolazi do njihovog raspada. S vremenom dolazi i do promjene u čvrstoći polimera, i djelomično gube vodljiva svojstva.



### 2.3.1. Poli(3,4-etilendioksitiofen)

Poli(3,4-etilendioksitiofen) poznatiji kao PEDOT, čija je strukturna formula prikazana na slici 2.7., sintetiziran je sredinom 1980-ih godina u laboratoriju tvrtke Bayer AG. PEDOT je zapravo derivat politiofena, a karakteriziraju ga neka posebna svojstva.



**Slika 2.7.** Strukturna formula PEDOT-a

PEDOT može biti sintetiziran na dva načina, kemijski ili elektrokemijski, uz standardne oksidacijske reagense ili metodom elektrokemijske polimerizacije. Kada je PEDOT u oksidiranom stanju, uz visoku provodnost, PEDOT je u stanju tankog filma koji je gotovo proziran. Ako se na PEDOT djeluje reduksijski ili uporabom elektrokemijskih metoda, njegova boja će se promijeniti u tamno ljubičastu. Pojava promjene boje materijala tijekom elektrokemijskih reakcija koja nastaje zbog promijene oksidacijskog stanja naziva se elektrokromizam. Sinteza PEDOT-a i njegovih derivata može se podijeliti u dvije različite vrste polimernih reakcija.

- Oksidacijske kemijske reakcije temeljene na monomeru EDOT-a
- Elektrokemijska polimerizacija temeljena na monomeru EDOT-a

Kod kemijske polimerizacije EDOT monomera, postoje nekoliko metoda pomoću kojih se može izvršiti kemijska polimerizacija EDOT-a. Klasični primjer je oksidaciju u prisustvu  $\text{FeCl}_3$  oksidacijskog reagensa. Kemijski polimerizirani PEDOT je netopljiv spoj crne boje. U svojem izvještaju Reynolds i Kumer navode da ukoliko omjer  $\text{FeCl}_3$  i monomera u kemijskog polimerizaciji EDOT-a, djelić AS-polimeriziranog PEDOT-a postaje netopljiv u organskim otapalima. Ako je taj omjer iznad pet, postignuta je netopivost polimera. Drugu metodu kemijske polimerizacije iznosi Leeuw koristeći željezov(III) p-toluensulfonat  $\text{Fe}(\text{OT}_s)_3$  uz imidazol kao bazu. I kod te metode nastaje PEDOT film koji je netopljiv i crne boje. Ustanovio je i to da provodnost takvog polimera raste do približne vrijednosti 550 S/cm, nakon ispiranja s vodom ili n-butanolom.

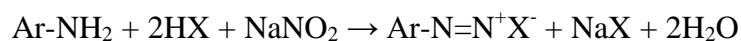
Elektrokemijska polimerizacija derivata EDOT-a u usporedbi sa kemijskom polimerizacijom ima dosta prednosti. Kod elektrokemijske polimerizacije oksidirajući i reducirajući reagensi se ne upotrebljavaju, mogućnost kontroliranja debljine filma promjenom količine naboja, te kraće vrijeme polimerizacije. Elektrokemijska polimerizacija se očituje formiranjem prozirnog tamno ljubičastog dopiranog PEDOT-a na anodi. Elektrokemijski sintentiziran PEDOT je postojan u kiselom i bazičnom mediju, dobre provodljivosti oko 300 S/cm. Morfologija PEDOT-ovog tankog filma elektrokemijski sintentiziranog je gruba i porozna. Energija elektrona u vrpce iznosi 1,6-1,7eV što odgovara maksimalnoj valnoj duljini zračenja od  $\lambda_{max}=610\text{nm}$ , što PEDOT-u daje tamno ljubičastu boju. Kako PEDOT ima niski oksidacijski potencijal mora se pažljivo rukovati sa tankim filmom PEDOT-a kako ne bi došlo do brze oksidacije filma ako je u kontaktu sa zrakom. Mogućnost više načina sintentiziranja EDOT-a, učinila ga je istaknutom komponentom za dobivanje konjugiranih polimera. Zbog niskog oksidacijskog potencijala i relativno niske energije vrpce, PEDOT i njegovi derivati pokazuju odlična elektrokemijska i spektroskopska svojstva koja kod drugih vodljivih polimera ne nalazimo.<sup>9</sup> Kako je energija proporcionalna valnoj duljini zračenja koje se nalazi u području između IR i vidljivog zračenja, PEDOT ima veliku transmitivnost prema vidljivom zračenju, čiji je rezultat oksidacija dopirane površine.<sup>8</sup> Kada je u stanju vodljivosti, boja PEDOT filma je gotovo nebesko plava, a tamno ljubičasta kada mu je vodljivost jednaka izolatoru. Svojstva PEDOT-a ovise o debljini tankog filma, načinu pripreme polimera, te o morfologiji koja predstavlja ograničavajući faktor.

## 2.4. Azo bojila

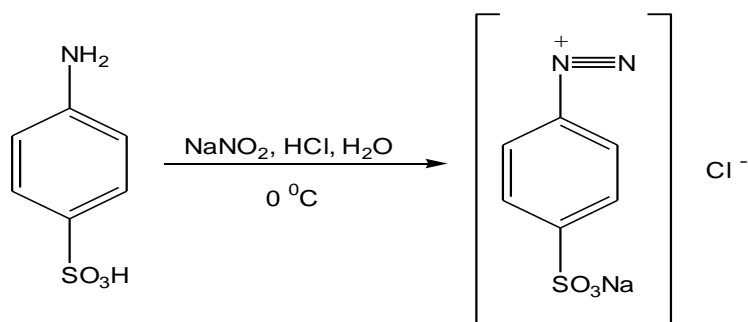
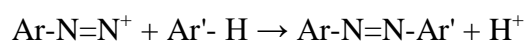
Boje su tvari koje apsorbiraju vidljivi dio spektra, a imaju sposobnost obojenja različitih materijala, tvoreći s njima kemijsku vezu. Prema podrijetlu boje se dijele na prirodne i sintetske. Prirodne i sintetske boje se razlikuju prema kemijskoj strukturi, načinu primjene, sintezi, topljivosti itd. Većina organskih boja koje se danas primjenjuju su sintetskog podrijetla zbog ekonomske isplativosti. Međutim zbog teške biorazgradivosti tih bojila dolazi do onečišćenja otpadnih voda, što predstavlja veliko opterećenje za okoliš. Obojena voda koja nastaje iz industrijskih postrojenja karakterizirane je visokom koncentracijom suspendirane tvari, biokemijskom potrošnjom kisika, te kemijskom potrošnjom kisika. Isto tako boje imaju

kancerogeno i toksično djelovanje, što predstavlja opasnost po ljudsko zdravlje. Najvažnija skupina sintetskih bojila koji imaju široku primjenu u industriji su azo-bojila. Postoji preko 3000 strukturno različitih tipova azo-boja, koja se koriste u prehrambenoj i tekstilnoj industriji. Azo bojila su molekule koje sadrže  $sp^2$  hibridizirane ugljikove atome povezane sa (-N=N-) skupinom. Ovisno o broju skupina koje sadrže mogu biti monoazo, diazo i poliazo. Najjednostavniji azo spoj je azobenzen ( $C_6H_5N=NC_6H_5$ ). Azo-bojila se dobivaju sintezom u dva reakcijska stupnja. Prvi stupanj je diazotacija, a drugi reakcija azo kopulacije.<sup>4</sup>

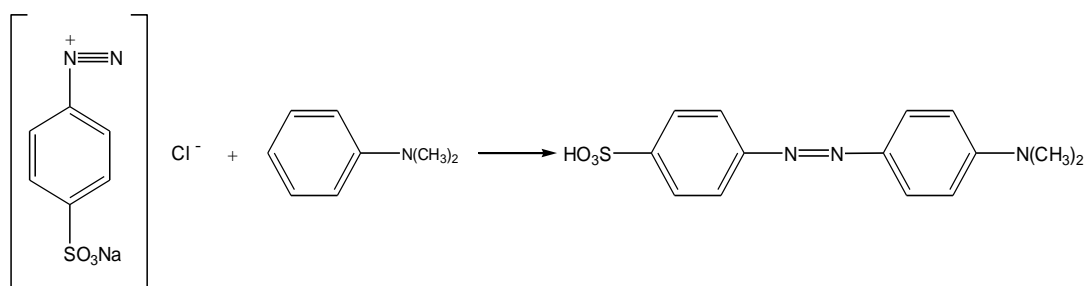
1. Diazotacija aromatskih i heteroaromatskih amina – provodi se reakcijom natrijevog nitrita sa primarnim aminom u vodenoj otopini mineralne kiseline kod temperature približno 0 °C, jer se pri toj temperaturi sporije raspadaju ili polimeriziraju nastale diazonijeve soli.<sup>4</sup>



2. Reakcija azo kopulacije – diazonijevi ioni reagiraju s raznim aromatskim spojevima (kopulacijske komponente) čime nastaju azo spojevi opće formule  $Ar-N=N-Ar'$ .



Primjer ovakve reakcije je dobivanje metiloranža. Prvi stupanj je reakcija diazotacija sulfanilne kiseline uz prisustvo kloridne kiseline, koja s aromatskim aminima daje netopljivu sol.



U drugom stupnju diazotirana sulfanilna kiselina reagira sa 1,1-dimetilanilinom:

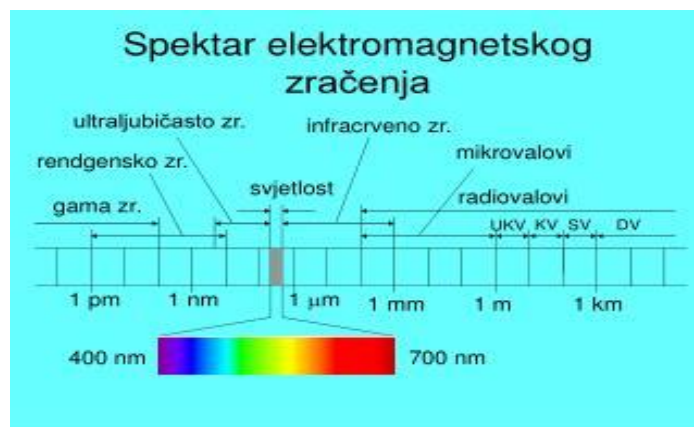
Brzina reakcije kopulacije ovisi o pH medija, prirodi diazo molekule, prirodi kopulacijske komponente i temperaturi

Prema primjeni azo bojila možemo ih podijeliti na azo bojila topljiva i netopljiva u vodi, te bojila izgrađena na vlaknima. Uklanjanje boja iz otpadnih voda treba svesti na razinu ispod  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ , jer je već pri većoj koncentraciji vidljivo onečišćenje koje nastaje pucanjem- $(C=C)$ - $-(N=N)$ - veze, što za posljedicu ima pomak iz vidljivog područja prema UV i IR području.<sup>10</sup> Postupci kojima se to provodi su fizikalni (filtracija, adsorpcija, taloženje), fizikalno-kemijski (koagulacija, flokulacija, membranski procesi, Fentov proces itd.) i biološki postupci. Cilj ovih procesa je kao konačni produkt razgradnje dobiti  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Međutim fizikalno-kemijski postupci imaju ograničenu djelotvornost zbog topljivosti i postojanosti azo-bojila u vodi, te su i ekonomski neisplativi. Najbolji rezultati obrade otpadnih voda postižu se upotrebom naprednih oksidacijskih procesa (AOPs).

## **2.5. Karakterizacija fotokatalizatora**

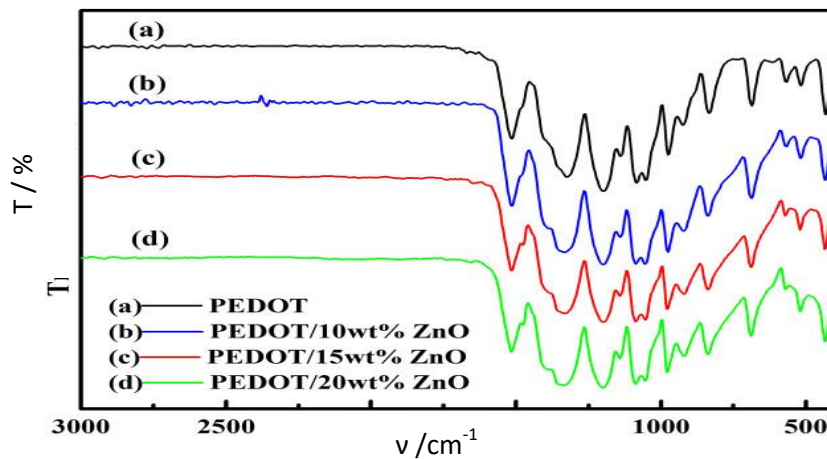
### **2.5.1. FTIR spektroskopija**

Spektroskopija je znanstvena disciplina koja se bavi istraživanjem apsorpcijskih i emisijskih elektromagnetskih spektara, odnosno interakciju elektromagnetskog zračenja i materije. Spektroskopiju možemo podijeliti s obzirom na vrstu zračenja, kako je prikazano na slici 2.8. (mikrovalna, ultraljubičasta, vidljiva, infracrvena itd.), prema nivou interakcije (nuklearna, atomska, molekulska itd.), tehnici (Fourieova, rezonantna, laserska, emisijska, apsorpcijska itd.), te prema pronalazaču (Ramanova i Mesbauerova).



**Slika 2.8.** Elektromagnetsko zračenje

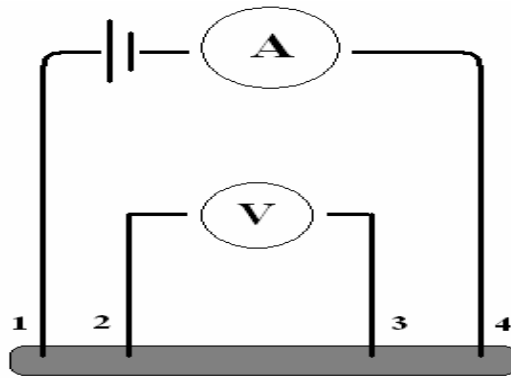
FTIR (Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom) je metoda koja služi za određivanje kemijskog sastava materijala, daje informacije o njegovoj strukturi i konformaciji. Pri tome omogućuje snimanje spektra u cijelom infracrvenom području, a podaci se obrađuju pomoću računala. Rezultat je veći broj apsorpcijskih vrpca koje su energetske bliske. Stoga spektri koji mjere moraju biti veoma osjetljivi i imati mogućnost dobrog razlučivanja za zadano mjerno područje. Kod FTIR metode, uzorak apsorbira infracrvene zrake, ili one prolaze kroz uzorak. Dobiveni spektar predstavlja molekularnu apsorpciju stvarajući molekularni otisak koji je karakterističan za taj uzorak. Na temelju pripadajućih valnih duljina, uzorku se može odrediti struktura, duljina veze, kutevi između molekula, odnosno mogu se identificirati tvari prisutne u uzorku. Isto tako mogu se odrediti i neka druga svojstva koja su karakteristična za ispitivani uzorak poput njegove postojanosti i kvalitete. Uređaj (Interferometar) proizvodi jedinstveni signal koji se mjeri u jako kratkom vremenu. Interferometar na ulazu sadrži razdvajač zraka, koji ulaznu infracrvenu zraku razdvaja na dva dijela. Jedna zraka se reflektira od fiksiranog zrcala, dok se druga reflektira od pomičnog zrcala. Put zrake do fiksiranog zrcala je konstantan, a put do pomičnog se konstantno mijenja, te signal koji izlazi iz interferometra je rezultat međudjelovanja tih zraka. Dobiveni signali sadrže sve frekvencije koje se istovremeno mjere i nazivaju se Interferogram, a prikazani su slikom 2.9. Rezultati se obrađuju pomoću računala koje primjenjuje tehniku Fourierove transformacije. Prednosti uporabe FTIR metode je njezina brzina koja proizlazi iz toga što se sve frekvencije mjere istovremeno, osjetljivost metode, jednostavnost izvedbe Interferometra, te jednostavna kalibracija koja se provodi automatski. FTIR metoda se može primijeniti gotovo na svim uzorcima, te detektira veoma male koncentracije uzorka.



Slika 2.9. FTIR spektrogrami PEDOT polimera

### 2.5.2. Elektrovodljivost

Kada postoji električno polje u vodiču dolazi do gibanja naboja preko nosioca naboja, odnosno do pojave prijenosa električne struje. Ovisno o svojstvima materijala kroz kojeg se odvije prijenos javlja se i otpor. Otpor i vodljivost su temeljna svojstva nekih materijala poput poluvodiča, te predstavljaju kritične parametre u njihovom istraživanju. Otpor poluvodiča prvenstveno ovisi o načinu dopiranja, a može se mijenjati tijekom samog procesa. Otpor može utjecati na napon, kapacitativnost i druge parametre. Metodu koju koristimo za određivanje veličine otpora i konduktivnosti nazivamo (Four point probe) metodom četiri točaka. Metoda četiri točaka je najčešći način za mjerenje otpora poluvodičkog materijala. Koristimo je za mjerenje jako malih otpora kod kojih je potrebno izbjeći otpore koji se javljaju u sondama, vodovima itd. Ukupni broj sonde koji se koristi za mjerenje je četiri, te one predstavljaju mjesta kontakta. Dvije sonde su spojene tako da mjere napon, dok su preostale dvije spojene kako bi mjerili jakost struje, kako je prikazano i na slici 2.10.



**Slika 2.10.** Shema mjerenja elektrovodljivosti, metoda četiri točke ( Four point probe)

Uzorak materijala nepoznatog otpora spojen je na dvije sonde koje mjere jakost struje, a s dvije naponske sonde mjerimo nastali pad napona koji ovisi o uzorku materijala nepoznatog otpora. Sve četiri sonde su ravnomjerno raspoređene i dovede se u kontakt s uzorkom nepoznatog otpora tako da su smještene u centru materijala. Time postizemo da struja teče homogeno između naponskih kontakata, te izbjegavamo nastajanje pada napona u samim sondama, vodovima itd. Ova metoda se koristi kada je uzorak nepoznatog otpora pravilnog oblika pa otpor određujemo prema jednadžbi 2.1:

$$R = \rho \cdot (l/A) \quad (2.1)$$

$\rho$ -otpornost,  $l$ -debljina uzorka,  $A$ -poprečni presjek materijala

Kada nemamo uzorak pravilnog oblika, tako ne možemo odrediti otpor uzorka. Za rješavanje otpora uzorka nepravilnog oblika metodu je iznio nizozemski fizičar L. J. van der Pauw. On je 1958.g. predstavio metodu za mjerenje otpora nepoznatog uzorka neovisno o obliku uzorka. Međutim definirano je da uzorak mora biti određene debljine, bez rupa, a da sonde za mjerenje moraju biti zanemarivog otpora naspram cijelog uzorka, te da su postavljene na rub uzorka. Ova metoda uz određivanje nepoznatog otpora uzorka može služiti i za određivanje drugih svojstva vodiča i poluvodiča (Hallov efekt). Metodu četiri točaka/kontakta koristimo za izdužene uzorke kod koje je tok struje homogen, a van der Pauw metodu za uzorke nepoznatog otpora nepravilnog oblika. Kao rezultat se dobije da otpornost pada povišenjem temperature.

### 2.5.3. UV/VIS spektroskopija

Molekulski prijelaz elektrona u više energijske nivoe je uzrokovan apsorpcijom elektromagnetskog zračenja u UV i VIS području, pri tome sudjeluju  $\Pi$ -elektroni konjugirane dvostruke veze. UV/VIS spektroskopiju možemo podijeliti na područje blisko UV zračenju (185-400 nm), vidljivo područje (400-700 nm), te područje blisko IR-zračenju (700-1100 nm). Većina spektrofotometra pokriva područje od 185 nm do 900 nm. Spektrofotometri su uređaji koji se koriste za određivanje prijelaznih metala i raznih organskih komponenti u otopini, prikazani shematskim prikazom na slici 2.11. Ukoliko su prijelazni metali u određenoj koncentraciji prisutni u otopini oni mogu obojiti otopinu, te mogu apsorbirati vidljivi dio spektra. Za prijelazne metale karakteristično je što sudjeluju d-elektroni koji se relativno lako pobude i prelaze iz jednog u drugo stanje. Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom području, ali isto tako apsorbiraju i u UV dijelu spektra. Koncentraciju ispitivanih tvari u uzorku određujemo pomoću Beer-Lambertovog zakona. Beer-Lambertov zakon možemo prikazati prema jednadžbi 2.2:

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad (2.2)$$

A- apsorbancija

I- intenzitet propuštenog svjetla

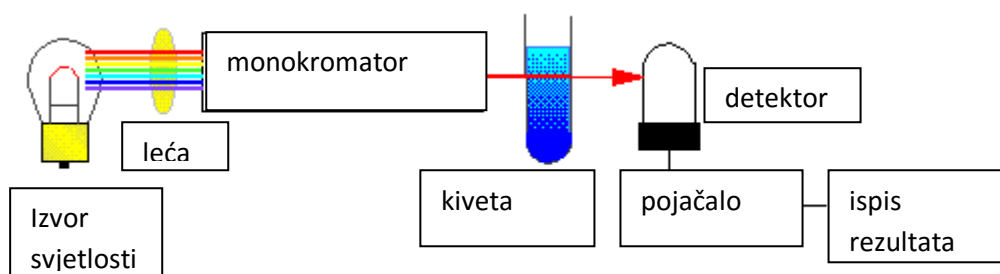
$I_0$ - intenzitet upadnog svjetla

$\epsilon$ - konstanta molarne apsorbivnosti

c- tražena koncentracija

L- promjena valne duljine pri prolasku kroz uzorak

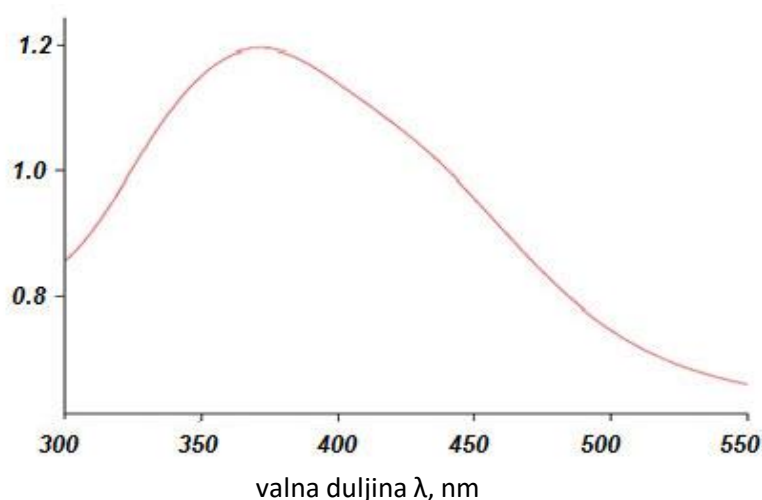
Odnos  $I/I_0$  se naziva transmitacija, a izražava se u postocima (%T).



**Slika 2.11.** Shema UV/VIS spektrometra



Spektrometar radi na principu da mjeri intenzitet svjetla koji je prošao kroz ispitivani uzorak (I), te taj intenzitet uspoređuje s intenzitetom upadne svjetlosti ( $I_0$ ). Spektrometri mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Kod instrumenta s jednim snopom, intenzitet upadne svjetlosti se mjeri nakon što se uzorak izvadi iz držača. Kod instrumenta s dva snopa upadni dio se dijeli na dva prolaska kroz uzorak, pri čemu jedan služi kao referentni snop ( $I_0$ ), a drugi prolazi kroz uzorak (I), odnosno istovremeno se s dva detektora mjeri i snima snop uzorka i referentne otopine. Za referentni snop uzimamo da je transmitacija jednaka nuli. Osnovni dijelovi spektrometara su izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i detektor. Najčešće se mjere tekući uzorci, iako uzorci mogu biti i u plinovitom i krutom stanju. Uzorak je smješten u kiveti debljine oko 1cm, koja je izrađena najčešće od silicija ili kvarca. Otopina u kojoj se otapa ispitivani uzorak bitno utječe na apsorpciju u području UV spektra. Pri odabiru samog otapala postoje određeni kriteriji. Ispitivana tvar treba imati dobru topljivost u otapalu i ne bi trebala apsorbirati energiju iste valne duljine koju apsorbira otapalo. Isto tako treba voditi računa o mogućnosti stabilizacije tvari pomoću otapala u osnovnom i pobuđenom stanju. Izvor zračenja u spektrometru su volframova ili deuterijska lampa koje pokrivaju UV područje, a LED lampe možemo koristiti za vidljivo područje. Ispitivana tvar asorbira određeni dio spektra i obojena je u komplementarnu boju ( ljubičasto-zelena, modra-žuta, plava-narančasta, modrozeleno-crvena, zelena-ljubičasta). Kao rezultat dobije se UV/VIS spektrogram koji za ispitivani spoj pokazuje područje fotoaktivnog djelovanja spoja. Svaki spoj ima točno određenu i sebi karakterističnu energiju veze i apsorbirat će valnu duljinu koja odgovara toj energiji, koja je za fotokatalizator ZnO prikazana na slici 2.12. Na taj način možemo detektirati, odnosno karakterizirati određeni ispitivani spoj. Kada se ozrači svjetlom valne duljine 380 nm dolazi do apsorpcije i ZnO postaje foto aktiviran.



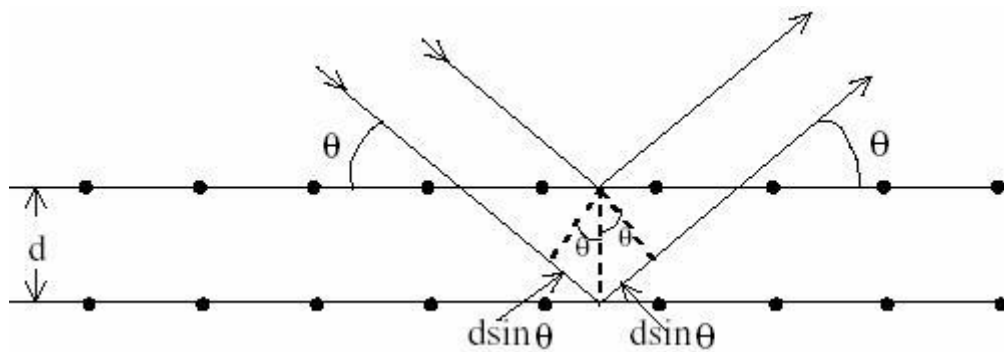
**Slika 2.12.** UV/VIS spektrogram ZnO fotokatalizatora

#### 2.5.4. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija (XRD) je metoda kojom možemo odrediti svojstva i strukturu kristalnih tvari. To znači da pomoću rendgenske difrakcije možemo provesti kvantitativnu i kvalitativnu analizu strukture kristala. Za otkriće pojave difrakcije rendgenskih zraka je Max von Laue 1914.g. dobio Nobelovu nagradu.<sup>2</sup> Da bi došlo do difrakcije rendgenskog zračenja moramo dovesti rendgensko zračenje odgovarajuću valne duljine s obzirom na dimenziju kristalne rešetke. Rendgensko zračenje ima visoku energiju, a valna duljina zraka je reda veličine od  $10^{-9}$  do  $10^{-11}$ , što odgovara veličini atoma u kristalnim rešetkama. Kada rendgenske zrake padnu na plohu kristala dolazi do rasipanja zračenja, te dolazi do interakcije između reflektiranih zraka. Dio valova se pojačava preklapanjem vrhova i dolova vala, a dio se smanjuje ili potpuno poništava. Totalno poništavanje valova je u slučaju kada je fazni pomak jednak polovini valne duljine. Rendgenska difrakcija je rezultat međusobnog djelovanja zračenja i elektronskog omotača. Ulazno zračenje stupa u međudjelovanje s elektronima u elektronskom omotaču atoma, te se dio energije apsorbira, što znači da zračenje može pobuditi elektron u više energijsko stanje ili ga u potpunosti izbaciti iz omotača. Ostala se energija transformira, reflektira ili pretvara u toplinu. Apsorbiranu energiju elektroni u elektronskom omotaču zrače u svim smjerovima s istim valnim duljinama zraka kao i upadno zračenje. Postoje dva načina kojima objašnjavamo difrakciju rendgenskog zračenja, Braggovo i Laueovo tumačenje koja na kraju daju iste rezultate. Do refleksije rendgenskih zraka dolazi na plohama kristala, čija je međusobna udaljenost jednaka. Amplituda reflektiranog zračenja proporcionalna je broju elektrona koji sudjeluju, dok je intenzitet zračenja ovisan o kutu odklona.<sup>2,11</sup> Braggov kut ( $\theta$ ) predstavlja kut između ravnine plohe kristala i ulaznih rendgenskih zraka, za koje reflektirane zrake imaju maksimalni intenzitet, kako je prikazano na slici 2.13. Rendgenskom analizom možemo dobiti Braggovu jednadžbu 2.3:

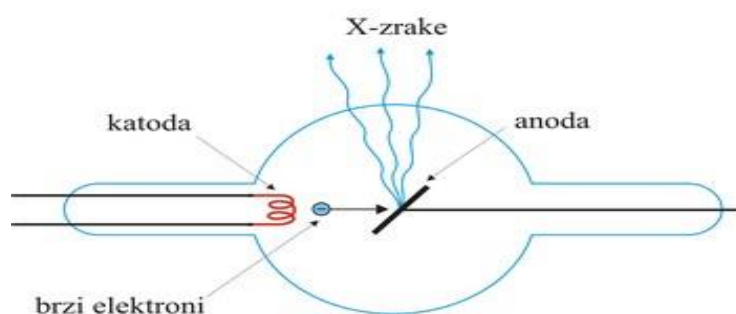
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

Pomoću Braggove jednadžbe možemo odrediti nepoznati parametar kristala kojeg želimo odrediti (npr.  $d$ ), ukoliko poznajemo Braggov kut ( $\theta$ ) i valnu duljinu rendgenskog zračenja  $\lambda$ .

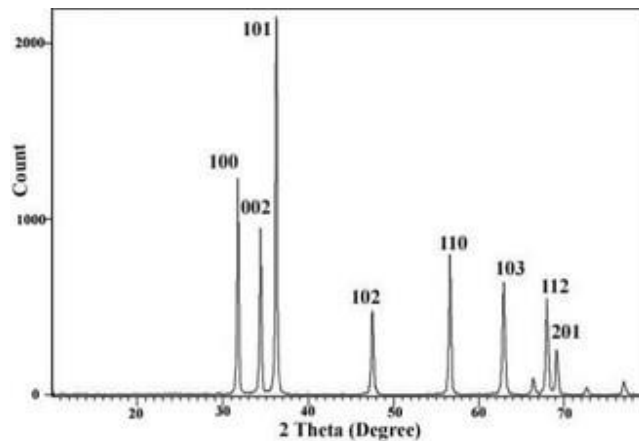


**Slika.2.13.**Difrakcija rendgenskih zraka, Braggov kut sjaja

Elektroni katode ubrzavaju se kada se djeluje velikom razlikom potencijala te udaraju u antikatodu odnosno anodu, tako nastaje rendgensko zračenje u rendgenskoj cijevi na način koji je prikazan na slici 2.14. Zračenje velike energije može izbiti elektron s anode, a potom se ti elektroni vraćaju u ravnotežno stanje tako da oslobađaju višak energije u obliku zračenja. Provedbom metode rendgenske difrakcije za rezultat se dobije XRD difraktogram kao na slici 2.15., koji prikazuje odnos intenziteta zračenja i kuta difrakcije. Položaj difrakcijskog maksimuma ovisi o geometrijskoj strukturi kristalne ćelije. Svaki spoj ima jedinstven i za sebe karakterističan difraktogram, te se na tome temelji kvalitativna i kvantitativna karakterizacija tvari.<sup>12,13</sup>



**Slika 2.14.**Rendgenska cijev

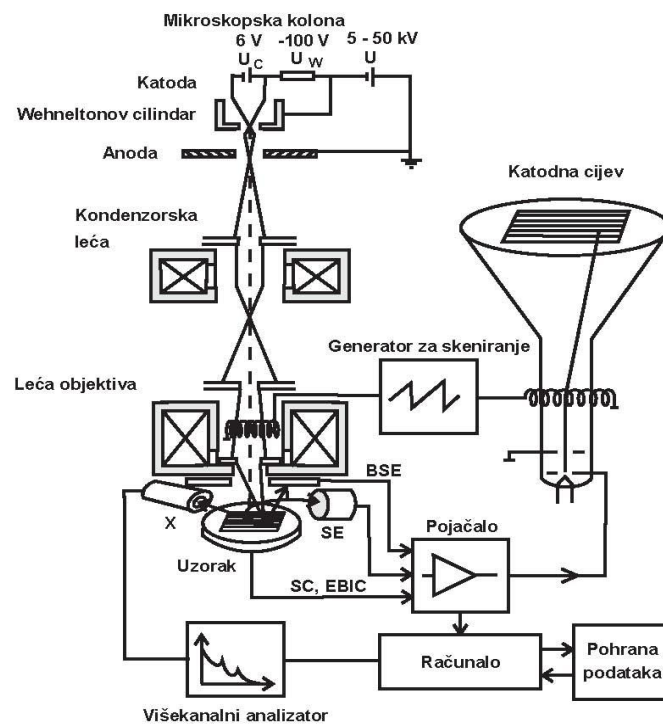


**Slika 2.15.** Difraktogram ZnO, ovisnost intenziteta o kutu difrakcije.

### 2.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija

Elektronsku mikroskopiju možemo podijeliti na dva osnovna tipa mikroskopa, (TEM) - transmisijski elektronski mikroskop i (SEM) - pretražni elektronski mikroskop. Elektronski snop pada na površinu uzorka, pri čemu neki elektroni imaju veliku energiju da mogu prodirjeti unutar uzorka. Mogućnost prodiranja elektronskog snopa ovisi o prisutnim komponentama u uzorku, odnosno u atomskim brojevima tih komponenata. Prilikom prolaza kroz površinu materijala elektroni gube dio svoje energije, dolazi do interakcije između elektrona iz snopa i atoma uzorka, te se emitiraju nekoliko vrsta signala. Izvor elektrona koji potom tvore elektronski snop je najčešće užarena volframova nit, a elektroni se ubrzavaju razlikom potencijala između katode i anode.<sup>14</sup> Kako bi usmjeravali elektronski snop i kontrolirali širinu njegovog poprečnog presjeka potrebna nam je magnetska leća, koja utječe na konačnu dobivenu oštrinu slike. U komori je smješten uzorak uz kojeg postoje različiti detektori za detektiranje više vrsta signala, koji prosljeđuju signal kompjutoru koji stvara virtualnu sliku. Uzorak se priprema nanošenjem na neku vodljivu površinu, kako ne bi došlo do elektriziranja površine uzorka jer će to negativno utjecati na kvalitetu slike. Elektronski mikroskopi mogu razlučivati sliku oko 0,1 nm, odnosno mogu omogućiti da se vide veoma mali objekti.<sup>15,16</sup> SEM elektronska mikroskopija ima najbolju razlučivost u odnosu na druge mikroskope, a osim razlučivosti karakteriziraju je dobra sposobnost da se vide objekti različite visine na uzorkovanoj površini, odnosno dubina polja te mogućnost analize sastava uzorka tj. mikroanaliza.<sup>17</sup> Osnovne komponente SEM uređaja koji su prikazani i na slici 2.16. su izvor

snopa elektrona, komora za uzorak, magnetska leća, sustav za skeniranje, detektori za različite vrste signala.



**Slika 2.16.** Shema rada SEM mikroskopa

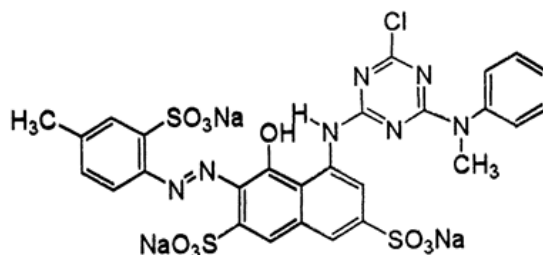
Svi SEM uređaji za prikaz slike koriste katodnu cijev CRT. Katodna cijev se sastoji od vakuumske cijevi, koja na kraju ima fosforni premaz koji služi za emitiranje svjetlosti pobuđenim elektronima, formiranjem snopa i ubrzavanjem prema kraju gdje se nalazi fosforni premaz.<sup>2</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu korištene su sljedeće kemikalije:

- **3,4-etilendioksitiofen, EDOT, 99%**, Proizvođač: Acros Organics, Molekulska masa: 142,18 g/mol
- **Amonijev peroksidisulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$**  Proizvođač: Kemika, Molekulska masa: 227,78 g/mol
- **Cinkov-oksidi, ZnO**, Proizvođač: Sigma-Aldrich, Molekulska masa: 81,40 g/mol, Veličina čestica: <100 nm, Specifična površina: 15-25 m<sup>2</sup>/g
- **Klorovodična kiselina, HCl, 37%**, Proizvođač: Carlo Erba Reagents, Molekulska masa: 36,46 g/mol
- **Reactive red 45 (RR45)**: C.I. Reactive Red 45, C.I. 18209, azo reaktivno organsko bojilo, Ciba – Geigy, Molekulska masa: 802,10 g/mol, Molekulska formula :  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ClN}_7\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$



Slika3.1. Strukturna formula RR45

#### 3.2. Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofen)/ZnO fotokatalizatora

Sinteza je provedena kemijskom oksidacijskom polimerizacijom s oksidansom  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (amonijev-peroksodisulfat, APS) s različitim omjerima (EDOT : oksidans = 1:2, 1:3, 1:5). Korištene su nano čestice ZnO, a polimerizacija je tekla 24 h pri sobnoj temperaturi od 25 °C.

##### a) Čisti PEDOT polimer, 1:2 (PEDOT-1 (1:2))

Omjer monomera (EDOT-a) i oksidansa (APS-a) bio je 1:2. Pripremljena je otopina APS u H<sub>2</sub>O ( 0,018 mol = 4,10 g APS u 125 ml H<sub>2</sub>O ). U reaktoru od 250 ml dispergirano je 0,009 mol EDOT-a (0,96 mL) u 125 mL H<sub>2</sub>O i stavljeno miješati 30 min na 300 okr/min. Nakon 30

min dodano je 125 mL pripremljene otopine APS kroz lijevak za dokapavanje. Potom je otvoren dušik i polimerizacija je trajala 24 sata na sobnoj temperaturi na 300 okr/min. Dobiveni precipitat odvojen je centrifugom, ispran destiliranom vodom i etanolom kako bi se uklonio suvišan oksidans, te sušen u sušionik 24 sata pri temperaturi od 60 °C.

Na identičan način pripremljeni su uzorci:

PEDOT-1 (1:3) omjer EDOT:APS = 1:3

PEDOT-1 (1:5) omjer EDOT:APS = 1:5

#### **b) PEDOT/ZnO fotokatalizator, 1:2 (PEDOT/Zn-1 (1:2))**

Omjer EDOT-a i ZnO bio je 0,18. Pripremljena je otopina APS u H<sub>2</sub>O ( 0,018 mol = 4,10 g APS u 100 ml H<sub>2</sub>O ). U reaktoru od 250 ml dispergirano je 0,009 mol EDOT-a (0,96 mL) i 0,05 mol (4,08 g) ZnO u 150 mL H<sub>2</sub>O i miješano 30 min na 300 okr/min. Nakon 30 min dodano je 100 mL pripremljene otopine APS kroz lijevak za dokapavanje. Otvoren je dušik te je polimerizacija trajala 24 sata na sobnoj temperaturi na 300 okr/min. Dobiveni precipitat odvojen je centrifugom, ispran destiliranom vodom i etanolom kako bi se uklonio suvišan oksidans i sušen 24 sata pri temperaturi od 60 °C.

Na identičan način pripremljeni su uzorci:

PEDOT/Zn-1 (1:3) omjer EDOT:APS = 1:3

PEDOT/Zn-1 (1:5) omjer EDOT:APS = 1:5

### 3.3. Metode karakterizacije

#### 3.3.1. Infracrvena spektroskopska analiza

Ispitivani uzorci karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Mjerenja su provedena na FTIR spektrofometru FTIR Spectrum One, Perkin Elmer (slika 3.2.), korištenjem ATR komore. Na ATR komori uzorci su snimljeni u svom osnovnom obliku, praškastom, bez posebne prethodne pripreme. Spektri su snimljeni u području valnih duljina od 400-650  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 3.2.** FTIR uređaj Perkin Elmer Spectrum One

#### 3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Za određivanje toplinske stabilnosti uzorka i konverzije EDOT-a u PEDOT korišten je TGA analizator Q500 (tvrtka TA Instruments, slika 3.3.). Uzorci od cca 10 mg analizirani su u struji zraka uz brzinu zagrijavanja od 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , u temperaturnom području od 25  $^{\circ}\text{C}$  do 600 $^{\circ}\text{C}$ .



**Slika 3.3.** Termogravimetar Q500 TA Instruments



### 3.3.3. Rendgenska difrakcijska analiza

Kristalna struktura nanokompozita određena je rendgenskom difrakcijskom analizom na Shimadzu XRD-600 uređaju, slika 3.4. Mjerenje je provedeno pri uvjetima:  $2\theta$  kut od  $5^\circ$  do  $70^\circ$ , korak  $0,02^\circ$ ,  $0,6$  s/korak



Slika 3.4. Shimadzu XRD-600

### 3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Morfološka struktura nanokompozita određena je pretražnim elektronskim mikroskopom, na Tescan Vega 3 uređaju, slika 3.5. Zbog bolje vodljivosti uzorka, površina je naparena u plazmi Au/Pd slojem.



Slika3.5. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega 3

### 3.3.5. Elektrovodljivost

Sintetiziranim uzorcima električna otpornost mjerena je na instrumentu *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter* (slika 3.6.).



**Slika3.6.**Uređaj za mjerenje električnog otpora *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter*

Uzorci su prethodno pripremljeni u obliku pastila kako bi se na glatkoj površini uzorka uz pomoć žica mjernog instrumenta očitala vodljivost. Debljina pastila izmjerena je mikrometrom za određivanje debljine listova (slika3.7.).



**Slika3.7.**Mikrometar za određivanje debljine listova

Električni otpor je za svaki uzorak očitao nekoliko puta i za izračun konačnog otpora uzeta je srednja izmjerena vrijednost. Mjerenje elektrovodljivosti određeno je metodom četiri točke, a električna otpornost računa se prema jednadžbi 3.1:

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (\Omega \text{ cm}) \quad (3.1)$$

R – električni otpor,  $\Omega$

$\rho$  – električna otpornost,  $\Omega \text{ cm}$

d – debljina listova, cm

Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost,  $\kappa$ , prema izrazu (3.2):

$$\kappa = 1/\rho \quad (\text{S cm}^{-1}) \quad (3.2)$$

### 3.4. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih polimernih fotokatalizatora određivana je praćenjem razgradnje bojila Reactive Red 45 (RR45) početne koncentracije 30 mg/L, uz prisutnost katalizatora koncentracije 1g/L. U provedbi procesa se koristio šaržni reaktor volumena 0,1L s magnetskim miješanjem u uvjetima sobne temperature. Postotak uklanjanja bojila pratio se UV/VIS spektrometrijom. Kao izvor zračenja korištena je UV-A lampa Pen Ray UVP (254 nm), te simulator sunčeva zračenja Oriel Newport (Osram XBO 450 W lampa) slika 3.8. Svi eksperimenti provedeni su na način da su prije početka fotokatalize uzorci bili miješani 30 minuta u mraku kako bi se uspostavila adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža između bojila i fotokatalizatora. Zatim se provela fotokataliza u trajanju od 90 minuta uz uzimanje uzorka za analizu svakih 15 minuta. Prije svakog mjerenja uzorci su filtrirani pomoću filtera Chromofil XTRA RC (25 mm, 0.45  $\mu$ m). Nakon fotokatalitičke razgradnje, proveden je proces desorpcije, kako bi se utvrdilo je li adsorbirano bojilo RR45 zaostalo na fotokatalizatoru ili se fotokatalitički razgradilo. Proces desorpcije proveden je pri pH= 11.



**Slika.3.8.** Oriel Newport (Osram XBO 450W lampa)

#### 3.4.1. UV/Vis spektrofotometrija

Za određivanje koncentracije otopljenih tvari u otopini, mogu se koristiti spektroskopijske tehnike, kojima se zapravo mjeri količina svjetlosti koju apsorbira otopljena tvar. Za praćenje

fotokatalitičke razgradnje azo organskog bojila RR45 (koje je korišteno kao onečišćenje vode) pomoću sintetiziranih uzoraka PEDOT/ZnO korišten je instrument Lambda EZ 201, Perkin Elmer (slika 3.9.) pri valnoj duljini 542 nm. Navedena valna duljina je korištena pri mjerenju apsorbanije uzorka, jer RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži  $-N=N-$  grupu, koja je kromofor sa karakterističnom valnom duljinom od 542 nm.

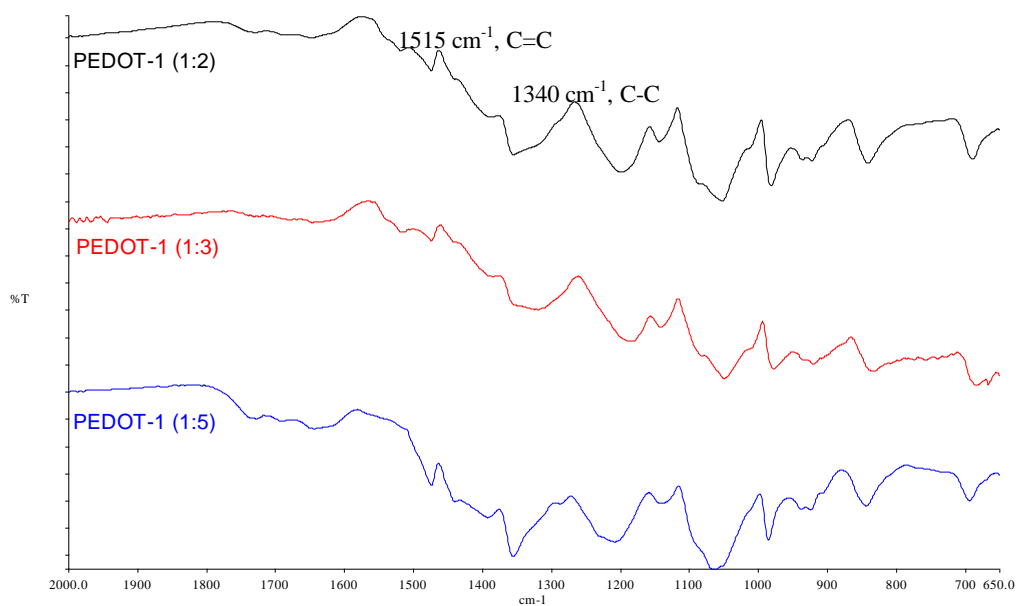


**Slika3.9.** UV/Vis spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

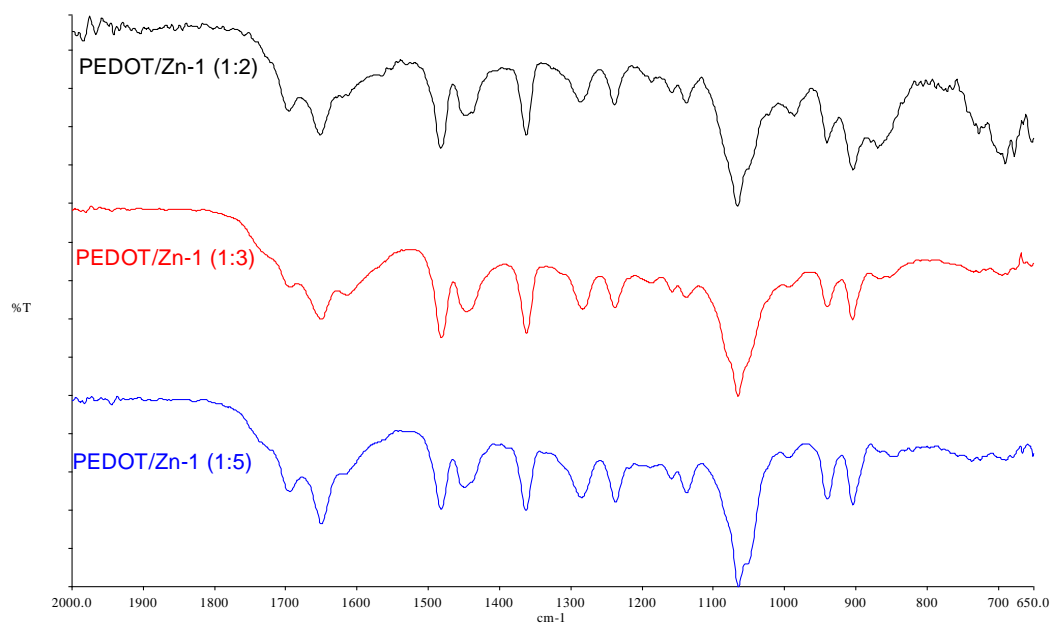
### 4.1. Infracrvena spektroskopija

Slika 4.1 prikazuje FTIR spektre vodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofen) za tri različita uzorka. Uzorci se razlikuju s obzirom na udio APS oksidansa, tj. razlikuju se omjeri monomer : oksidans (1:2, 1:3, 1:5). Na spektrima su vidljive karakteristične vibracijske vrpce PEDOT polimera na 1340 i 1515 $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju C-C i C=C vezama istezanja u tiofenskom prstenu. Na valnoj duljini od 1088  $\text{cm}^{-1}$  nalaze se vibracije veza istezanja etilen dioksi skupina C-O-C, a na valnim duljinama 980, 815 i 682  $\text{cm}^{-1}$  nalaze se vibracije veza istezanja C-S veze u tiofenskom prstenu. Navedenim vibracijskim vrpcoma potvrđeno je da je tijekom sinteze došlo do nastajanja PEDOT polimera.



**Slika 4.1.** FTIR spektrogrami PEDOT uzoraka sintetiziranih s APS oksidansom

Na slici 4.2 prikazan je FTIR spektar PEDOT/ZnO kompozitnih uzoraka gdje je PEDOT polimer sintetiziran u prisustvu ZnO fotokatalizatora pod istim uvjetima kao i čisti polimer. Dodatkom ZnO došlo je do malih pomaka pikova, no tu su još uvijek prisutne karakteristične skupine za PEDOT koje su nešto više izraženije kod uzorka s najvećim udjelom oksidansa (APS) što ukazuje na višu koncentraciju prisutnog polimera u kompozitu.

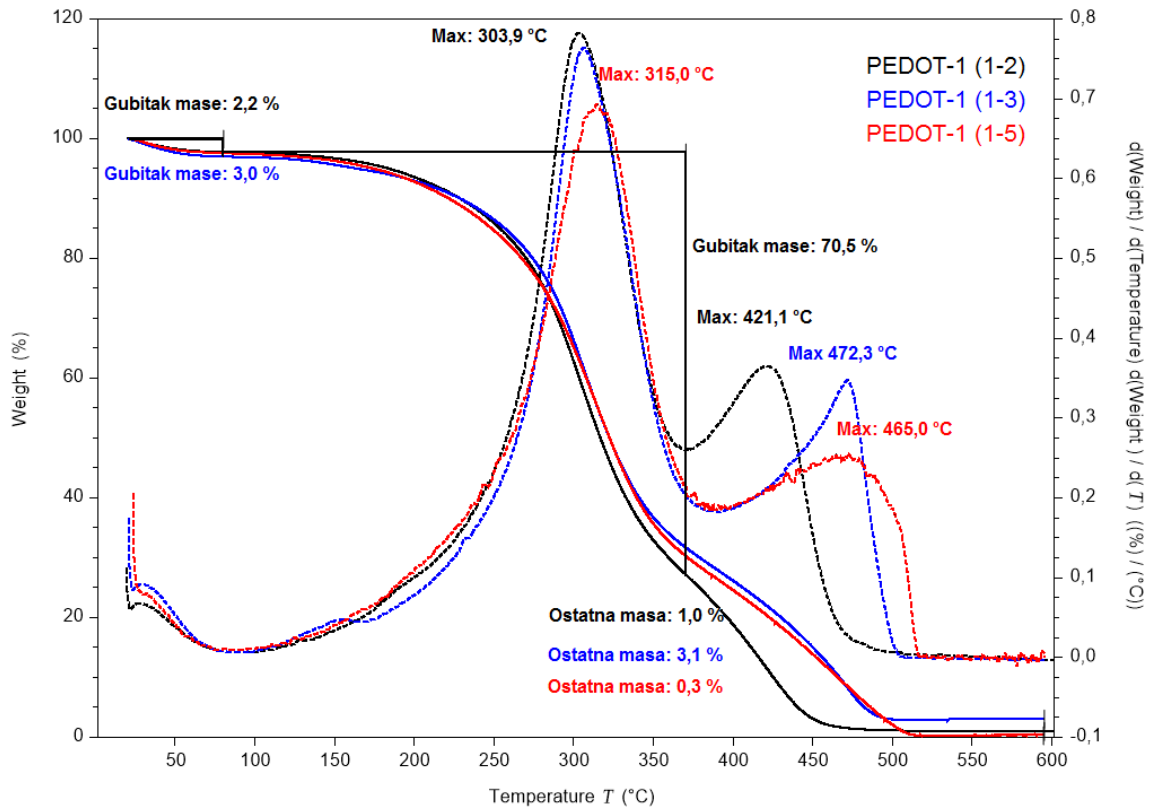


**Slika 4.2.** FTIR spektrogrami PEDOT/ZnO uzoraka sintetiziranih s APS oksidansom

Prisutne vibracijske vrpce u kompozitu dokazuju prisutnost sintetiziranog polimera, ali i koncentraciju polimera (jače izraženi pikovi).

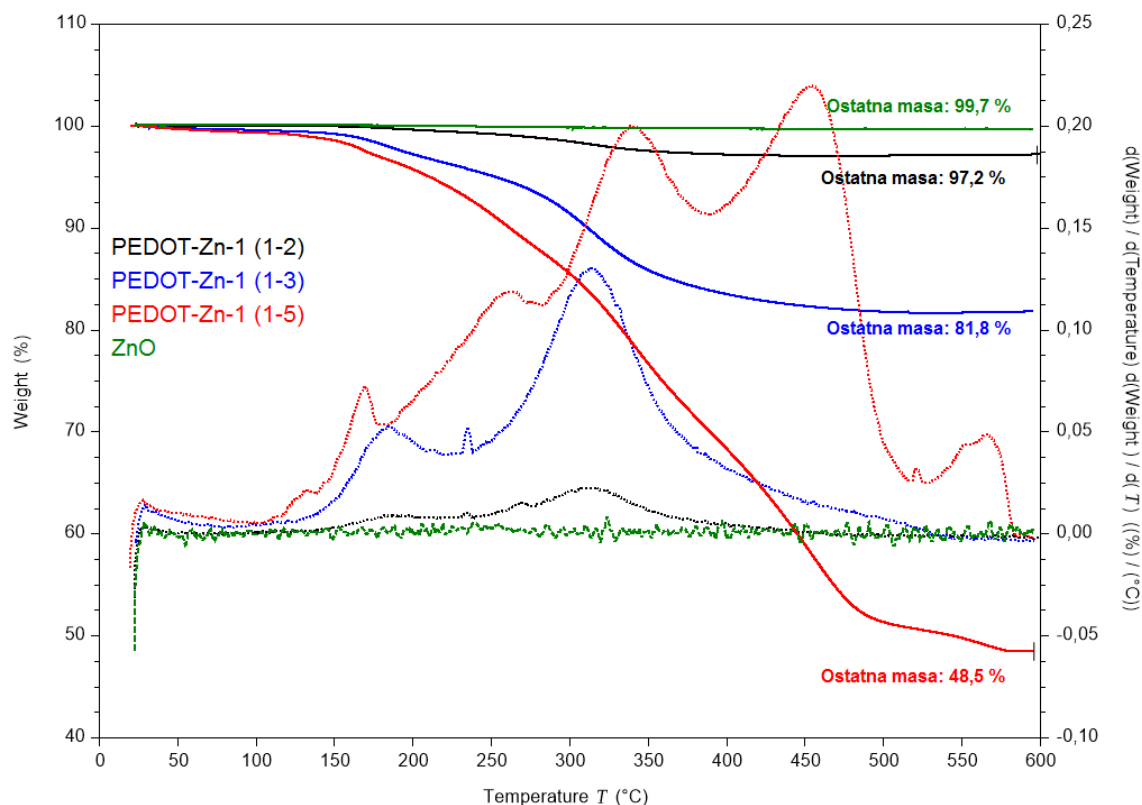
## 4.2. Termogravimetrijska analiza

U cilju određivanja toplinske stabilnosti sintetiziranih uzoraka PEDOT vodljiva polimera i kompozita vodljiva polimera s cinkovim oksidom provedena su termogravimetrijska mjerenja u struji zraka. Na slikama 4.3 i 4.4 prikazane su TG i DTG krivulje za ispitivane uzorke.



**Slika 4.3.** TGA termogrami PEDOT uzoraka sintetiziranih s APS oksidansom

Na slici 4.3 vidljivo je da je pri temperaturi do 100 °C došlo do gubitka od 2-3%, od ukupne mase što se može pripisati gubitku vode. Također, iz krivulja je vidljivo da se razgradnja odvija u dva stupnja. U prvom stupnju, pri temperaturi maksimuma od 303,9 °C, gubi se približno 70% mase, a u drugom stupnju dolazi do gubitka ostatka mase pri čemu u prvom stupnju dolazi do pucanja glavnog lanca i izdvajanja tiofena. Promjena količine oksidansa ima utjecaj na strukturu PEDOT-a što dovodi do laganog porasta toplinske stabilnosti s povećanjem koncentracije oksidansa. Tako je vidljivo da se maksimum u prvom stupnju pomiče s 304 na 315 °C, dok se drugi maksimum pomiče s 420 °C na cca 470 °C.



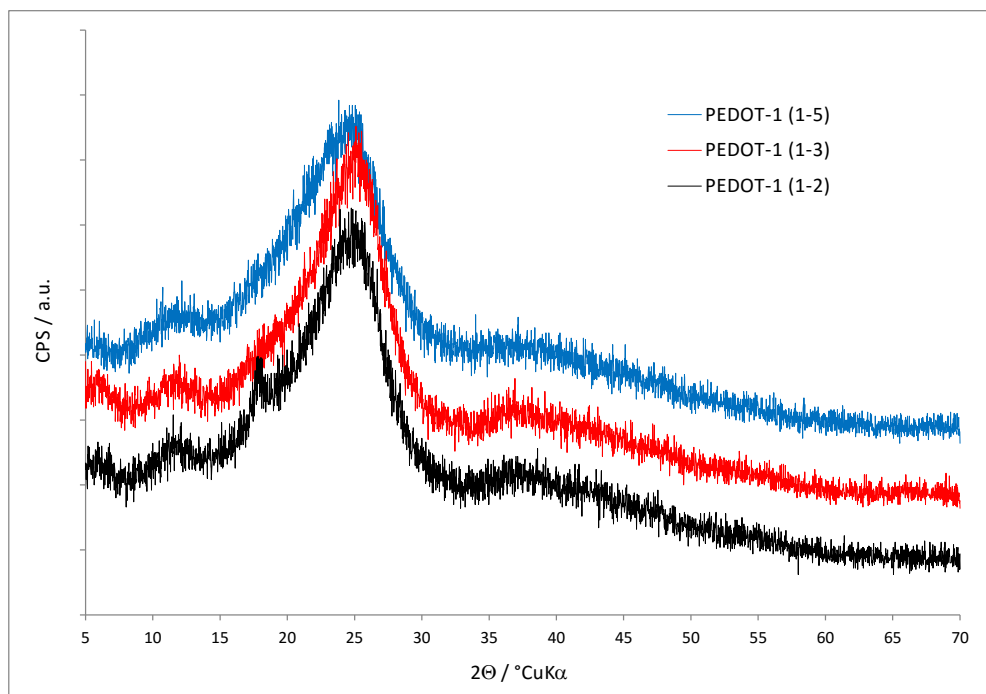
**Slika 4.4.** TGA termogrami PEDOT/Zn uzoraka sintetiziranih s APS oksidansom

Na slici 4.4 prikazani su TGA rezultati nanokompozitnih uzoraka PEDOT/Zn-1 pripremljenih s APS oksidansom. Iz krivulja je vidljivo da se povećanjem udjela oksidansa smanjuje ostatak, što nam govori o sve većem udjelu polimera u kompozitu tj. o povećanju konverzije polimerizacije EDOT-a u PEDOT. Vidljivo je da ZnO nema gotovo nikakav gubitak mase do 600 °C tako da se sav gubitak mase može pripisati organskoj komponenti tj. polimeru. Kod uzorka PEDOT/Zn-1 (1:2) gubitak mase je svega oko 3% što ukazuje na vrlo malu količinu polimera a to je u skladu s FTIR analizama gdje su vibracijske vrpce PEDOT-a za taj uzorak bile vrlo slabe. Iz toga se se može zaključiti da je polimerizacija imala izrazito nisku konverziju te je moguće da su nastali samo oligomeri umjesto polimera PEDOT-a. Kod uzorka kod kojeg je omjer monomera i oksidansa bio 1:5 vidljivo je da nastaje puno veća količina polimera pa je tako udio polimera u tom uzorku oko 50%. Također je određena i konverzija monomera EDOT u PEDOT kod sintetiziranih uzoraka nanokompozita na temelju ostatne mase kompozita i početne mase reaktanata. Tako izračunate vrijednosti konverzija iznose 8 % za uzorak PEDOT/Zn-1 (1:2), 51 % za uzorak PEDOT/Zn-1 (1:3) i visokih 98 % za uzorak PEDOT/Zn-1 (1:5).



### 4.3. Rendgenska difrakcija

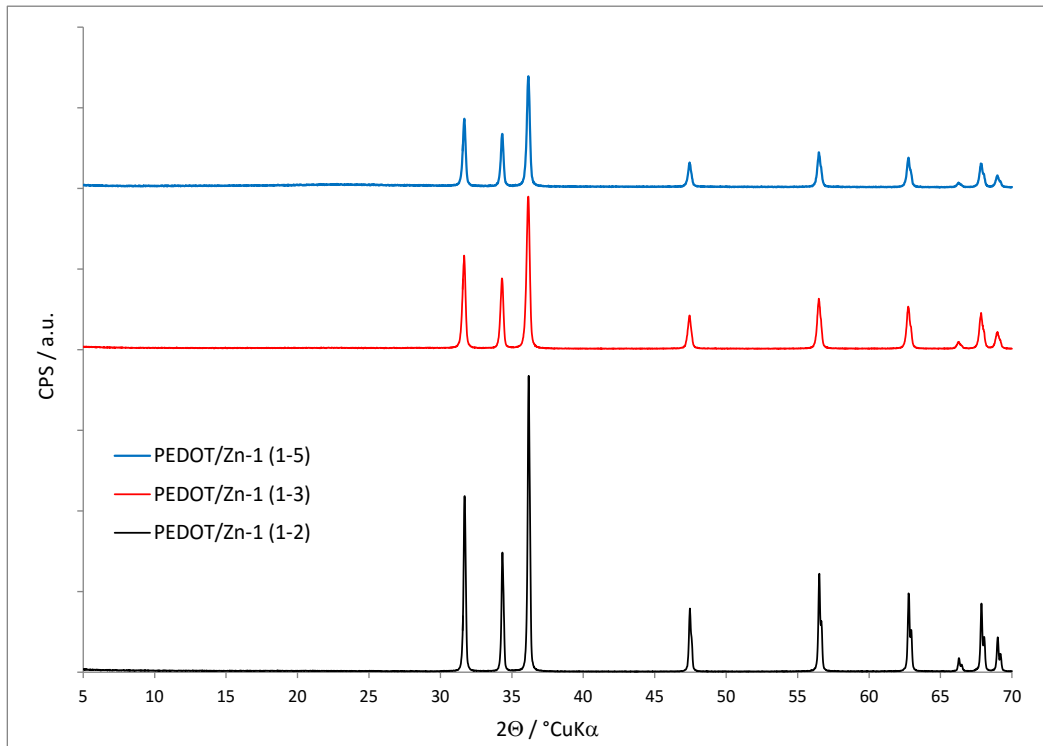
XRD analiza je provedena kako bi se ispitao utjecaj oksidansa na strukturu nanokompozitnog fotokatalizatora a rezultati su prikazani na slikama 4.5 i 4.6. Na slici 4.5 su difraktogrami čistog PEDOT-a sintetiziranog uz različite koncentracije oksidansa APS. Kod svih uzoraka prisutni su pikovi s maksimumima na  $2\Theta = 6^\circ$ ,  $11^\circ$  i široki pik na  $25^\circ$ . Kod uzorka PEDOT-1 (1:2) postoji dodatni pik na  $17,5^\circ$ , koji ostali uzorci nemaju, a vidljiv je i pik s maksimumom na  $36,5^\circ$  koji je prisutan i kod uzorka PEDOT-1 (1:3), a kojega nema kod uzorka PEDOT-1 (1:5). Također se može primijetiti blago smanjenja inteziteta svih pikova kako se povećava koncentracija oksidansa iz čega se može zaključiti da veća koncentracija oksidansa pogoduje nastanku amorfnije strukture.



**Slika 4.5.** XRD difraktogrami PEDOT uzoraka sintetiziranih s APS oksidansom

Na slici 4.6 su prikazani difraktogrami sintetiziranih PEDOT/Zn uzoraka. Kod svih uzoraka vidljivi su vrlo intenzivni pikovi s maksimumima na  $2\Theta = 31,7^\circ$ ,  $34,3^\circ$ ,  $36,2^\circ$ ,  $47,4^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $62,8^\circ$ ,  $67,8^\circ$  i  $69,0^\circ$ . Ti pikovi karakteristični su za heksagonalnu vurtcit fazu ZnO, a kako je njihov intenzitet 30-ak puta veći nego što je intenzitet amornog PEDOT-a nije moguće u kompozitu jasno vidjeti odzive koji pripadaju polimeru. Međutim može se primijetiti kako se intenzitet pikova smanjuje s povećanjem koncentracije oksidansa, a kod uzorka PEDOT/Zn-1

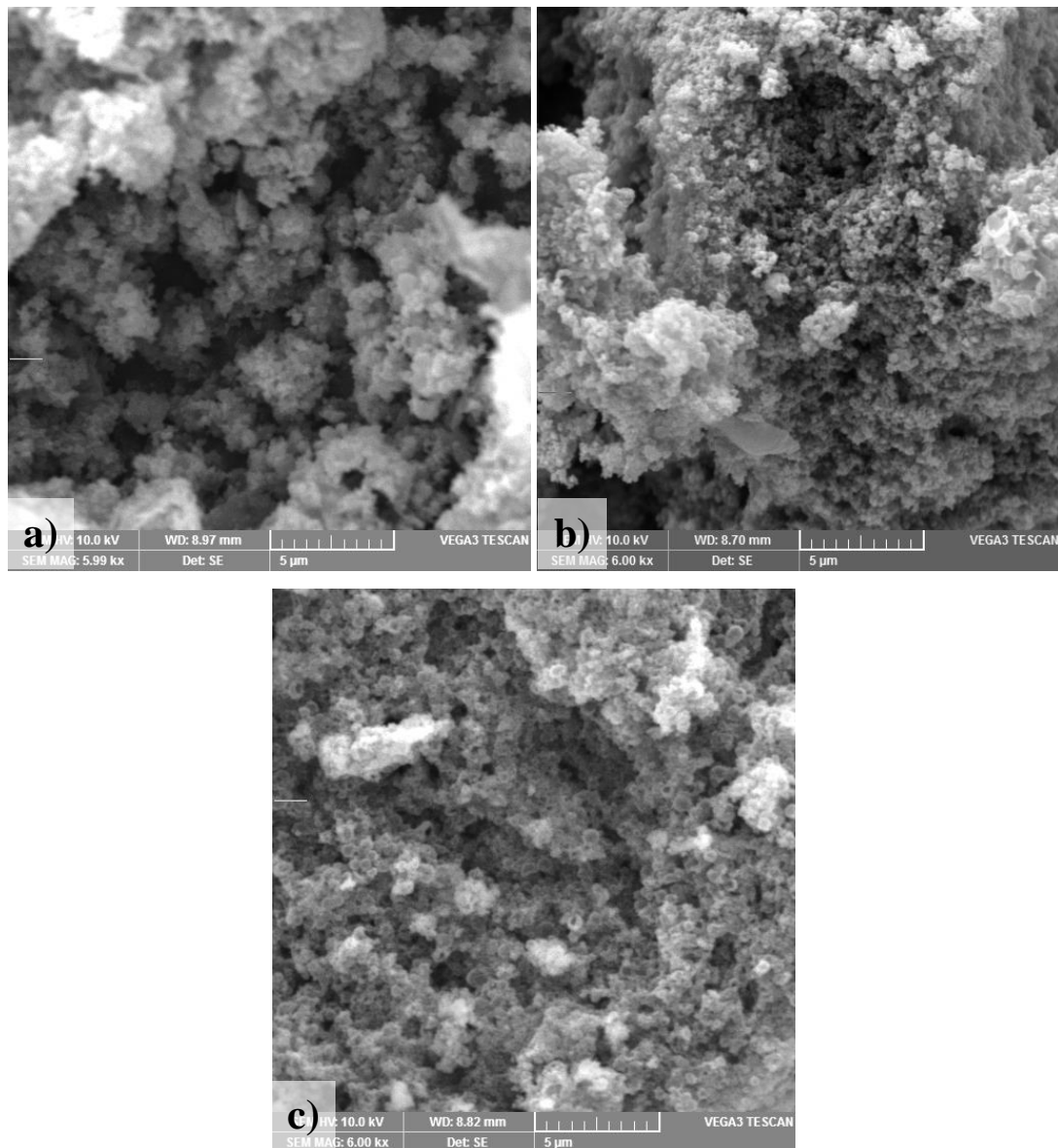
(1:5) se može blago nazrijeti pik na  $25^\circ$  koji je karakterističan za PEDOT kao što je ranije bilo vidljivo na slici 4.5. Ovakvi rezultati se mogu objasniti porastom udjela polimera i smanjenjem udjela ZnO u nanokompozitu s povećanjem koncentracije oksidansa što je u skladu s rezultatima ranijih analiza.



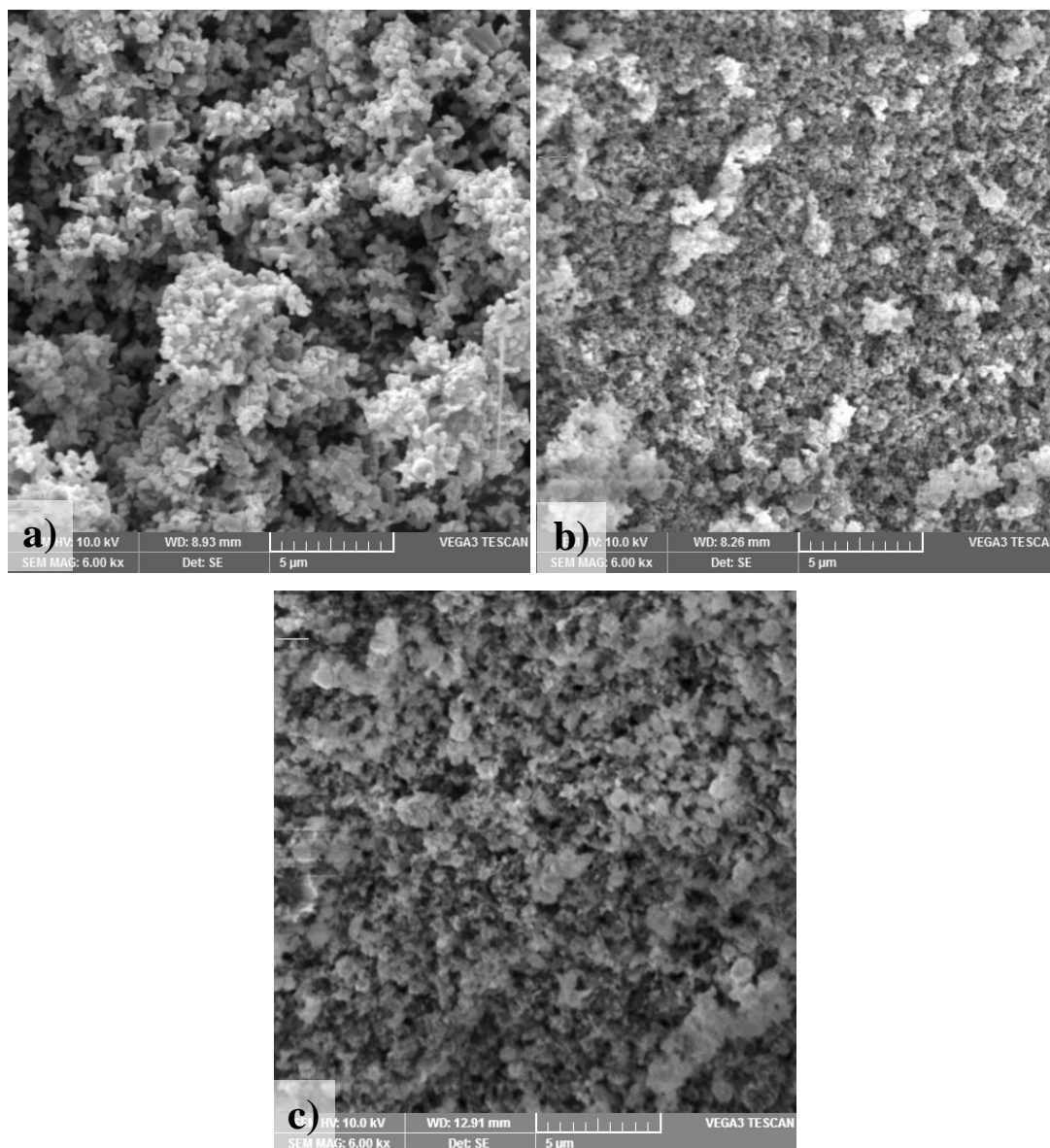
**Slika 4.6.** XRD difraktogrami PEDOT/Zn uzoraka sintetiziranih s APS oksidansom

#### 4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Morfologiju uzoraka odredili smo uz pomoć pretražne elektronske mikroskopije (SEM), a na slikama 4.7-4.9 su prikazani rezultati analize. Na slici 4.7 vidljiva je amorfna struktura čistog PEDOT-a koja je posebno naglašena kod PEDOT-1 (1:5) uzorka, gdje su jasno vidljive sferične čestice. To je potvrdilo rezultate XRD analize gdje je također taj uzorak pokazao najveću amorfnost.



**Slika 4.7.** SEM mikrografi uzoraka a) PEDOT-1 (1:2), b) PEDOT-1 (1:3), c) PEDOT-1 (1:5)



**Slika 4.8.** SEM mikrografi uzoraka a) PEDOT/Zn-1 (1:2), b) PEDOT/Zn-1 (1:3), c) PEDOT/Zn-1 (1:5)

Kod nanokompozita PEDOT/Zn-1 (1:2) vidljivog na slici 4.8a) nastala je struktura gotovo identična čistom ZnO što je potvrđeno i ranijim analizama iz kojih je bilo vidljivo da je pri omjeru monomera i oksidansa 1:2 nastalo vrlo malo polimera tijekom sinteze. Na slikama b) i c) vidljivo je nastajanje amorfne PEDOT strukture na površini ZnO nanočestica.

## 4.5. Elektrovodljivost

U tablici 4.1 prikazane su izračunate srednje otpornosti i električne provodljivosti sintetiziranih PEDOT i PEDOT/ZnO uzoraka. Vidljivo je da se kod uzoraka čistih polimera, bez dodanog ZnO, provodnost smanjuje porastom omjera EDOT:APS pa tako najveću provodnost ima uzorak PEDOT (1:2) dok uzorak PEDOT (1:5) ima čak preko 200 puta manju provodnost.

**Tablica 4.1.** Izračunate srednje vrijednosti otpornosti i električne provodljivosti sintetiziranih uzoraka

Uzorci	Električna otpornost, $\Omega \text{ cm}$	Električna provodnost, $\text{S cm}^{-1}$
<b>PEDOT-1 (1:2)</b>	0,71	1,411
<b>PEDOT-1 (1:3)</b>	21,55	0,046
<b>PEDOT-1(1:5)</b>	178,4	0,006
<b>PEDOT/Zn-1 (1:2)</b>	14,4	0,070
<b>PEDOT/Zn-1 (1:3)</b>	26,3	0,038
<b>PEDOT/Zn-1 (1:5)</b>	6,9	0,145

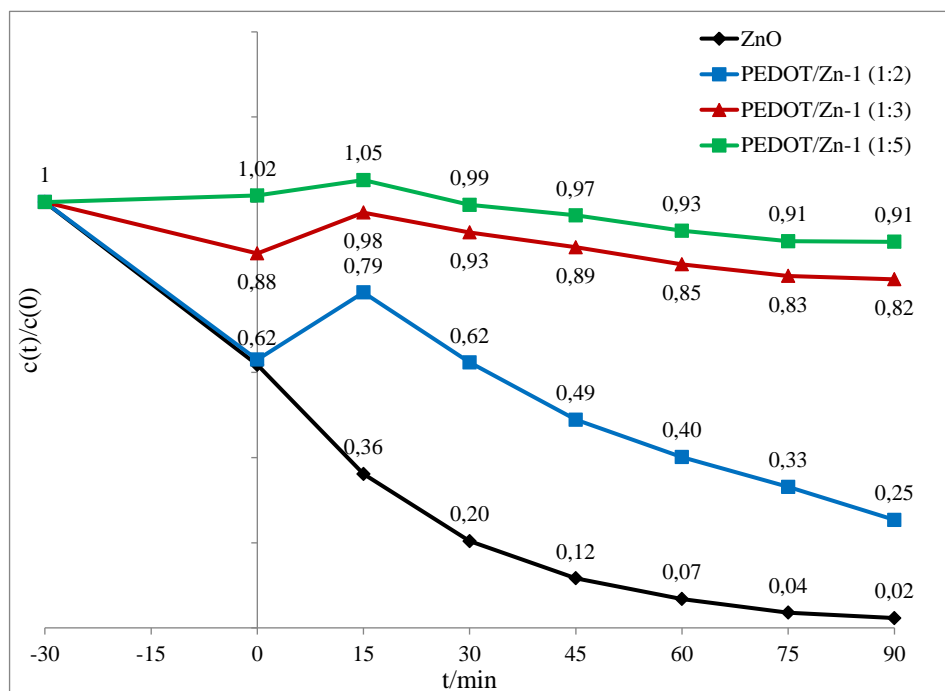
Kod kompozitnih fotokatalizatora situacija je obrnuta pa se tako može primijetiti da, iako nepravilno, vodljivost lagano raste porastom omjera EDOT:APS pa tako uzorak PEDOT/Zn-1 (1:5) ima dvostruko veću vodljivost u odnosu na uzorak PEDOT/Zn-1 (1:2). Međutim i taj najvodljiviji uzorak ima vodljivost gotovo 10 puta nižu nego što ima uzorak čistog polimera PEDOT-1 (1:2)

## 4.6. Fotokatalitička aktivnost

### 4.6.1. UV/VIS spektrofotometrija

Rezultati UV/Vis spektroskopije prikazani su na slici 4.9 za fotokatalizu pod UV-A zračenjem i slici 4.10 za fotokatalizu pod simuliranim sunčevim zračenjem. Rezultati su iskazani su kao omjer koncentracije bojila u trenutku uzimanja uzorka i početne koncentracije. pH otopine nije podešavan već se tijekom mjerenja kretao oko 6,4. Prije početka fotokatalize uzorci su držani 30 min u mraku kako bi se uspostavila adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža. Kao referentni fotokatalizator, s kojim su se uspoređivali rezultati sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora, koristio se komercijalno dostupni nano-ZnO.

Vidljivo je iz slike 4.9 da je čisti ZnO je adsorbirao na svoju površinu 38 % bojila isto koliko i kompozitni uzorak PEDOT/Zn-1 (1:2). Tijekom fotokatalize koncentracija bojila uz ZnO se konstanto smanjuje te je nakon 90 min preostalo svega 2 % početne koncentracije. Kod svih kompozita vidljivo je da nakon 30 minuta adsorpcije dolazi do porasta apsorbancije uzoraka, tj. porasta koncentracije što znači da adsorpcijska ravnoteža nije bila u potpunosti uspostavljena te da dolazi do ponovnog prelaska molekula RR45 s površine uzoraka u otopinu. Tek nakon 15 minuta fotokatalize počinje dolaziti do pada koncentracije.

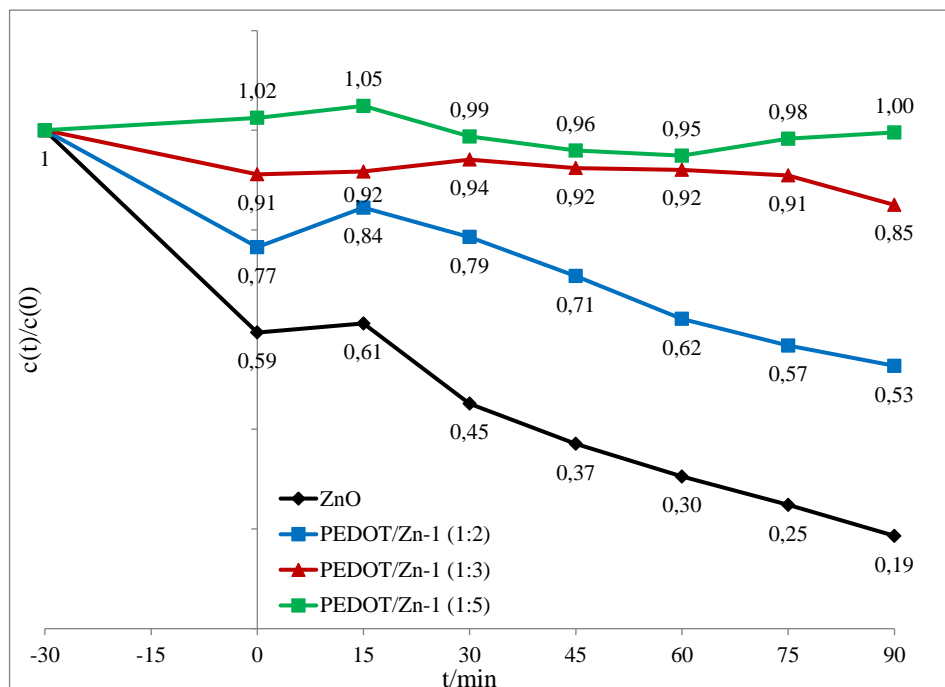


**Slika 4.9.** Uklanjanje bojila RR45 komercijalnim ZnO i sintetiziranim kompozitnim fotokatalizatorima UV-A zračenjem

Vidljivo je da je od sintetiziranih fotokatalizatora nakon 90 min PEDOT/Zn-1 (1:2) uklonio 75 % bojila, PEDOT/Zn-1 (1:3) 18 %, dok je PEDOT/Zn-1 (1:5) uklonio svega 9 % bojila. Može se zaključiti da je veća količina polimera na površini ZnO, što je utvrđeno ranijim metodama, negativno utjecala na fotokatalitičku aktivnost te da polimer blokira površinu ZnO te da ne dolazi dovoljno zračenja do površine ZnO.

Na slici 4.10 prikazani su rezultati fotokatalize pod simuliranim sunčevim zračenjem koja je provedena identično kao i u slučaju UV-A zračenja. ZnO je ponovo uklonio cca 30 % bojila adsorpcijom te se tijekom fotokatalize koncentracija daljnje smanjivala, te je nakon 90 min uklonjeno 81 % bojila što je manje nego pod UV-A zračenjem. Kompozitni fotokatalizatori su pokazali manju efikasnost od ZnO pa je tako PEDOT/Zn-1 (1:2) uklonio 47 %, PEDOT/Zn-1 (1:3) 15 % bojila dok je koncentracija bojila kod uzorka PEDOT/Zn-1 (1:5) ostala nepromijenjena u odnosu na početno stanje.

I u ovom slučaju je najmanju efikasnost pokazao kompozit koji je sadržavao najveći udio polimera te se može zaključiti da se optimalna struktura fotokatalizatora postiže uz niži udio polimera. Međutim niti jedan kompozitni fotokatalizatori nije pokazao prednost u odnosu na čisti ZnO.



**Slika 4.10.** Uklanjanje bojila RR45 komercijalnim ZnO i sintenziranim kompozitnim fotokatalizatorima simuliranim sunčevim zračenjem

## 5. ZAKLJUČCI

- FTIR spektroskopijom potvrđena je uspješna sinteza čistog polimera PEDOT polimera kao i kompozitnih fotokatalizatora PEDOT/ZnO
- TG analizom utvrđeno je da se povećanjem koncentracije oksidansa temperatura razgradnje kompozita pomiče ka višim temperaturama razgradnje. Također, utvrđeno je da kompozit s povećanom koncentracijom oksidansa sadrži veći udio polimera, tj. dolazi do porasta konverzije monomera EDOT u polimer PEDOT s 8 % na 98 %.
- XRD analizom potvrđeno je da porastom koncentracije oksidansa dolazi do veće konverzije EDOT-a te da nastali kompozit sadrži više polimera.
- Iz SEM mikrografa vidljivo je da struktura PEDOT/ZnO, nastala uz najmanju koncentraciju oksidansa, izgleda gotovo identično čistom ZnO iz čega se zaključuje da je na površini ZnO nastalo vrlo mali sloj polimera.
- Mjerenjem električne vodljivosti sintetiziranih PEDOT i PEDOT/ZnO uzoraka, porastom koncentracije oksidansa vidljivo je smanjenje vodljivosti kod čistih polimera, dok je kod kompozitnih fotokatalizatora obrnuto, pa tako uzorak PEDOT/Zn-1 (1:5) ima dvostruko veću vodljivost u odnosu na PEDOT/Zn-1 (1:2).
- Rezultati fotokatalitičke učinkovitosti pod UV-A zračenjem pokazuju da je sintetizirani fotokatalizator PEDOT/Zn-1 (1:2) uklonio značajno više bojila RR45 u odnosu na druga dva sintetizirana fotokatalizatora PEDOT/Zn-1 (1:3) i PEDOT/Zn-1 (1:5).
- Rezultati fotokatalitičke učinkovitosti pod simuliranim sunčevim zračenjem pokazuju da sintetizirani fotokatalizatori uklanjaju znatno manje bojila nego što je to slučaj kod djelovanja UV-A zračenja. Najbolji rezultate uklanjanja bojila pokazuje PEDOT/Zn-1 (1:2) sintetizirani fotokatalizator.
- Iz dobivenih rezultata zaključeno je da veća koncentracija polimera na površini ZnO kod kompozitnih fotokatalizatora negativno utječe na aktivnost ZnO jer blokira površinu fotokatalizatora.



## 6. LITERATURA

1. D. I. Kondarides, *Photocatalysis u:Catalysis*, Ur: G. Centi, EOLSS Publishers, Oxford, 2009.
2. M. Perlog, *Sinteza i karakterizacija leteći pepeo/TiO<sub>2</sub>fotokatalitičkih nanokompozita*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
3. T. Oppenlander, *Photochemical Purification of water and air,Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, WILEY-VCH, Berlin, 2007.
4. H. Zaninović, *Utjecaj UV zračenja na Fenton i Fenton-like procese pri razgradnji sulfanilne kiseline*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005.
5. M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, *Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and fenton like processes*, Journal of Photochemistry and Photobiology, **161** (2003), 87-93.
6. S.Jurčić-Vrđuka, *Priprema i karakterizacija polipirol/TiO<sub>2</sub>nanokompozitazakatalizu*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
7. A.K. Bakhshi, G.Bhalla, *Electically conducting polymers. Materials of the twenty first century*, Journal of Scientific and Industrial Research, **63** (2004.), 715-728.
8. R.Xiao, *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study*, Philosophy dissertation, University of Maryland, Faculty of Graduate School, College Park , 2007.
9. E. Eren, G. Celik, A. Uygun, J. Tabaciarova, M. Omastova, *Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/titanium dioxide nanocomposites in the presence of surfactants and their properties*, SyntheticMetals, **162** (2012), 1451-1458.
- 10.D. Vujević, *Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa*, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb; 2007.

11. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb; 1995.
12. V. Parmon, A.V. Emeline, N. Serpone, *Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis*, International Journal of photoenergy, **4** (2002), 91-131.
13. A.O.Ibhadon, P.Fitzpatrick, *Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications*, Catalysts, **3** (2013), 189-218.
14. R.V. Prihod'ko, N.M. Soboleva, *Photocatalysis: Oxidative processes in watertreatment*, Journal of Chemistry, **2013**(2013), 1-8.
15. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC Inc., Tokio, 1999.
16. V. Parmon, A.V. Emeline, N. Serpone, *Glossary of terms in photocatalysis and Radiocatalysis*, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 2001.
17. A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, N. Jaffrezic-Renault, *Malic acid photocatalytic degradation using a TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **190** (2007), 135-140.

## 7. ŽIVOTOPIS

**Ime i prezime:** Aleksandar Tašić

**Datum i mjesto rođenja:** 31.12.1989., Smederevo

**e-mail:** atasho1989@gmail.com

### **Obrazovanje:**

- 1997-2004. Osnovna škola Mladost, Zagreb
- 2004-2008. Prva gimnazija, Zagreb
- 2009-2016. Preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u Zagreb