

# Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofen)/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora i ispitivanje učinkovitosti UV-A fotokatalize

---

Perković, Roko

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:149:726296>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



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

Roko Perković

SINTEZA POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFEN)/TiO<sub>2</sub> NANOKOMPOZITNOG  
FOTOKATALIZATORA I ISPITIVANJE UČINKOVITOSTI UV-A FOTOKATALIZE

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  
dr. sc. Jozefina Katić, viši asistent, FKIT

*Zagreb, rujan 2016.*

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murčić  
na odabiru teme i pruženoj stručnoj pomoći tijekom izrade završnog rada.  
Najiskrenije se zahvaljujem dr. sc. Zvonimiru Katančiću na odličnoj suradnji i pomoći pri  
izvođenju eksperimentalnog dijela, raspravi i pisanju rada.  
Hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama koji su me hrabрили i bili mi podrška tijekom  
studija.*

Rad je izrađen u sklopu izvođenja znanstvenog projekta DePoNPoto (IP-11-2013-5092) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.

## SAŽETAK

Otpadne vode predstavljaju značajan ekološki problem zbog sadržaja različitih organskih spojeva čija je prisutnost nepoželjna. Kao takve ne mogu se ispustiti u okoliš bez prethodne odgovarajuće obrade. Pored tradicionalnih metoda obrade, napredni oksidacijski procesi (AOP) jedna su od mogućnosti obrade otpadnih voda. Jedna od metoda obrade voda je fotokataliza koja uključuje razgradnju onečišćenja katalizatorima pod utjecajem svjetla.

U radu su sintetizirani polimerni nanokompoziti s poli(3,4-etilendioksitofenom) u prisustvu  $\text{TiO}_2$  s ciljem dobivanja fotokatalizatora. Ispitivan je utjecaj različitih oksidansa, APS i  $\text{FeCl}_3$  na strukturu nanokompozitnih fotokatalizatora što ima za posljedicu različito fotokatalitičko djelovanje. Sintetizirani nanokompozitni fotokatalizatori karakterizirani su FTIR spektroskopijom radi usporedbe kemijskog sastava, rendgenskom difrakcijom analizom (XRD) analizirana je kristalna struktura dobivenih kompozita te im je određena elektrovodljivost. Fotokatalitička aktivnost ispitana je praćenjem uklanjanjem bojila, Reactive Red 45 (RR45) i Acid Blue 25 (AB25) pod djelovanjem UV-a zračenja. Uklanjanje bojila, odnosno promjena obojenosti u vodi praćena je mjerenjem apsorbancije na UV/VIS spektrofotometru. Uklanjanje bojila, tj. njegova mineralizacija (potpuna razgradnja) praćena je određivanjem ukupnog organskog ugljika (TOC).

Rezultati ispitivanja su pokazali da je veće uklanjanje obojenja za oba bojila (RR45, AB25) pokazao PEDOT/Ti-1 uzorak. Sintetizirani fotokatalizatori pokazali su jednak stupanj mineralizacije bojila (približno jednake vrijednosti TOC-a) kao i čisti  $\text{TiO}_2$  katalizator.

**Ključne riječi:** vodljivi polimeri, PEDOT, fotokatalizatori, fotokataliza, napredni oksidacijski procesi, titanijev dioksid

# **SYNTHESIS OF POLY(3,4-ETHYLEN-DIOXYTHIOPHENE)/TiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYST AND TESTING OF UV-A PHOTOCATALYSIS EFFICIENCY**

## **SUMMARY**

Wastewaters present a significant ecological problem because of different organic compound content whose presence is undesirable so they cannot be discharged into effluents without prior adequate treatment. Besides traditional methods of treatment, advanced oxidation processes (AOP) could be one of the possibilities for the treatment of such type of wastewaters. One method of treatment is photocatalysis, which involves the development of new polymer nanocomposites with extended photocatalytic activity moved to the visible region of the UV/Vis spectrum of solar irradiation.

In this work the polymer nanocomposites were synthesized with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the presence of TiO<sub>2</sub> in order to obtain the photocatalyst. The effect of the various oxidants (APS and FeCl<sub>3</sub>) on the structure of nanocomposite photocatalyst was studied, which results in different photocatalytic activity. Synthesized nanocomposite photocatalysts were characterized by FTIR spectroscopy to compare the chemical composition, X-ray diffraction analysis (XRD) was used to analyse the crystal structure, and the conductivity of the obtained composite was determined. Photocatalytic activity was investigated by monitoring the removal of dyes, Reactive Red 45 (RR45) and Acid Blue 25 (AB25) under the UV-A irradiation. Removal of dyes and their change of discoloration in the water were monitored by measuring the absorbance with UV/VIS spectrophotometer. Removal of dyes, i.e. its mineralization (complete decomposition) was followed by the determination of total organic carbon (TOC).

The results showed that the higher removal of colorization for both dyes (RR45, AB25) was obtained by PEDOT/Ti-1 sample. Synthesized photocatalysts showed approximately the same degree of dyes mineralization (approximately equal value of TOC) as well as the pure TiO<sub>2</sub> catalyst.

**Keywords:** conductive polymer, PEDOT, photocatalysts, photocatalysis, advanced oxidation processes, titanium dioxide

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Fotokataliza .....	2
2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora .....	3
2.1.2. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda .....	4
2.2. Titanijev dioksid .....	6
2.2.1. Sol-gel sinteza .....	6
2.3. Vodljivi polimeri .....	8
2.3.1. Poli(3,4-etilendioksitiofen) .....	11
2.4. Bojila .....	13
2.5. Karakterizacija fotokatalizatora .....	16
2.5.1. FTIR spektroskopija .....	17
2.5.2. Elektrovodljivost .....	17
2.5.3. UV/Vis spektroskopija .....	18
2.5.4. Rendgenska difrakcija (XDR) .....	19
2.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1. Materijali .....	23
3.2. Sinteza PEDOT/TiO <sub>2</sub> fotokatalizatora .....	24
3.3. Metode karakterizacije .....	25
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FT-IR) .....	25
3.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	26
3.3.3. Rendgenska difrakcija (XRD) .....	26
3.3.4. Elektrovodljivost .....	27
3.4. Fotokatalitička aktivnost .....	28
3.4.1. UV/VIS spektrofotometrija .....	28

3.4.2. Ukupni organski ugljik (TOC).....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	30
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FT-IR) .....	30
4.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	31
4.3. Rendgenska difrakcija (XDR) .....	33
4.4. Elektrovodljivost .....	35
4.5. Fotokatalitička aktivnost.....	35
4.5.1. UV/VIS spektroskopija.....	35
4.5.2. Ukupni organski ugljik.....	37
5. ZAKLJUČCI.....	39
6. LITERATURA.....	40
7. ŽIVOTOPIS .....	42

## 1. UVOD

Suvremeni način života i sve veći tehnološki napredak dovodi do razvoja mnogih grana industrije kao i do stvaranja novih materijala i kemijskih spojeva. Kao posljedica naglog razvoja, mnoge industrije stvaraju velike količine otpadnih voda koje potencijalno mogu imati veliki učinak na pitke vode koje su osnovi preduvjet za život. Čovjek se susreće sa sve većim zahtjevima ekološke zajednice za zbrinjavanjem industrijskih otpadnih voda kao i unaprjeđenjem obrade pitkih voda.

Konvencionalne kemijske metode su se pokazale ekološki neprihvatljivima te se teži istraživanju novih metoda u svrhu efikasnije obrade otpadnih voda kao i većem ekološkom pristupu obrade istih. Suvremeni procesi koji su pokazali upravo te karakteristike su napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes, AOP) kao alternativa konvencionalnim kemijskim tretmanima otpadnih voda.

Fotokataliza kao jedna od metoda AOP predstavlja korištenje poluvodiča (metalni oksidi poput kao npr.  $\text{TiO}_2$ ) u svrhu oksidacije prisutnih organskih tvari (onečišćenja). Za aktivaciju fotokatalizatora potrebno je da elektroni prijeđu iz valentne u vodljivu vrpcu za što nije dovoljna energija vidljivog dijela Sunčevog zračenja već je potrebno UV zračenje. S obzirom da energija UV zračenja predstavlja samo manji postotak sunčevog zračenja (3 – 5 %) aktivnost fotokatalizatora nije zadovoljavajuća pod Sunčevim zračenjem. Kao alternativni put aktivacije fotokatalizatora pružaju nam se vodljivi polimeri koji s poluvodičem tvore nanokompozitni fotokatalizator. Kako su vodljivi polimeri fotoosjetljivi u području vidljivog dijela Sunčevog zračenja to svojom aktivacijom predaju elektron u vodljivu vrpcu  $\text{TiO}_2$  i na taj način ga aktiviraju.  $\text{TiO}_2$  omogućava nastajanje reaktivnih hidroksi radikala ( $\bullet\text{OH}$ ) u vodi koji oksidiraju (razgrade) prisutne organske tvari (onečišćenja).

Cilj ovog rada bio je istražiti uvjete sinteze nanokompozitnog fotokatalizatora PEDOT/ $\text{TiO}_2$  koji bi bio fotoosjetljiv u vidljivom dijelu spektra Sunčeva zračenja te mu ispitati fotokatalitičko djelovanje pod UV-A zračenjem tijekom razgradnje Reactive Red (RR45) i Active Blue 25(AB25) bojila.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Fotokataliza

Fotokatalitičke reakcije jesu one reakcije koje se odnose na procese prilikom kojih se koristi energija svjetlosnog zračenja u svrhu pobuđivanja supstrata odnosno fotokatalizatora. Fotokatalizator mijenja mehanizam kemijske reakcije te ju ubrzava, a da sam ostaje nepromijenjen. Dakle, u ovom procesu svjetlost služi kao izvor energije koji aktivira katalizator. Najznačajniji fotokatalizatori su poluvodiči ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), posebno značajni za oksidacijske procese obrade otpadnih voda.

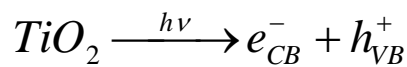
Fotokataliza se može podijeliti na homogenu i heterogenu katalizu. Homogena kataliza je katalitička reakcija u kojoj su reaktanti, produkti i katalizatori istog agregatnog stanja, odnosno u istoj fazi. Obično je katalizator pripremljen u obliku otopine. Heterogena fotokataliza je katalitička reakcija u kojoj su reaktanti i produkti različitog agregatnog stanja od katalizatora, odnosno prisutan je višefazni sustav. U praksi najzastupljeniji su katalizatori čvrstog agregatnog stanja i plinovitog ili kapljeviteg reaktanta. Heterogena kataliza zastupljenija je zbog jednostavnije separacije nakon provedbe reakcije, stabilnosti i manje degradacije katalizatora. Međutim, mehanizmi su često nepoznati zbog teže interpretacije.

Fotokataliza se temelji na energiji fotona, prvenstveno sunčevog zračenja, iako zračiti možemo i umjetno dobivenim svjetlosnim zračenjem. UV/VIS zračenje djeluje pogodno na fotokatalizator, najčešće poluvodič, pobuđujući elektrone iz valentne vrpce u vodljivu. Taj način omogućava fotokatalizatoru redoks djelovanje na svojoj površini. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora biti će objašnjen u daljnjem tekstu.

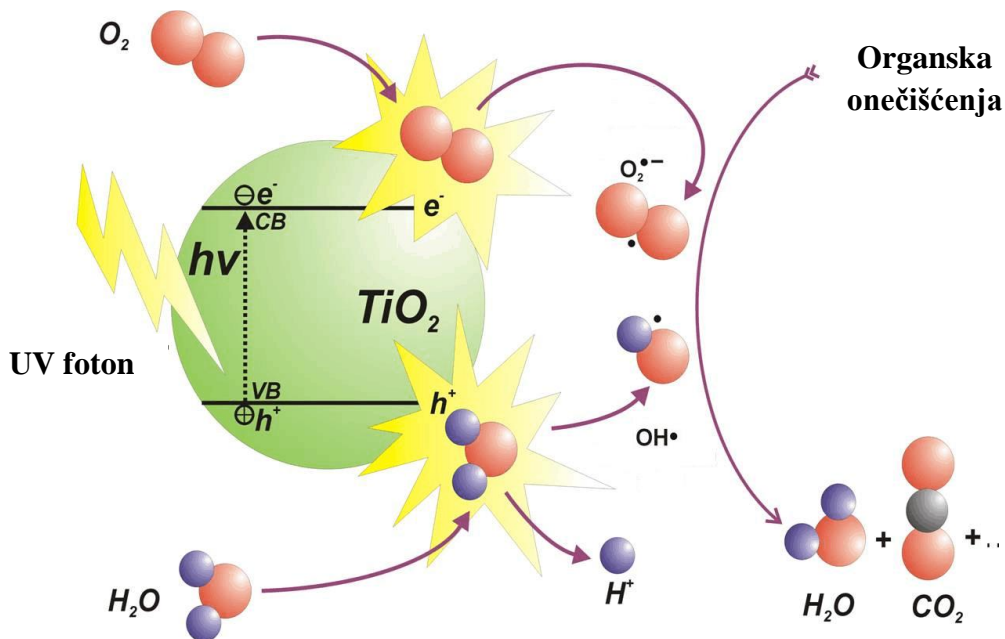
Najznačajnije djelovanje fotokatalizatora je u vodenome mediju. Prisutnost raznih onečišćivača u vodama zadaje ozbiljne probleme. Vodeni medij je izuzetno pogodan u fotokatalizi jer se u prisustvu katalizatora stvaraju radikali koji mogu potpuno mineralizirati brojna organska onečišćenja s krajnjim rezultatom formiranja ekološki prihvatljivih produkata.

### 2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Prilikom fotokatalitičkog procesa do aktivacije  $\text{TiO}_2$  dolazi apsorpcijom energije jednake ili veće vrijednosti od energije zabranjene zone,  $E_g$ ,  $\text{TiO}_2$  koja iznosi 3,2 eV. Takav iznos energije odgovara UV području (< 390 nm). Aktivnost se temelji na prijelazu elektrona iz valentne vrpce,  $VB$ , u vodljivu vrpću,  $CB$ . Upravo takvim jednim djelovanjem u valentnoj vrpći ostaje pozitivno nabijena šupljina, a u vodljivoj vrpći je negativni naboj zbog viška elektrona i tako se stvara par elektron-šupljina koji daje poluvodička svojstva  $\text{TiO}_2$  i sposobnost oksidacije organskih tvari.

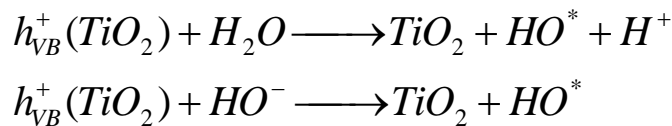


Nastali par ( $e_{CB}^- - h_{VB}^+$ ) difundira do površine poluvodiča i sada može reagirati s elektron-akceptorima i elektron-donorima adsorbiranim na površini poluvodiča kao što je  $\text{TiO}_2$  ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Mehanizam djelovanja prikazan je na slici 2.1.

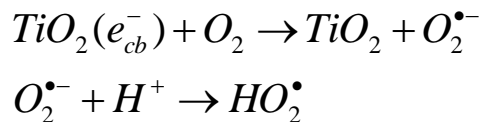


**Slika 2.1.** Razgradnja organske tvari u vodi s  $\text{TiO}_2$  pod utjecajem UV zračenja<sup>1</sup>

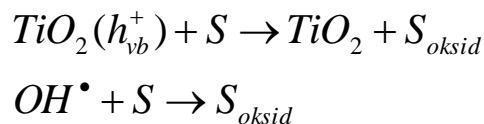
Šupljine valentne vrpce reagiraju s adsorbiranom vodom kao elektron-donorom ili s  $\text{OH}^-$  pri čemu nastaju hidroksilni radikali :



Na površini fotokatalizatora elektron-akceptor  $O_2$  reagira s elektronima vodljive vrpce pri čemu nastaje superoksid radikal anion odnosno hidroperoksidni radikal:



Razgradnja onečišćivala (S) može se odvijati direktnom oksidacijom šupljinama na površini fotokatalizatora ili indirektnom oksidacijom nastalim hidroksilnim radikalima<sup>2</sup>:



Kako bi se premostila zabranjena zona pri vidljivome dijelu spektra nudi nam se nekoliko pristupa. Prvi se temelji na pripravi kompozita  $TiO_2$ /ugljik. Drugi pristup, ujedno i bolji, je priprava kompozita  $TiO_2$ /polimer. Takvi kompoziti daju stabilnije fotokatalizatore, a sami polimeri pokazuju visoku mobilnost naboja u vodljivu vrpcu  $TiO_2$ . U konačnici, moguće je i modificiranje fotokatalizatora raznim nemetalnim dopantima (N, C, F, S) kao i određenim prijelaznim metalima odnosno plemenitim metalima.

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

Pročišćavanje otpadnih voda proces je smanjenja onečišćenja do onih količina ili koncentracija s kojima pročišćene otpadne vode ispuštene u prirodne vodotoke postaju neopasne za život i ljudsko zdravlje i ne uzrokuju neželjene promjene u okolišu<sup>2</sup>. Dostupne su mnoge metode obrade otpadnih voda: biološke, fizikalno-kemijske, kemijske.

Oksidacijski procesi kao metoda obrade otpadnih voda pripadaju kemijskim metodama. Oksidacijski procesi su ekonomski neprihvatljivi zbog velike upotrebe kemikalija kao i samih produkata koji mogu biti toksični. Osim kemijskih, u upotrebi su i elektrokemijske metode. Danas se ipak najviše preferiraju napredni oksidacijski procesi (AOP) zbog mogućnosti potpune razgradnje organske tvari i to do vode, ugljikovog dioksida, nitrata, sulfata, klorida.

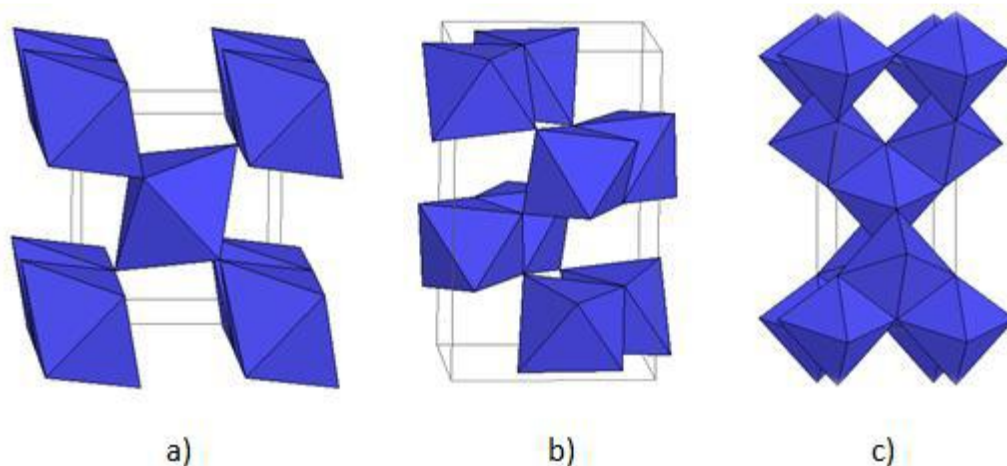
Napredni oksidacijski procesi mogu se definirati kao niz kemijskih tretmana dizajniranih za razgradnju organskih i anorganskih spojeva. Uz utrošak energije (kemijske, električne, energije zračenja) nastaju reaktivni radikali koji vrlo lako reagiraju s teško razgradivim organskim tvarima prevodeći ih u lako razgradive komponente. Najznačajnija visoko reaktivna čestica nastala tim procesima je hidroksil radikal, koji kao neselektivni oksidans sa svojim visokim oksidacijskim potencijalom<sup>3</sup> s lakoćom oksidira prisutna onečišćenja. Hidroksil radikal može se dobiti u sljedećim procesima:

- Fentonovim i Fenton "like" procesom
- perokson procesom ( $O_3 + H_2O_2$ )
- $TiO_2$  fotokatalizom
- fotokatalizom s  $TiO_2$  kao katalizatorom
- radiolizom vode
- visokonaponskim električnim pražnjenjem
- djelovanjem elektronskih zraka ili  $\gamma$ -zraka na vodeni medij
- UV-fotolizom
- elektrokemijskom oksidacijom
- ozonizacijom

AOP su slabo djelotvorni pri obradi jako onečišćenih otpadnih voda, koncentracija organskih tvari veća od 100 – 1000 mg/L ugljika. Iz tog se razloga više koriste u obradi onečišćenih prirodnih voda nego industrijskih otpadnih voda. Mogu se koristiti kao samostani procesi obrade, kao dio integralne predobrade ili pak kao sekundarni procesi obrade.

## 2.2 Titanijev dioksid

Titanijev dioksid odnosno titanijev (IV) oksid,  $\text{TiO}_2$  bijela je krutina molarne mase  $79,866 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pojavljuje se u tri kristalne modifikacije: rutil i anatas (tetragonska) te brukit (romboedarska) pri čemu je rutil termodinamički najstabilniji i zato najzastupljeniji u prirodi.



**Slika 2.2.** Kristalne modifikacije  $\text{TiO}_2$ : a) rutil, b) brukit, c) anatas <sup>4</sup>

Zagrijavanjem pri visokim temperaturama, rutil se dobiva iz anatasu ili brukita. Titanijev dioksid u obliku anatasu karakterizira i široko područje primjene: kozmetički proizvodi, farmacijska kao i prehrambena industrija. Ima izvrsnu kemijsku stabilnost, otporan je pri povišenim temperaturama<sup>4</sup> te je najčešće korišteni fotokatalizator, odnosno metalni oksid, u zaštiti okoliša upravo zbog svojih prednosti koje posjeduje u odnosu na druge materijale, kao što je velika fotokatalitička aktivnost, biološka i kemijska inertnost, stabilnost i otpornost na koroziju, dostupnost, prihvatljiva cijena i niska toksičnost<sup>2</sup>.

### 2.2.1. Sol-gel sinteza

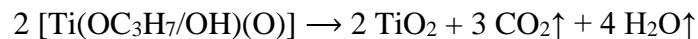
Sol-gel postupak je kemijski postupak za dobivanje staklastih i keramičkih materijala<sup>5</sup>. Sol-gel proces uživa veliku prednost pred konvencionalnim metodama pripreme anorganskih metalnih oksida homogenog materijala koji kristalizira na nižoj temperaturi zbog vrlo fine veličine čestica. Nastali produkti su poželjnih svojstava tvrdoće, kemijske postojanosti itd. Kao rezultat toga, korišteni su u mnogim granama industrije. Prednost je u jednostavnom i jeftinome postupku, ne zahtjeva sofisticiranu opremu, poboljšava svojstva i prerađljivost

konvencionalnih materijala, omogućava različita fizikalna svojstva (veličina čestica, debljina sloja) te je njime moguće dobiti različite proizvode kao što su vlakna, tanki filmovi, membrane, nano prahovi i keramički materijali<sup>4</sup>.

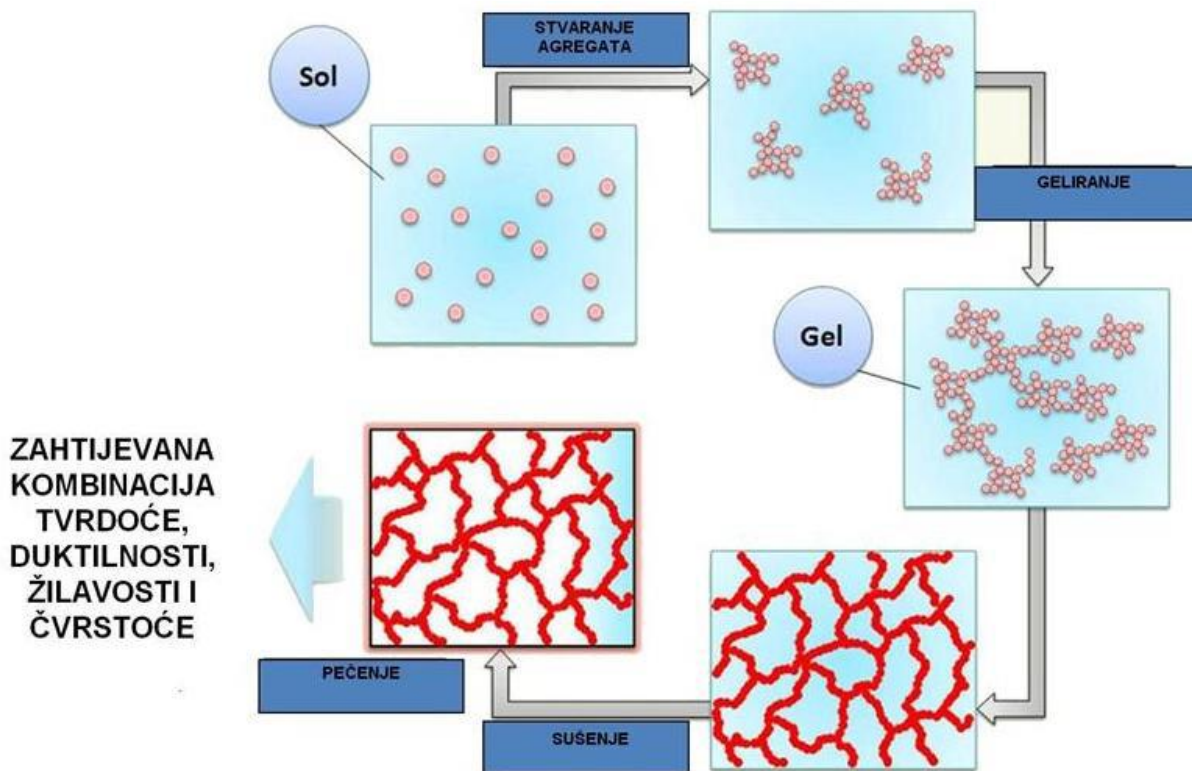
Postupak sol-gel sinteze dijeli se u nekoliko faza. Sol, suspenzija koloidnih čestica, koristi se za formiranje disperznog sustava, gela. Gel je disperzni sustav s kontinuiranom kapljevitom fazom i dispergiranom čvrstom fazom. Gel nastaje postepenim spajanjem agregata, diskretnih čestica nastalih iz sola u procesu geliranja pri čemu nastaje kontinuirana polimerna mreža (metaloksidna mreža). Do gel sustava dolazi se reakcijama hidrolize i kondenzacije polaznog prekursora-metalnog alkoksida. Metalni alkoksidi su visoke čistoće i vrlo dostupni pa se pokazuju kao izvrsna polazna sirovina za sol-gel postupak. Kao katalizator se koriste kiseline ili baze te su reakcije hidrolize i kondenzacije dane u obliku jednadžbi sinteze TiO<sub>2</sub>:



Slijedi kalciniranje:



Kao što se vidi proces se sastoji od tri faze: hidroliza prekursora, kondenzacija hidroliziranih alkoksida te kondenzacija uz izdvajanje vode. Kondenzacija hidroliziranih alkoksida teče u tri stupnja pri čemu u prvome kondenzacijom monomera iz sola nastaju cikličke strukture koje u drugome stupnju djeluju kao nukleusi daljnjeg rasta te se u konačnici čestice povezuju u lance zahvaljujući kondenzaciji skupina na svojoj površini čime nastaje neprekinuti trodimenzionalni umreženi gel. Daljnjim sušenjem i izdvajanjem vode ili alkohola iz gel mreže dobiva se kresogel, suhi gle. Proces završava sinteriranjem.

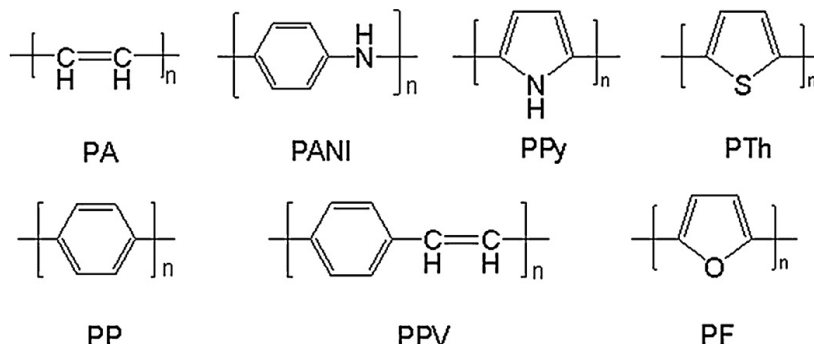


Slika 2.3. Tijek sol-gel postupka<sup>6</sup>

### 2.3. Vodljivi polimeri

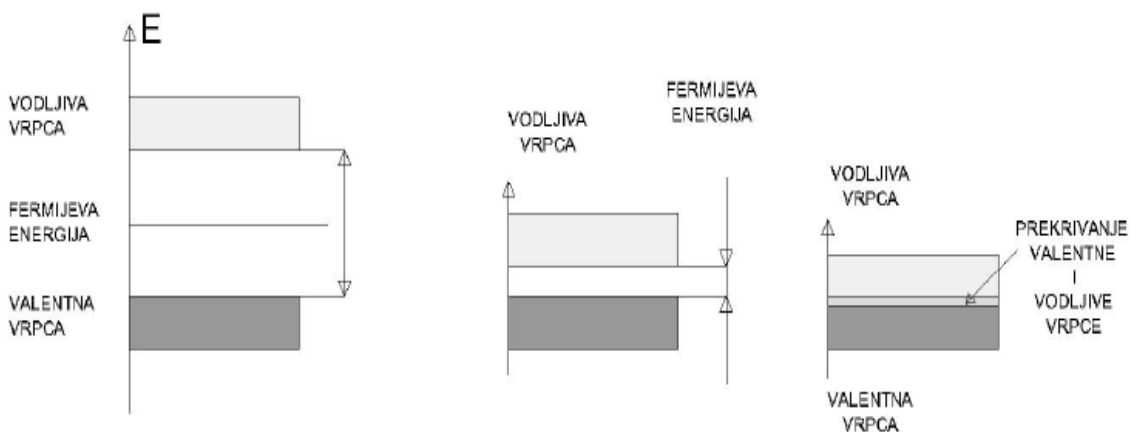
Vodljivi polimeri, materijali 21. stoljeća<sup>7</sup> ili sintetički metali, suvremeni su materijali kojima se posvećuje podosta pažnje. Vodljivost polimera otkrivena je 80-tih godina prošlog stoljeća i to na primjeru poliacetilena koji je do dan danas jedan od najistraživanijih vodljivih polimera. Zasluge su dodijeljene u obliku Nobelove nagrade trima znanstvenicima H. Shirakawa, A. J. Heeger i A. G. MacDiarmid. Vodljivi polimeri su materijali koji kombiniraju električna svojstva metala i prednosti polimera kao što su lagana težina, otpornost koroziji, jeftina izrada itd. Kao takvi, vodljivi polimeri su prisutni u mnogim granama industrije pa je i primjena raznovrsna, primjerice kao antistatički agensi, kao štitovi od nepoželjnog elektromagnetskog zračenja, za obnovljive baterije, za prozore koji štite od sunčevog svjetla, za diode koje emitiraju svjetlo, kao katalizatori, za sunčeve ćelije, za elektronske zaslone, za proizvodnju optičkih vlakana ili kao dozatori lijekova nakon unosa u organizam<sup>2</sup>. Najkorišteniji vodljivi polimeri u današnje vrijeme su poliacetilen (PA), polianilin (PANI),

polipirol (PPy), politiofen (PTh), polipropilen (PP), polifenilen vinil (PPV) i fenol formaldehid (PF). Molekularne strukture prikazane su na slici 2.4.



**Slika 2.4.** Prikaz molekularne strukture vodljivih polimera<sup>2</sup>

Da bi polimeri bili električno vodljivi moraju posjedovati neka svojstva metala. Metalna struktura omogućava slobodno gibanje nosioca naboja, elektrona, kroz metalnu strukturu. Metalni elektroni su delokalizirani. Nezasićena veza, dvostruka konjugirana veza, polimeru omogućava potencijalno gibanje naboja uzduž polimernog lanca. Međutim, konjugirani polimeri su u čistome stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne nositelje naboja. Njihova valentna vrpca (VB) je u potpunosti popunjena dok vodljiva vrpca (CB) je u potpunosti prazna. Također, između VB i CB se nalazi zabranjena zona. Upravo o popunjenosti vodljive vrpce ovisi da li će materijal biti vodljiv ili ne.

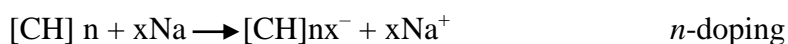
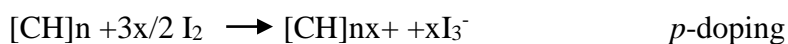


**Slika 2.5.** Prikaz elektronskih vrpca izolatora, poluvodiča i metala<sup>2</sup>

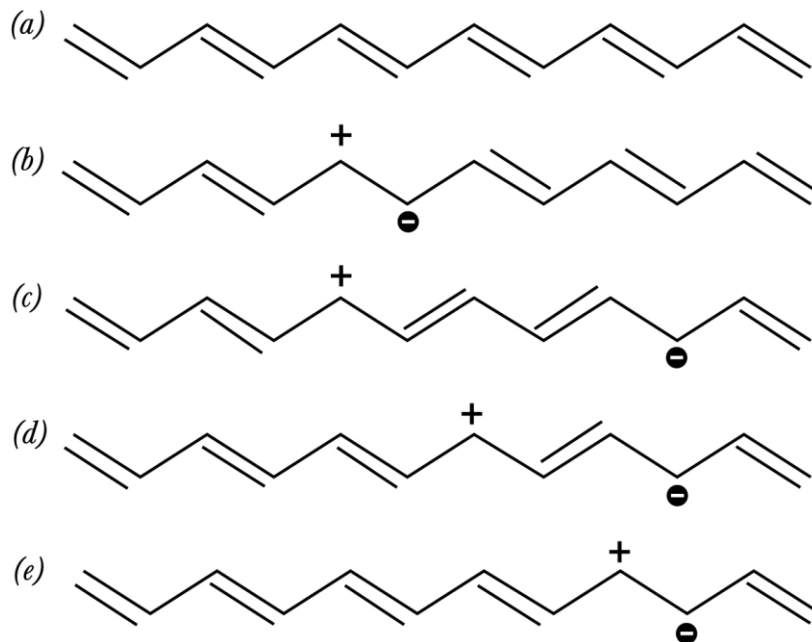
Da bi smo djelomično popunili vodljivu vrpcu provodimo proces dopinga. Doping je proces koji predstavlja djelomičnu oksidaciju ili redukciju polimera. Djelomičnom oksidacijom (*p*-doping) polimer se izlaže jakom oksidacijskom sredstvu (elektron akceptor) te se uklanja



elektron iz strukture polimera pri čemu nastaje radikal kation, tzv. polaron. Redukcija predstavlja dodavanje elektrona polimernome lancu. Najkorištenija oksidacijska sredstva su halogenidi, a redukcijska alkalni metali.



Prilikom prijelaza elektrona na oksidacijsko sredstvo, ostaje šupljina koju koristi preostali elektron iz te iste  $\pi$ -veze. On se sada giba uzduž polimernog lanca, a njegovo gibanje prate i konjugirane veze. Pozitivan naboj u polimernom lancu je stabiliziran elektrostatskom utjecaju oksidacijskog sredstva. Daljnjom oksidacijom i uklanjanjem elektrona polaron se može oksidirati u dikation nazvan bipolaron. Bipolaron je termodinamički stabilniji i nositelj je naboja uzduž polimernog lanca. Radi stabilnosti gibanja polarona odnosno bipolarona, potrebno je više protuiona uzduž lanca, a ti protuioni su oksidacijska sredstva (npr.  $\text{I}_3\text{O}^-$ ). Potreba za velikom količinom dopinga proizlazi upravo iz tog razloga.

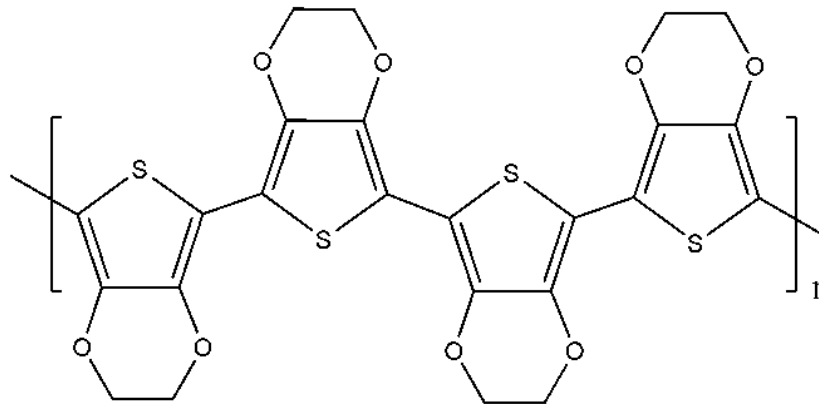


**Slika 2.6.** Formiranje polarona (*a-b*), migracija polarona (*c-e*)

Generalno se koriste dvije metode priprema vodljivih polimera: kemijska polimerizacija i elektrokemijska polimerizacija koja se prvenstveno koristi u pripravi tankih filmova ili nano vlakana dok se za industrijske potrebe koristi kemijska polimerizacija.

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

Poli(3,4-etilendioksitiofen) derivat je politiofena sintetiziran kasnih 80-ih.

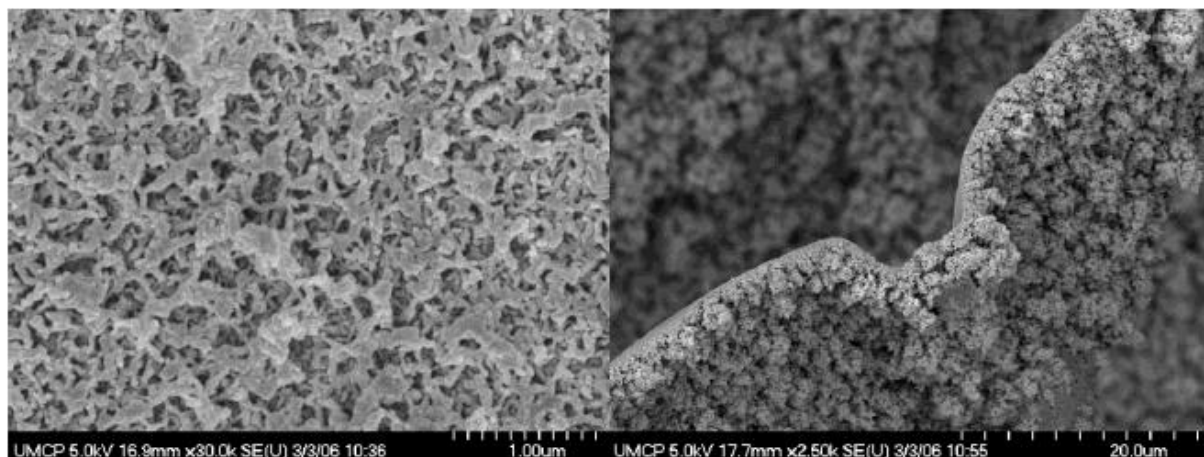


**Slika 2.7.** Molekularna struktura PEDOT-a

Kao i ostali vodljivi polimeri, PEDOT se može sintetizirati kemijskim ili elektrokemijskim putem.

Polazna sirovina za kemijsku polimerizaciju je 3,4-etilendioksitiofen. Zastupljeno je više metoda od kojih je najzastupljenija oksidacija monomera željezovim trikloridom, FeCl<sub>3</sub>, pri čemu nastaje crna, netopljiva smjesa. U koliko je omjer FeCl<sub>3</sub>/monomer veći od dva, smjesa PEDOT-a neće biti topljiva u organskim otapalima. Također ako je iznos omjera iznad pet. Koristiti se može i željezov (III) toluensulfonat, Fe(OTs)<sub>3</sub> uz imidazol kao bazu. Ispiranjem vodom uz n-butanol, vodljivost raste do 550 S/cm.

Elektrokemijska polimerizacija ima neke prednosti nad kemijskom. Debljina polimernog filma, odsustvo oksidacijskih i redukcijskih reagensa, kraći period polimerizacije su samo neke od prednosti. Tako dobiveni PEDOT je plavo-ljubičaste boje, vrlo stabilan u kiseloj i alkalnoj sredini, dobre vodljivosti od 300 S/cm te morfološki porozan i hrapav.



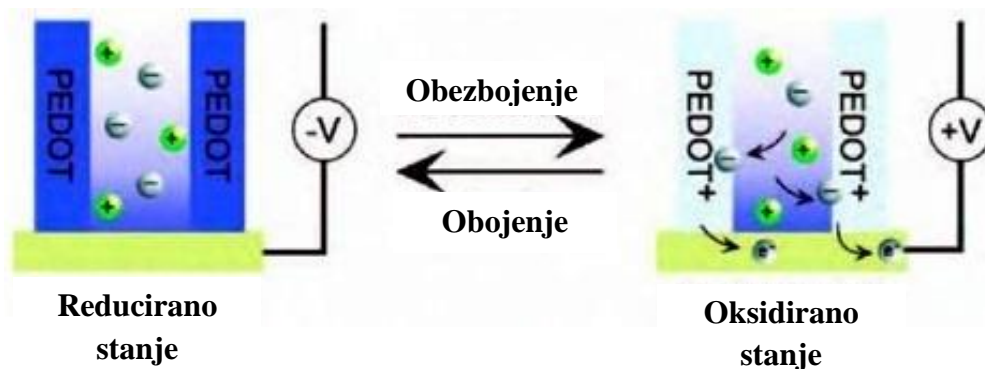
**Slika 2.8.** Morfološki prikaz SEM metodom<sup>8</sup>

Zabranjena zona iznosi 1,6-1,7 eV što svrstava PEDOT u plavi dio spektra,  $\lambda_{\max} = 610$  nm. Kao istaknuta komponenta u sintezi konjugiranih polimera je EDOT zbog svoje jednostavne sinteze. Općenito možemo utjecati na širinu zabranjene zone konjugiranih polimera mijenjajući stupanj preklapanja  $\pi$  orbitala uzduž lanca steričkim interakcijama kao i kontroliranjem električnog karaktera  $\pi$  veza u odnosu na elektron donorske ili akceptorske supstituente koji utječu na HOMO i LUMO  $\pi$ -veze. Upravo takvim kontroliranjem dobiveni su različiti polimerni materijali temeljenih na EDOT-u. Zabranjene zone se kreću u rasponu od 1,4 -2,5 eV uz pripadnost različitim dijelovima spektra. Pa tako na raspolaganju imamo neutralne polimere na bazi EDOT-a plave, ljubičaste, crvene, narančaste, zelene, žute boje. Biofenil, vinilen, karbazol samo su neki od reagensa za kontroliranje zabranjene zone PEDOT-a. Vodljivost PEDOT-a također ovisi o upravljanim varijablama: koncentraciji monomera, temperaturi, potencijalu kao i prikladnom odabiru oksidacijskog sredstva.

Elektrokromizam je povratni optički proces kod materijala s redoks formom različitog UV/Vis apsorpcijskog spektra<sup>8</sup>. Primijeni li se vanjski izvor napona na takve materijale, obojenost materijala se mijenja ovisno o oksidiranom ili reduciranom stanju materijala.

PEDOT uz odlična mehanička svojstva i dobru vodljivost pruža i optička svojstva elektrokromizma. Iako ima optička svojstva, komercijalno nije isplativ. Iznos brzine promjene obojenosti PEDOT-a nije velika. Brzina promjene ovisi o difuziji protuiona u polimernome filmu tijekom redoks procesa. Vrijeme difuzije potrebne za stanje zasićenosti protuionima je proporcionalno debljini filma i obrnuto proporcionalno difuzijskom koeficijentu. Kako je debljina filma ograničena tako i brzina promjene nije dovoljno velika za komercijalnu

primjenu primjerice u proizvodnji zaslona. Problem se ipak rješava sintezom nano-cijevi definirane strukture. Debljina cijevi iznosi 10-20 nm, a brzina promjene obojenosti iznosi do 10 ms. Najvažnije svojstvo PEDOT nano-cijevi je jaki kontrast boja mikrometerske magnitude kao posljedica dužine polimernog lanca. Tako sintetiziran PEDOT je komercijalno isplativ.



Slika 2.9. Elektrokromizam PEDOT-a <sup>6</sup>

## 2.4. Bojila

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a njihova obojenost se temelji na apsorpciji određenog dijela vidljivog spektra dok sama boja je posljedica neapsorbiranog odnosno reflektiranog ili propuštenog dijela vidljivog spektra. Bojila boje različite materijale stvarajući pri tome kemijske veze s materijalom ili vezanjem fizičkim silama. Njemački kemičar Otto Witt otkrio je kako obojene tvari sadrže konjugirane sustave benzenskih prstena s jednostavnim nezasićenim grupama vezanim na njima. Nazvao ih je kromofornim grupama pri čemu su najvažnije etilenska, azometinska, azo, karbonilna, nitrozo, azoksi, nitro i kinoidna. Upravo su kromoforne grupe nositelji obojenosti. Svako bojilo sadrži i aoksokromnu grupu, polarnu grupu koja mu omogućava vezanje na materijal koji se boji (-NH<sub>2</sub>, -OH). Kako bi bojilo bilo topljivo u vodi, mora sadržavati hidrofilne skupine poput karboksilne (-COOH) i sulfonske (-SO<sub>3</sub>H).

Prva umjetna bojila sintetizirana su u 19. stoljeću. Iako su se najviše koristila za potrebe tekstilne industrije, danas smo svakodnevno okruženi njima i nema grane u kojoj se ne koriste. Upotrebljavaju u mnogim područjima poput kemijske industrije, medicine, u

proizvodnji plastičnih masa, industriji bojila i tinte, u proizvodnji gume, farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji<sup>9</sup>.

Osnovna podjela bojila temelji se na njihovome podrijetlu, prirodna ili umjetna, sintetska. Umjetna bojila se kemijski klasificiraju na temelju konstituciju, kromoforne grupe i postupak dobivanja. Podjela je sljedeća:

- nitrozo
- nitro
- azo: monoazo, diazo, poliazo
- pirazolonska
- tiazolna
- trifenilmetanska
- ketonimidna
- ksantenska
- antrakinonska
- kinoniminska
- akridinska
- kinolinska
- sumporna
- indigoidna

Prema svojstvima bojenja, odnosno prema mogućnostima primjene:

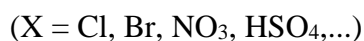
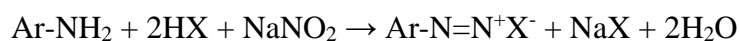
- Bojila topljiva u vodi
- Bojila netopljiva u vodi
- Bojila koja se grade na vlaknu<sup>9</sup>

Azo bojila čine najveću i najupotrebljiviju grupu organskih sintetskih bojila. Azo bojila su molekule koje sadrže jednu ili više azo skupina (-N=N-) vezanih na  $sp^2$  – hibridizirani ugljikov atom<sup>3</sup>. Osnovna podjela azo bojila temelji se na broju azo grupa u molekuli bojila:

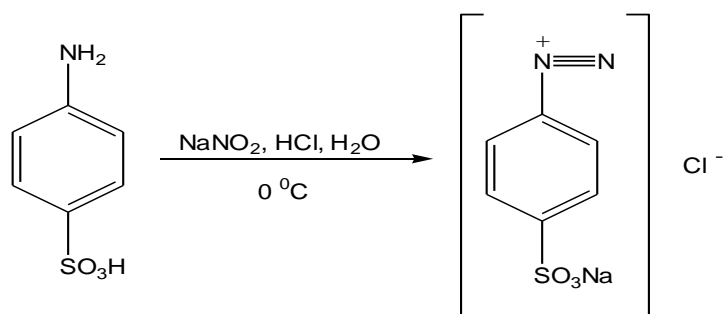
- monoazo
- Diazo – bojila
- Triazo – bojila
- Tetraksiazo – bojila
- Poliazo

Azo bojila dobivaju se dvostupanjskom sintezom:

1. Diazotacija aromatskih i heteroaromatskih amina<sup>3</sup> - provodi se reakcija primarnog amina s natrijevim nitritom u vodenoj otopini mineralne kiseline pri približno 0 °C

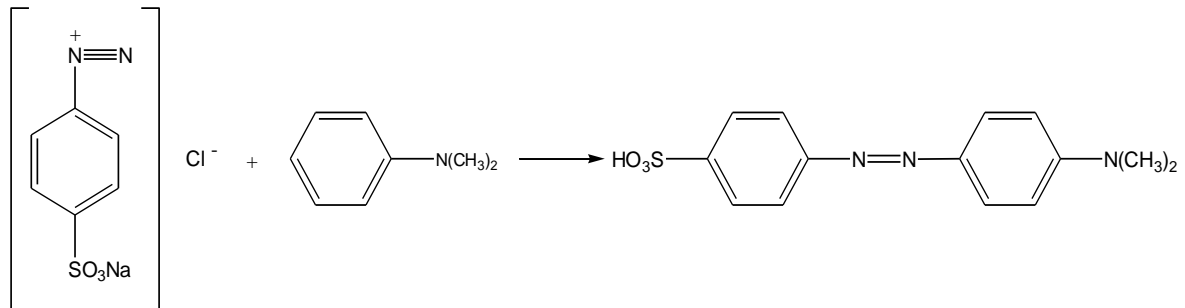
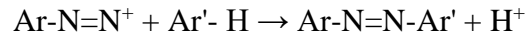


Reaktanti i produkti su potpuno ili djelomično u ioniziranom obliku. Najčešće se koristi koncentrirana kloridna kiselina jer s aromatskim aminima daje najtopljiviju sol. Budući da su mnoge diazo molekule nestabilne pri višim temperaturama, reakcije diazotacije provode se na temperaturi ledene kupelji. Dobivena diazotirana reakcijska smjesa mora se odmah upotrijebiti jer se diazonijeve soli raspadaju ili polimeriziraju i pri temperaturi ledene kupelji, samo sporije<sup>3</sup>.



**Slika 2.10.** Prvi stupanj sinteze metiloranža<sup>3</sup>

2. Reakcija azo kopulacije<sup>3</sup> - diazonijevi ioni reagiraju s raznim kopulacijskim komponentama čime nastaju azo spojevi opće formule Ar-N=N-Ar'.



**Slika 2.11.** Drugi stupanj sinteze metiloranža

Kopulacijske komponente mogu biti:

- Aromatske hidroksi molekule (fenoli, naftoli,...)
- Tvari koje sadrže reaktivne metilenske grupe
- Aromatski amini
- Fenol- i naftol - eteri
- Ugljikovodici

Brzina reakcije kopulacije ovisi o pH medija, prirodni diazo molekule, prirodni kopulacijske komponente i temperaturi<sup>3</sup>.

## 2.5. Karakterizacija fotokatalizatora

Karakterizacija polimernih materijala predstavlja određivanje svojstva i sastava materijala. Karakterizacijom je moguće odrediti posebna svojstva materijala kao što su kemijski sastav, strukturna građa, veličine molekulskih masa te njihova raspodjela, kiralnost i amorfnost te mnoge druge. Rezultatom karakterizacije utvrđujemo vrstu materijala dok se određivanjem svojstava određuje kvaliteta proizvoda te područje primjene. Najčešće korištene

instrumentalne metode su spektroskopske metode poput IR, FTIR, NMR, UV/Vis spektroskopija. Također, vrlo su raširene i toplinske metode poput TGA, DTA, DSC.

### 2.5.1. FTIR spektroskopija

Spektroskopske metode temelje se na jednostavnom načelu interakcije EM zračenja i materije te služe za određivanje građe i sastava tvari. Infracrvena spektroskopija, IR spektroskopija, primjenjuje infracrveno zračenje koje odgovara energijama vibracije atoma u organskim molekulama. Kako molekule mogu apsorbirati energiju određene valne duljine, doći će do poremećaja, veće vibracije. Poremećaj je direktno proporcionalan energiji zračenja.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) metoda je koja daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama te omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Svaka molekula ima različiti infracrveni spektar pa kad se uzorak izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja uzorak će apsorbirati samo ono zračenje valne duljine koja odgovara energiji vibracija veze atoma u toj molekuli. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetske razinama. Apsorpcija zračenja bilježi se i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka<sup>2</sup>.

### 2.5.2. Elektrovodljivost

Standardna metoda određivanja električne otpornosti, a time i električnu provodnost materijala nepoznate vodljivosti je "four point probe" metoda.

Metoda se sastoji od 4 elektrode izvedene u obliku igle. Elektrode se postavljaju linearno iznad materijala čiju otpornost mjerimo. Dvije vanjske elektrode služe kao izvor struje koja se prenosi materijalom. Dvije unutarnje elektrode služe pri mjerenju razlike potencijala koja se stvara na površini materijala.

Otpor koji bi nastao kod mjerenja sa samo dvije elektrode je ovom metodom izbjegnut. Električna otpornost se računa prema jednadžbi (1):

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{V}{l} * t * k$$



$\rho$ - električna otpornost,  $\Omega$  cm

$V$ - mjereni napon, V

$I$ - električna struja, A

$t$ - debljina uzorka, cm

$k$ - korekcijski faktor, literatura

Električna provodnost predstavlja recipročnu vrijednost električne otpornosti s jedinicom S/cm.

### 2.5.3. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija je instrumentalna metoda koja koristi ultraljubičasti i vidljivi dio spektra, 200 -700 nm. Metoda se temelji na mjerenju intenziteta svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak,  $I$  te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog zračenja  $I_0$ . Tvari apsorbiraju samo zračenje određene valne duljine. Odnos intenziteta svjetla prije i nakon prolaska kroz uzorak dan je Lambert-Beer-ovim zakonom te se definira kao apsorbancija:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon dc$$

$A$  - apsorbancija na danoj valnoj duljini

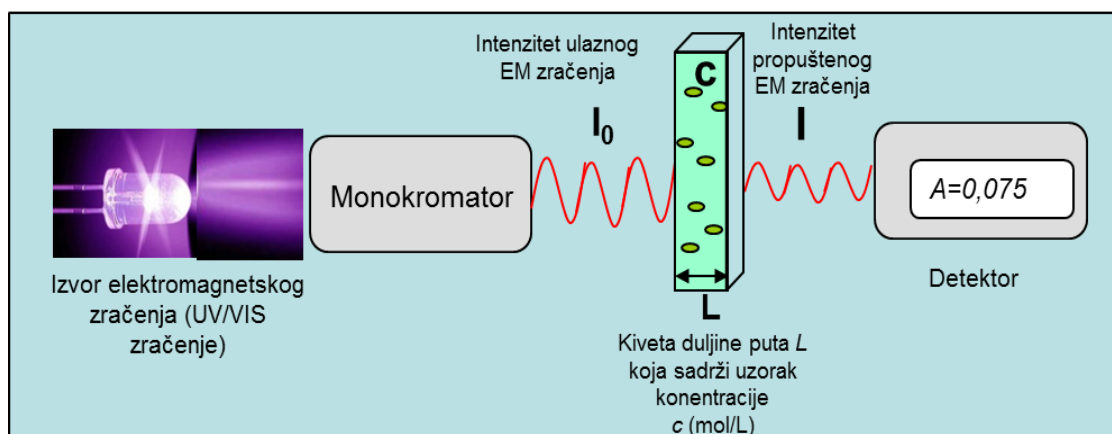
$\epsilon$  - molarni apsorpcijski koeficijent,  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$d$  - dužina puta svjetlosti kroz uzorak, cm

$c$  - koncentracija uzorka,  $\text{mol L}^{-1}$

Smanjenje intenziteta svjetlosti odnosno apsorbancija direktno je proporcionalna molarnom apsorpcijskom koeficijentu specifičnom za svaku tvar, svjetlosnom putu kroz uzorak, koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje.

Spektrofotometar se sastoji od izvora svjetlosti, držača uzorka, monokromatora i detektora, a mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak smješten u kvarcnoj kiveti te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Ovom metodom najčešće se analiziraju tekući uzorci iako se mogu analizirati i kruti i plinoviti uzorci<sup>6</sup>.



Slika 2.12. Shema principa rada UV/Vis spektrofotometra<sup>2</sup>

#### 2.5.4. Rendgenska difrakcija (XDR)

Rendgenska difrakcijska analiza (XDR) metoda je pomoću koje istražujemo strukturu materije. Metoda služi za određivanje veličine jedinične ćelije kristalne rešetke odnosno veličinu strukturne jedinice kao i za određivanje valne duljine rendgenskih zraka u raznim rendgenskim cijevima.

Metoda se temelji na pojavi interferencije koja je svojstvena svjetlosnim zrakama pri čemu može doći do pozitivne i negativne interferencije. S obzirom na male valne duljine rendgenskih zraka, najčešće korištene optičke rešetke su kristalne rešetke koje čine atomi kristala. Kada rendgenske zrake padnu na ravninu atoma u kristalnoj rešetci dolazi do difrakcije odnosno rasipanja. Kako takvih ravnina atoma u kristalnoj rešetci ima mnogo, na svakoj ravnini dolazi do rasipanja. Kada rendgenske zrake padnu na kristal, atomi počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja te da bi došlo do pozitivne interferencije 2 zrake susjednih atomskih ravnina s razmakom  $d$  se moraju poklopiti, tj. vrh jednog vala se poklapa s vrhom dugog vala. Kako jedna zraka mora prijeći dulji puta, do pozitivne interferencije će doći ako je taj put jednak iznosu valne duljine zrake  $\lambda$  ili njenome višekratniku  $n\lambda$ . Teoriju difrakcije rendgenskih zraka definirali su William i Lawrence Bragg. Braggov kut je kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet, a pojačanje rendgenske zrake nastupa kada je:

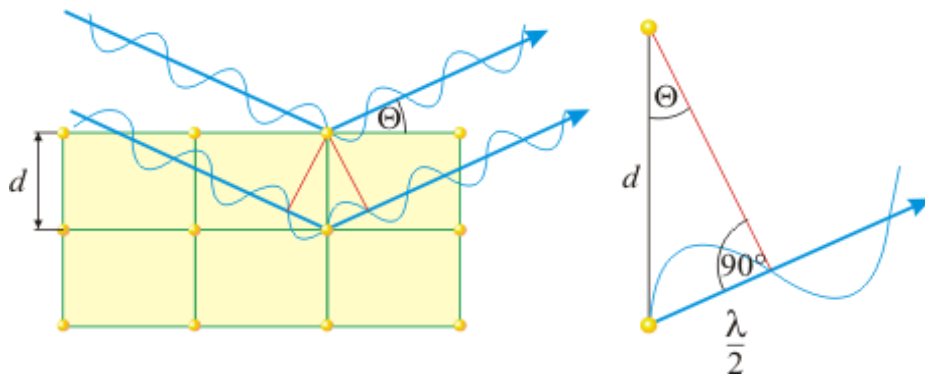
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

$n$  – cijeli broj,

$\lambda$  – valna duljina,

$d$  – razmak između ravnina atoma,

$\theta$  – Braggov kut



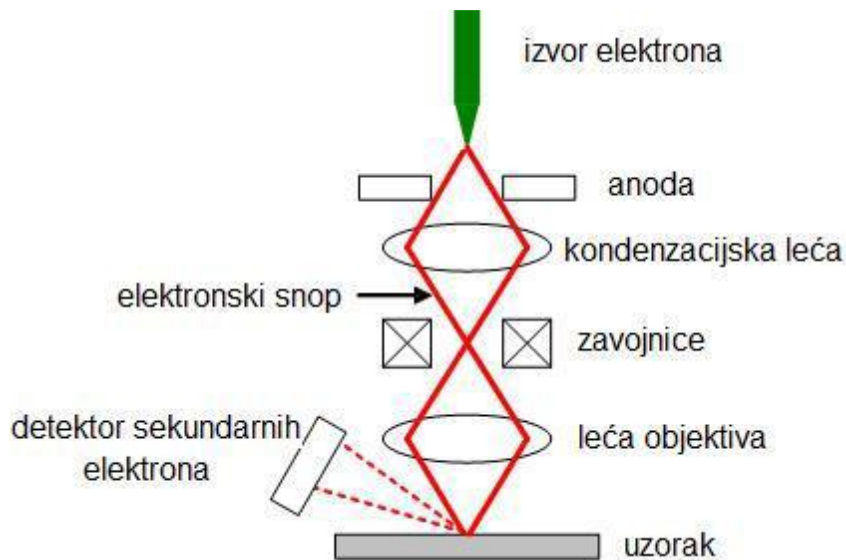
**Slika 2.13.** Prikaz difrakcije zraka odnosno Braggovog kuta<sup>1</sup>

Iz Bragove jednadžbe možemo odrediti razmak između ravnina atoma  $d$  u kristalnoj rešetki eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta i poznavanjem valne duljine  $\lambda$ , upotrijebljenih rendgenskih zraka. Isto tako iz Bragove jednadžbe možemo izračunati valnu duljinu  $\lambda$  ispitivanih rendgenskih zraka, ako su poznati  $d$  i  $\theta$ .

### 2.5.5 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) metoda je pogodna za istraživanje površine uzorka. Zbog malih valnih duljina elektronskih snopova pogodnija je od standardnih svjetlosnih mikroskopa te se postiže bolja rezolucija. Za te svrhe koristi se elektronski mikroskop. Razlikujemo transmisijski (TEM) mikroskop koji stvara sliku pomoću elektrona koji prolaze kroz uzorak i pretražni elektronski mikroskop (SEM) koji stvara sliku pomoću elektrona koji se odbijaju od površine uzorka.

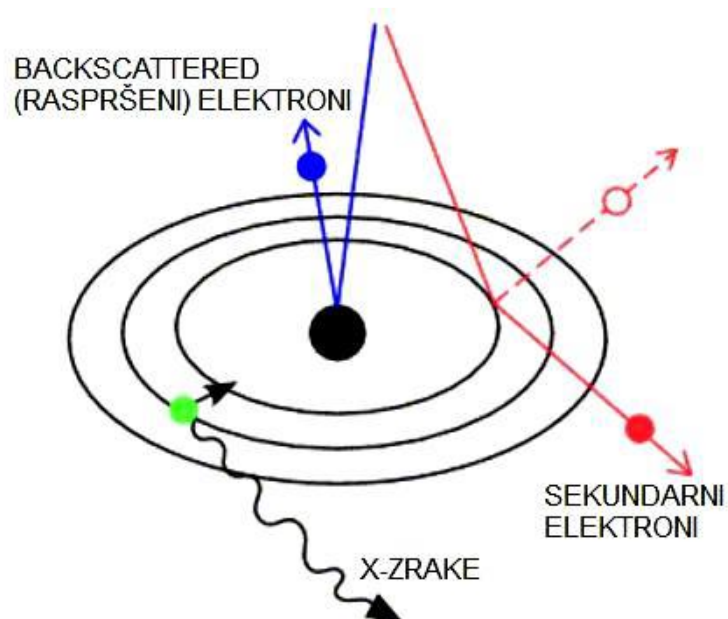
Osnovni dijelovi SEM-a su izvor elektrona, niz leća koje formiraju i fokusiraju snop elektrona, komora s uzorcima, detektori, sustav za postizanje i održavanje vakuuma u koloni kroz koju prolaze elektroni te u komori s uzorcima i elektronički dijelovi za upravljanje i prikaz slike na računalu.



**Slika 2.14.** Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a<sup>4</sup>

Princip rada temelji se na interakciji snopa elektrona iz mikroskopa i analiziranog uzorka. Dio upadajućih elektrona se reflektira sa s površine uzorka te se oni nazivaju povratno raspršeni (*backscattered*) elektroni, a čiji broj je funkcijska ovisnost atomskih masa elemenata u promatranome uzorku. Slika koja se dobije pomoću povratno raspršenih elektrona pokazuje elementne kontraste.

U interakciji sa snopom elektrona, uzorak emitira sekundarne elektrone koji su niske energije tako da samo oni nastali neposredno uz površinu mogu napustiti uzorak i dospjeti do detektora. Na taj način, pomoću detektiranih sekundarnih elektrona, postiže se izvrstan prikaz topografije površine uzorka. Usto, uzorak emitira i X-zrake pomoću kojih se može analizirati kemijski sastav uzorka<sup>4</sup>.



**Slika 2.15.** Vrste emitiranih signala pri interakciji elektronskog snopa i površine uzorka<sup>4</sup>

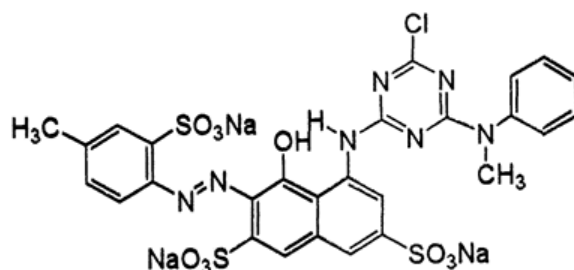
Uz elektronski mikroskop često se veže i energetska disperzivna spektroskopija (EDS). Prilikom interakcije snopa elektrona i uzorka dolazi do emitiranja karakterističnih rendgenskih zraka koje se mogu koristiti za određivanje kemijskog sastava uzorka ili jednog njegovog dijela.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

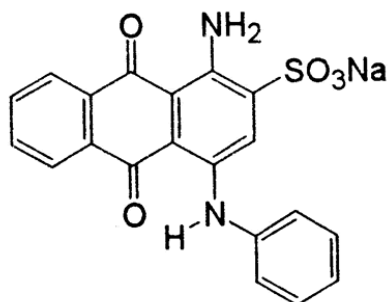
Za eksperimentalni dio rada korištene su sljedeće kemikalije:

- 3,4-etilendioksitiofen, EDOT, 99 %, Acros Organics
- Amonijev peroksodisulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Kemika
- Željezov (III) klorid,  $\text{FeCl}_3$ , 97%, Sigma-Aldrich
- Titanijev dioksid,  $\text{TiO}_2$ , Evonik Aeroxide P25
- Klorovodična kiselina,  $\text{HCl}$ , 37%, Carlo Erba Reagents
- Demineralizirana voda – pripremljena na Milipor Millipack, Direct Q-3 U
- Reactive red 45 (RR45), C.I.18209, Ciba Specialty Chemicals Inc, Molekulska masa: 802,10 g/mol, Molekulska formula:  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ClN}_7\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$



**Slika 3.1.** Strukturna formula RR45

- Acid Blue 25 (AB25), C.I. 62055, Ciba Specialty Chemicals Inc, Molekulska masa: 461,38 g/mol, Molekulska formula:  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$



**Slika 3.2.** Strukturna formula AB25

### 3.2. Sinteza PEDOT/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora

Sinteza fotokatalizatora provedla se kemijskom oksidacijom polimerizacijom 3,4 – etilendioksitiofen (EDOT) monomera uz dva različita oksidansa, amonijev peroksodisulfat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (APS) i željezov (III) klorid, FeCl<sub>3</sub>, te nanočesticama TiO<sub>2</sub>. Uzorak sintetiziran uz APS nazvan je PEDOT/Ti–1, a uz FeCl<sub>3</sub> PEDOT/Ti–2.

Kod sinteze PEDOT/Ti–1 fotokatalizatora omjer monomera (EDOT) i TiO<sub>2</sub> nanočestica iznosio je 0,3 (7,5 mmol EDOT - 25 mmol TiO<sub>2</sub>), a omjer monomera i oksidansa iznosio je 0,5 (7,5 mmol EDOT – 15 mmol oksidans). Nanočestice TiO<sub>2</sub> su dispergirane u otopini monomera u 0,45 L 1M HCl-a. Nakon 30 min miješanja pri 300 min<sup>-1</sup> u reaktor je kroz lijevak za dokapavanje dodan oksidans APS (3,42 g APS otopljeno u 0,05 L 1M HCl-a) čime je započela polimerizacija u trajanju od 24 h, na sobnoj temperaturi u inertnoj atmosferi dušika. Nakon 24 h dobivene se čestice tamnoplave boje, karakteristične za PEDOT. Čestice su odvojene centrifugiranjem, 3 puta ispirane destiliranom vodom, etanolom i još jedanput destiliranom vodom kako bi se uklonio suvišak oksidansa. Odvojeni talog je potom stavljen na sušenje 24 h na 60 °C. Dobiveni uzorak imenovan je PEDOT/Ti–1 (slika 3.3.)



**Slika 3.3.** Uzorak PEDOT/Ti-1

Na identičan način provedena je polimerizacija s FeCl<sub>3</sub> kao oksidansom. Dobiveni uzorak je također bio tamnoplave boje, ali ipak malo svjetliji u odnosu na uzorak s APS-om. Uzorak s FeCl<sub>3</sub> imenovan je PEDOT/Ti–2 (slika 3.4.). Pri istim uvjetima provedena je i sinteza čistih polimera bez dodatka nanočestica. Ti uzorci su analogno imenovani PEDOT-1 i PEDOT-2.



**Slika 3.4.** Uzorak PEDOT/Ti-2

### **3.3. Metode karakterizacije**

#### **3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FT-IR)**

Istraživanja su provedena na mjernom instrumentu *Perkin Elmer Spectrum One* (slika 3.5.). Koristila se ATR tehnika, područje mjerenja iznosilo je  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , a rezolucija  $4\text{ cm}^{-1}$ . Navedeni uzorci, snimljeni su u svom osnovnom praškastom obliku bez prethodne pripreme, u području valnih duljina od  $4000\text{ do }650\text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 3.5.** FTIR spektrofotometar Perkin Elmer Spectrum One



### 3.3.2 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Mjerenja su obavljena na mjernom instrumentu Tescan Vega 3 (slika 3.6.) pri naponu 10-20 kV. Uzorci za snimanje pripremljeni su tako da se na površinu nanio tanki sloj Au/Pd naparivanjem u plazmi.



**Slika 3.6.** Rendgenski difraktometar Shimadzu XRD-600

### 3.3.3. Rendgenska difrakcija (XRD)

Karakterizacija se provodila na mjernom instrumentu *Shimadzu XRD-600* (slika 3.7.), pri uvjetima mjerenja  $2\theta$  kutu 5 – 70 °, koraku od 0,02 ° i vremenu zadržavanja od 0,6 s/korak.



**Slika 3.7.** Rendgenski difraktometar Shimadzu XRD-600

### 3.3.4. Elektrovodljivost

Sintetiziranim uzorcima električna otpornost mjerena je na instrumentu *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter* (slika 3.8.).



**Slika 3.8.** 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 uređajem za određivanje debljine listova (slika 3.9.).



**Slika 3.9.** Uređaj 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):

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (\Omega \text{ cm}) \quad (3)$$

$R$  – električni otpor,  $\Omega$

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

$d$  – debljina listova,  $\text{cm}$

Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost,  $\kappa$ , prema izrazu (4):

$$\kappa = 1/\rho \quad (\text{S cm}^{-1}) \quad (4)$$

### 3.4. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih polimernih fotokatalizatora određivala se praćenjem razgradnje azo bojila Reactive Red 45 (RR45) i Acid Blue 25 (AB25) početne koncentracije 30 mg/L uz koncentraciju fotokatalizatora 1 g/L. U provedbi procesa koristio se šaržni reaktor volumena 0,1 L s magnetskim miješanjem u uvjetima sobne temperature. Postotak uklanjanja bojila pratio se UV/VIS spektrometrijom, a mineralizacija, odnosno razgradnja bojila mjerenjem ukupnog organskog ugljika (TOC). Kao izvor zračenja korištena je UV-A lampa Pen Ray UVP (254 nm). 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 uzoraka za analizu svakih 15 minuta. Prije svakog mjerenja uzorci su filtrirani pomoću filtera Chromafil XTRA RC (25 mm, 0.45  $\mu\text{m}$ ).

#### 3.4.1. UV/VIS spektrofotometrija

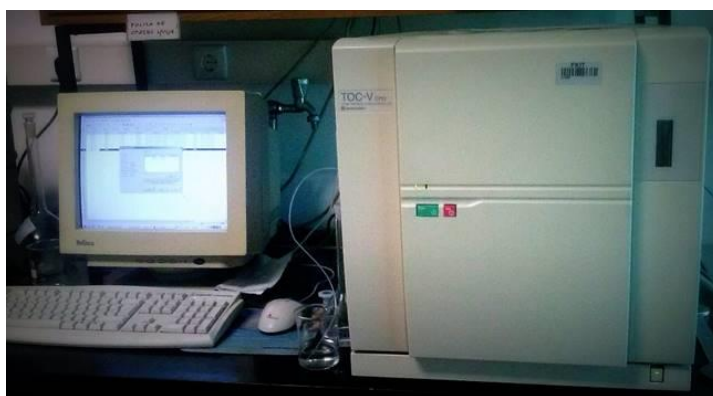
Mjerenje je provedeno na instrumentu *Lambda EZ 201, Perkin Elmer* (slika 3.10.) pri valnoj duljini 542 nm za bojilo Reactive Red 45 i 622 nm za bojilo Acid Blue 25.



**Slika 3.10.** UV/Vis spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201

### **3.4.2. Ukupni organski ugljik (TOC)**

Ukupni organski ugljik ili TOC analiza (engl. Total Organic Carbon) služi za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika u određenom uzorku (stupanj mineralizacije). Za mjerenje uzoraka korišten je *TOC-V<sub>CPN</sub>*, *Shimadzu* (slika 3.11.) kako bi se izmjerile koncentracije ugljika, tj. sadržaj vezanog ugljika u onečišćenoj vodi. Pri ovome mjerenju korištena je direktna metoda NPOC. Ovakvom metodom uklanja se anorganski ugljik (IC) iz uzorka. Potom se tekućem uzorku dodaje kiselina koja anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>). CO<sub>2</sub> se odvodi iz tekuće faze u struju sintetskog zraka čime se odvođe i organski visokohlapljivi spojevi. Preostali ugljik odvodi se u oksidacijsku kolonu (visokotemperaturni izgarajući reaktor) gdje se uzorak spaljuje nakon čega se određuje nastali ugljikov dioksid. Računalnim konverzijama koje se nalaze u instrumentu dobivaju se rezultati sadržaja ugljika koji se nalazi u uzorku<sup>10</sup>.



**Slika 3.11.** Analizator ukupnog organskog ugljika Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>

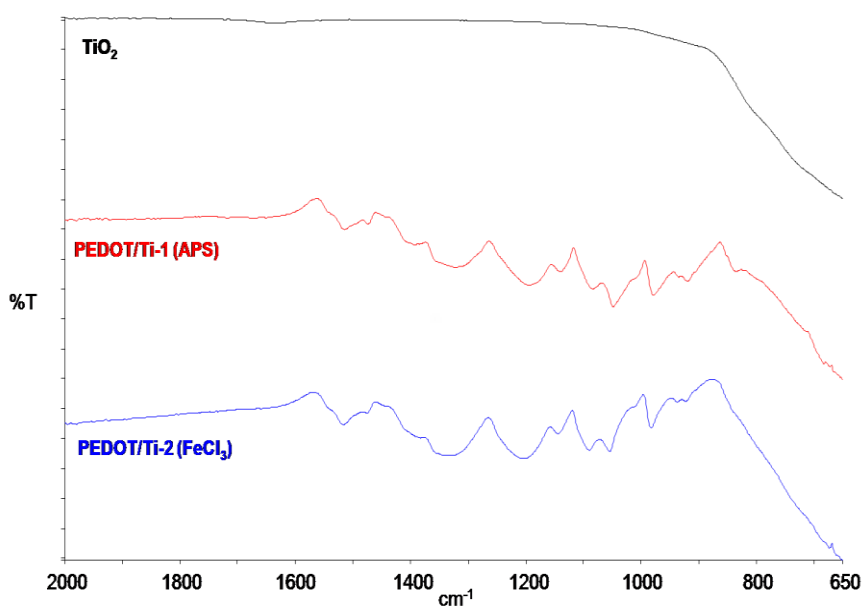
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Infracrvena spektroskopija

Na slici 4.1 prikazani su rezultati infracrvene spektroskopije (FT-IR) za korišteni komercijalni uzorak  $\text{TiO}_2$  te sintetizirane polimerne nanokompozitne fotokatalizatore PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da  $\text{TiO}_2$  u mjernom području nema vibracijskih vrpca što je i očekivano, budući da se Ti-O-Ti veza nalazi na oko  $550\text{ cm}^{-1}$  što je izvan mjernog područja instrumenta. Međutim, uočava se pad transmisije na rubu mjernog područja za što se može pretpostaviti da predstavlja Ti-O vibracijsku vrpcu, ali se ne vidi cijela jer je odsječena. Također je vidljiva vrlo slabo izražena vibracija na oko  $1600\text{ cm}^{-1}$  koja je odziv OH skupina vezanih na površini  $\text{TiO}_2$ .

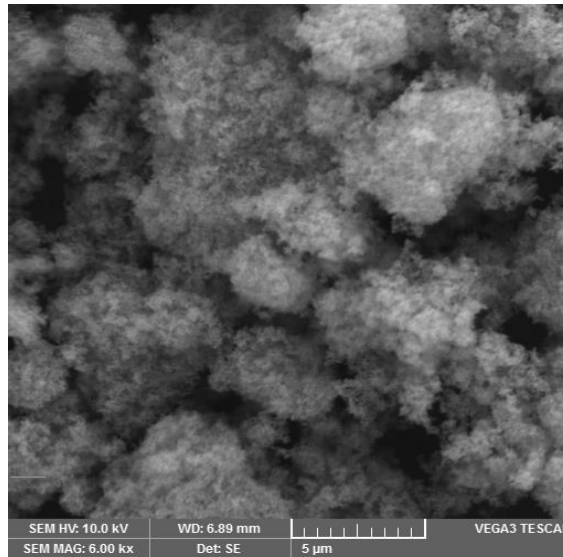
Sintetizirani nanokompoziti imaju vidljive karakteristične vibracije PEDOT polimera u području između  $1600$  i  $900\text{ cm}^{-1}$ , te pad transmisije ispod  $800\text{ cm}^{-1}$  kao i čisti  $\text{TiO}_2$  iz čega se može zaključiti da je proces polimerizacije bio uspješan te da sintetizirani uzorci zaista zadrže i PEDOT i  $\text{TiO}_2$ . Karakteristične vibracije polimera vidljive na  $1515$  i  $1340\text{ cm}^{-1}$  su odziv C-C i C=C veza, na  $1210$ ,  $1139$  i  $1088\text{ cm}^{-1}$  su vibracije C-O-C veze, dok je vibracija na  $980\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za C-S vezu u tiofenskom prstenu<sup>11</sup>.



**Slika 4.1.** FTIR spektrogrami komercijalnog  $\text{TiO}_2$  i sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora

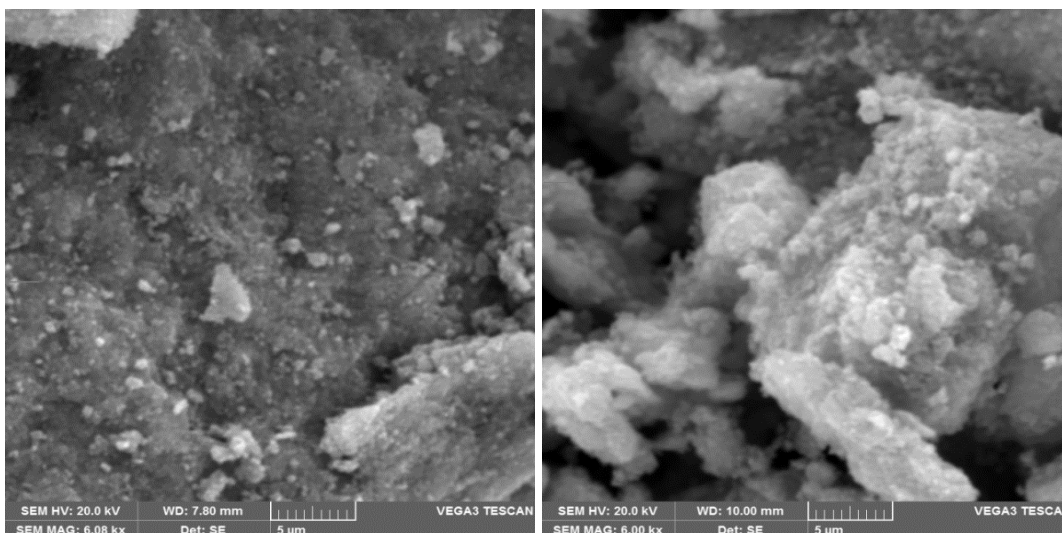
## 4.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražnom elektronskom mikroskopijom ispitala se morfološka struktura komercijalnog  $\text{TiO}_2$  te sintetiziranih polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2. Na slici 4.2. prikazana je snimka strukture  $\text{TiO}_2$  pri povećanju od 6000x gdje se vide vrlo sitne nanočestice  $\text{TiO}_2$  pahuljaste strukture.



**Slika 4.2.** SEM mikrograf komercijalnog  $\text{TiO}_2$  pri povećanju od 6000x

Na slici 4.3. prikazane su snimke uzoraka sintetiziranih polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2. Uočava se znatna razlika u odnosu na  $\text{TiO}_2$  jer došlo do vezanja polimernih molekula na njegovu površinu. Također je vidljiva razlika u strukturi ovisno o upotrijebljenom oksidansu. Kod oba uzorka je došlo do nastanka pretežno kristalne strukture međutim kod uzorka PEDOT/Ti-1, gdje je kao oksidans korišten APS, došlo je do nastanka nešto sitnijih čestica, dok je kod uzorka PEDOT/Ti-2, gdje je kao oksidans upotrijebljen  $\text{FeCl}_3$ , došlo do nastanka nešto više većih čestica.

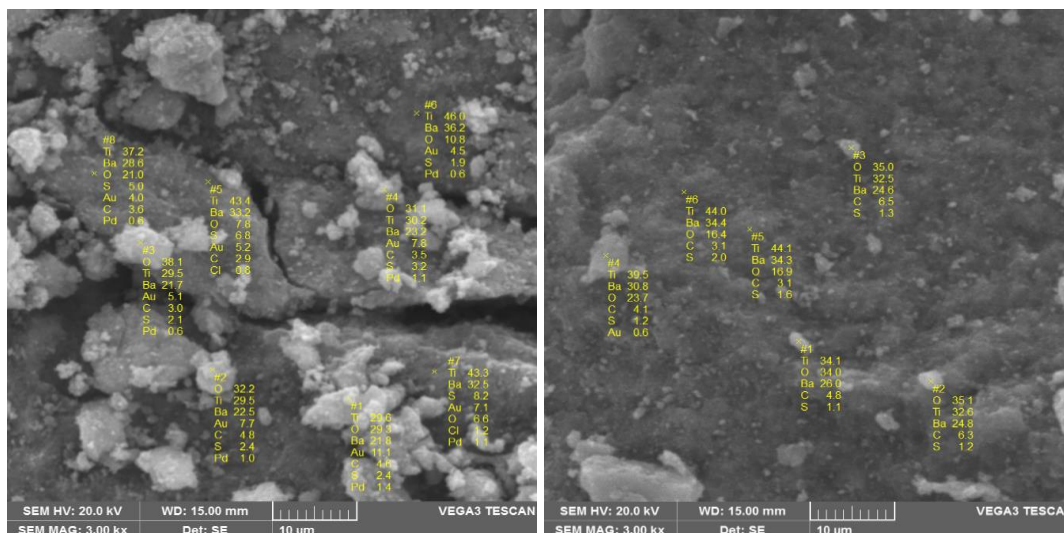


**Slika 4.3.** SEM mikrografi uzorka a) PEDOT/Ti-1 i b) PEDOT/Ti-2 pri povećanju 6000x

### ***SEM – EDX analiza***

Kako bi se utvrdio sastav sintetiziranih uzoraka dodatno je provedena energetska disperzivna spektroskopija (EDX) koja je prikazana na slici 4.4. Analiza je provedena u nasumično odabranim točkama a prosječni sastav, izražen u mas.%, dan je u tablici 4.1. Za uzorak PEDOT/Ti-1 određen je sastav u 8 točaka a prosječni sastav iznosi: Ti – 63,3%, O – 22,1% , C – 3,8% i S – 3,9% . Kod uzorka PEDOT/Ti-2 kemijski sastav određen je u šest odabranih točaka a analiza pokazuje sadržaj: Ti – 67,0%, O – 26,8%, C – 4,7% i S – 1,3%. Iz rezultata je vidljivo da veći dio sintetiziranih uzoraka predstavlja  $\text{TiO}_2$  a polimer se nalazi u manjoj količini. Analiza je pokazala prisutnost i Ba, međutim treba istaknuti da su spektralne linije  $K\alpha$  od Ti i  $L\alpha$  od Ba vrlo bliske (4,508 keV i 4,465 keV)<sup>12</sup> pa je iz tog razloga instrument pogrešno identificirao Ba umjesto Ti.





Slika 4.4 SEM mikrograf i EDX analiza uzorka a) PEDOT/Ti-1 i uzorka b) PEDOT/Ti-2

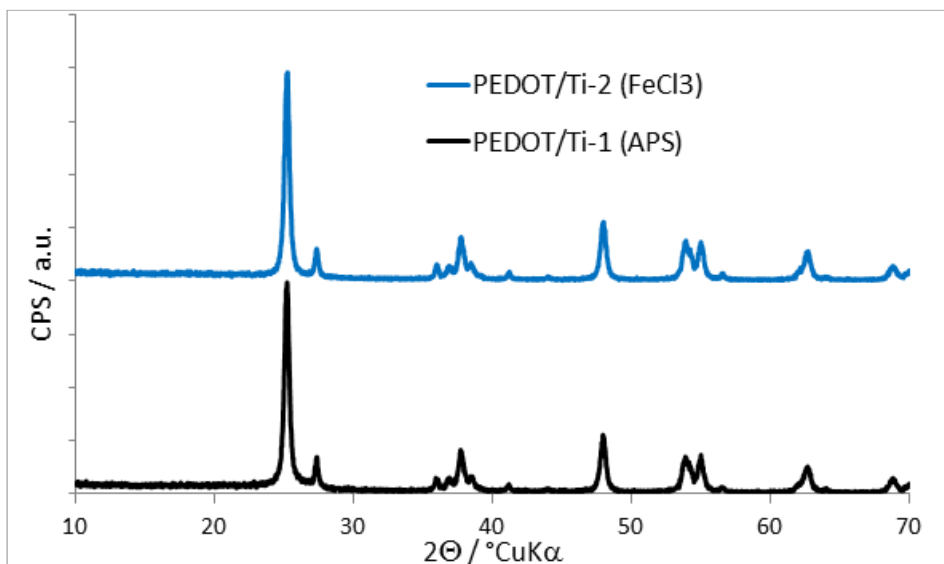
Tablica 4.1. Maseni sastav PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2

Mas %	PEDOT/Ti-1	PEDOT/Ti-2
<b>Ti</b>	63,3	67,0
<b>O</b>	22,1	26,8
<b>S</b>	3,9	1,3
<b>C</b>	3,8	4,7

### 4.3. Rendgenska difrakcija (XDR)

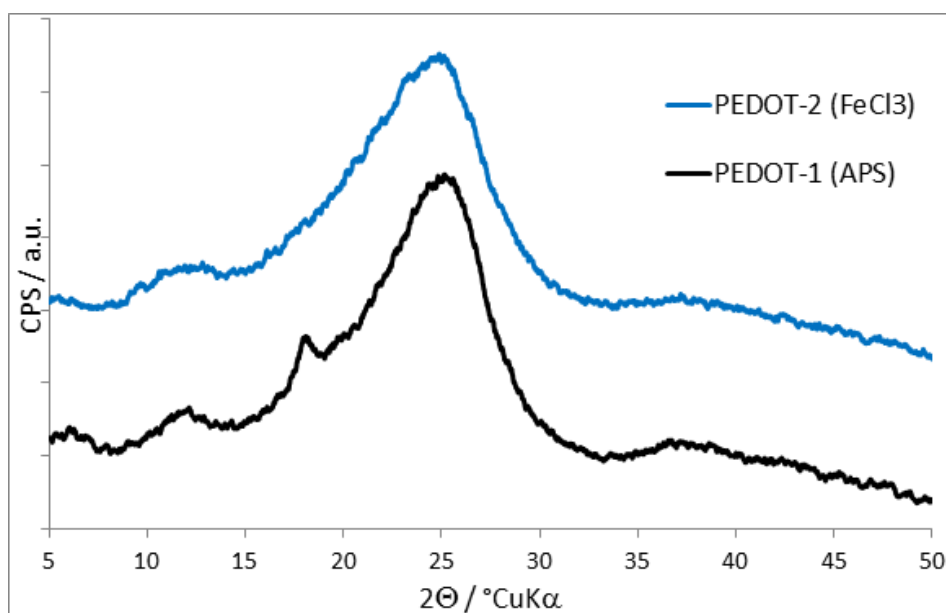
Uzorci sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2 podvrgnuti su XRD analizi, te su dobiveni rendgenogrami s istaknutim pikovima (slika 4.5.). Oba rendgenograma vrlo su slična, sastoje se od uskih difrakcijski linija što upućuje na prisutnost kristalnog materijala. Pikovi na rendgenogramu pripadaju TiO<sub>2</sub>, njegovim kristalnim strukturama anatasu i rutilu. TiO<sub>2</sub> ima jači signal od amornog PEDOT polimera pa nije bilo moguće odrediti utjecaj oksidansa APS-a i FeCl<sub>3</sub>-a na strukturu samog polimera.





**Slika 4.5.** XRD analiza PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2

Kako bi se odredio utjecaj oksidansa, APS-a i  $\text{FeCl}_3$ -a, napravljena je XRD analiza čistih polimera bez nanočestica. Iz rendgenograma čistih polimera (slika 4.6.) vidljiva je manja razlika u strukturi do koje dolazi tijekom procesa polimerizacije. Uzorak PEDOT-1 (sintetiziran uz oksidans APS) ima veliki široki pik na  $25^\circ$  koji je posljedica međulančanog planarnog slaganja prstena<sup>13</sup> i nekoliko manjih na  $18^\circ$ ,  $12^\circ$  i  $6^\circ$ . Uzorak PEDOT-2 (sintetiziran uz oksidans  $\text{FeCl}_3$ ) sadrži iste pikove kao i PEDOT-1, ali uz razliku što ne postoji pik na  $18^\circ$ . To ukazuje da se kod uzorka PEDOT-1 javlja dodatna kristalna struktura te zbog toga ima nešto kristalniju strukturu.



**Slika 4.6.** XRD analiza PEDOT-1 i PEDOT-2

## 4.4. Elektrovodljivost

U tablici 4.2 prikazane su izračunate srednje vrijednosti otpora, otpornosti i električne provodljivosti sintetiziranih uzoraka.

**Tablica 4.2** Izračunate srednje vrijednosti otpora, otpornosti i električne provodljivosti sintetiziranih uzoraka

	<b>Otpor,</b> <b><math>\Omega</math></b>	<b>Električna otpornost,</b> <b><math>\Omega</math> cm</b>	<b>Električna provodnost,</b> <b>S cm<sup>-1</sup></b>
PEDOT-Ti1	31,8	20,2	0,0496
PEDOT-Ti2	117,0	55,1	0,0181

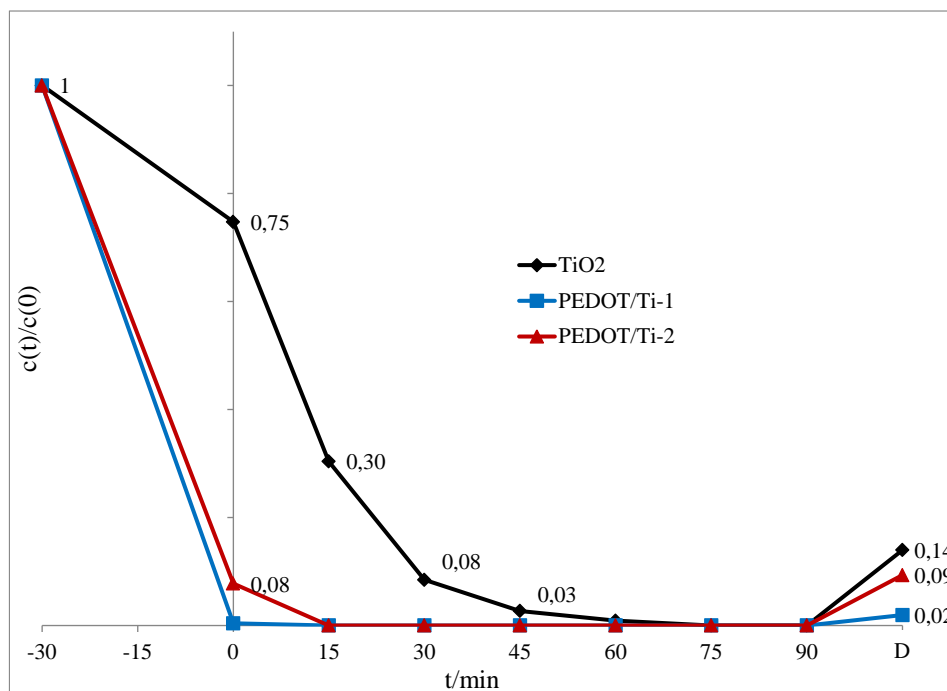
Iz rezultata je vidljivo da uzorak PEDOT/Ti-2, sintetiziran s FeCl<sub>3</sub> oksidansom ima znatno veću otpornost i gotovo 2,5 puta manju provodnost u odnosu na uzorak sintetiziran s APS oksidansom. Takva razlika dolazi od blago različite strukture nastalog polimera koja je bila vidljiva i na XRD analizi. Nešto kristalnija i pravilnija struktura nastala uz APS oksidans uzrokuje povećanje planarne udaljenosti konjugiranih aromatskih prstena u strukturi polimera<sup>14</sup>.

## 4.5. Fotokatalitička aktivnost

### 4.5.1. UV/VIS spektroskopija

Rezultati UV/Vis spektroskopije prikazani su na slikama 4.7. za bojilo RR45 i 4.8. za bojilo AB2519, a iskazani su kao omjer koncentracije bojila u trenutku uzimanja uzorka i početne koncentracije bojila. pH otopine nije podešavan već se tijekom mjerenja pH kretao oko 5 za bojilo RR45 i oko 6 za AB25 budući su sama bojila lagano kisela. 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-TiO<sub>2</sub> proizvođača Evonik pod nazivom Aeroxide P25. Za TiO<sub>2</sub> je vidljivo da ima najmanju apsorpciju jer nakon 30 min adsorpcije koncentracija RR45 je iznosila 75 % početne. U slučaju kompozitnih fotokatalizatora adsorpcija je značajna jer je koncentracija bojila u vodi iznosila svega 8%

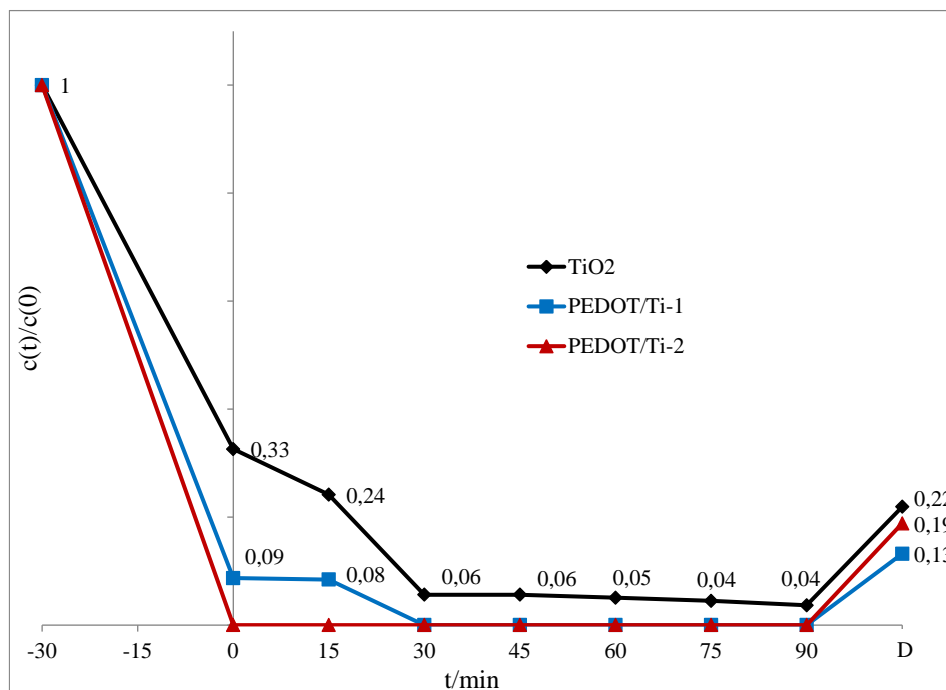
početne u slučaju PEDOT/Ti-2 uzorka dok je PEDOT/Ti-1 uklonio kompletno obojenje već i prije početka fotokatalize. Koncentracija RR45 padne na nulu nakon 45 do 60 min kada se koristio TiO<sub>2</sub>, a nakon 15 min uz kompozitni fotokatalizator PEDOT/Ti-2.



**Slika 4.7.** Uklanjanje bojila RR45 komercijalnim TiO<sub>2</sub> i kompozitnim uzorcima PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2

Nakon 90 min fotokatalize provedena je desorpcija na pH10 kako bi se adsorbirano i nerazgrađeno bojilo odvojilo od površine fotokatalizatora i utvrdilo koliko je stvarno razgrađeno. Vidljivo je da se kod uzorka PEDOT/Ti-1 koji ima veliku moć adsorpcije najveći dio adsorbiranog bojila uistinu i razgradio jer je koncentracija bojila iznosila svega 2 % početne, tj. čak 98 % se razgradio. Uzorak PEDOT/Ti-2 je razgradio 91 % bojila dok je najmanji postotak razgradnje vidljiv kod komercijalnog TiO<sub>2</sub> koji je razgradio 86 %.

Na slici 4.8. su prikazani rezultati za bojilo AB25 gdje se vidi da je i komercijalni TiO<sub>2</sub> značajan efekt adsorpcije pa se tako 67 % bojila uklonilo već i prije početka fotokatalize. I u ovom slučaju kompozitni fotokatalizatori znatno adsorbiraju pa je tako uzorak PEDOT/Ti-1 uklonio 91 % bojila, dok je PEDOT/Ti-2 uklonio kompletno obojenje. Tijekom fotokatalize koncentracija bojila uz TiO<sub>2</sub> pada do 30 min, međutim do kraja nema daljnje promjene te je nakon 90 min TiO<sub>2</sub> uklonio 96 % bojila. Oba kompozitna fotokatalizatora u potpunosti uklone bojilo, PEDOT/Ti-1 koji je sintetiziran uz FeCl<sub>3</sub> oksidans nakon 30 minuta, a PEDOT/Ti-2 koji je sintetiziran uz APS je uklonio bojilo već adsorpcijom.

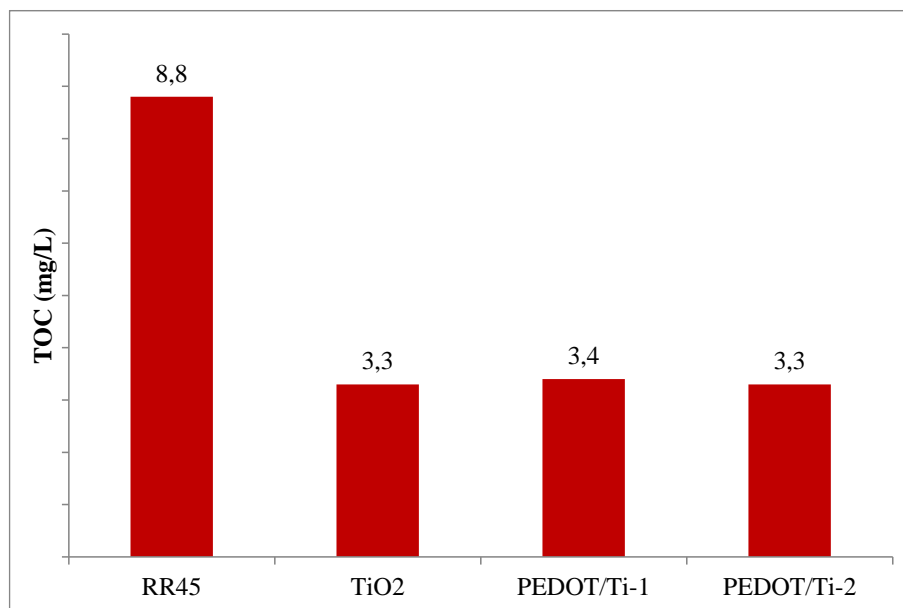


**Slika 4.8.** Uklanjanje bojila AB25 komercijalnim TiO<sub>2</sub> i kompozitnim uzorcima PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2

Poslije fotokatalize također je provedena desorpcija iz koje je bilo vidljivo da je uzorak PEDOT/Ti-1 razgradio 87 % bojila AB25, uzorak PEDOT/Ti-2 81 % dok je komercijalni fotokatalizator razgradio 78 % bojila.

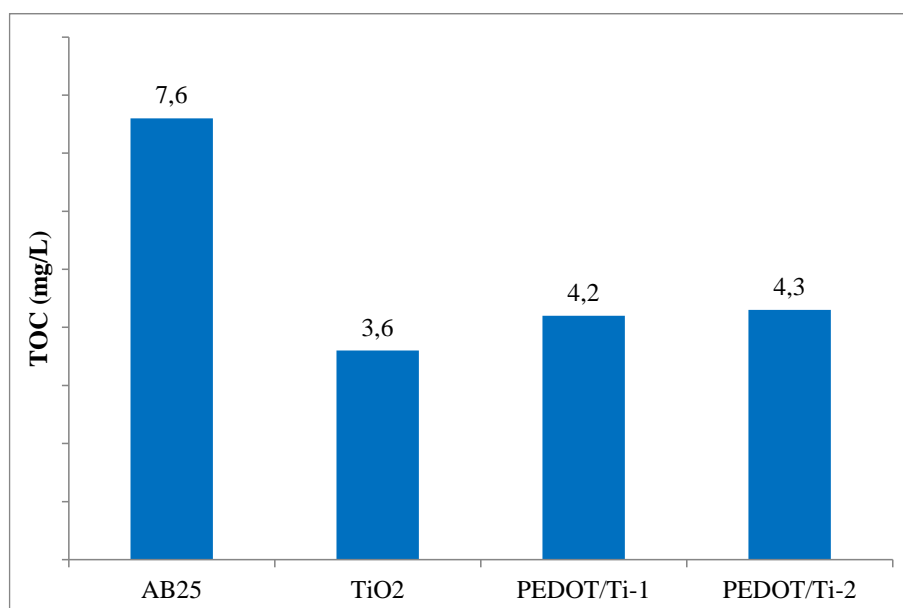
#### 4.5.2. Ukupni organski ugljik

Iako se tijekom razgradnje bojila postupno gubi obojenje otopine i dalje zaostaju kompleksni razgradni produkti. Uglavnom je riječ o alifatskim i aromatskim produktima, koji i dalje predstavljaju organsko opterećenje koje može biti i toksičnije od same molekule bojila RR45 ili AB25. Potpunom razgradnjom bojila nastaju CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O te se tada govori o njihovoj potpunoj mineralizaciji. Kako bi se odredio postotak mineralizacije određena je koncentracija ukupnog organskog ugljika (TOC) na kraju svakog eksperimenta. Na slici 4.9. su prikazani rezultati za bojilo RR45 i vidljivo je da je uz komercijalni TiO<sub>2</sub> fotokatalizator TOC iznosio 3,3 mg/L dok je početna vrijednost za korištenu koncentraciju bojila RR45 iznosila 8,8 mg/L što znači da je uklonjeno 62 % organskog ugljika. Sintetizirani kompozitni fotokatalizatori su pokazali jednaku efikasnost pa je tako TOC iznosio 3,4 mg/L za uzorak PEDOT/Ti-1, odnosno 3,3 mg/L za uzorak PEDOT/Ti-2.



**Slika 4.9.** Ukupni organski ugljik nakon fotokatalize za bojilo RR45

Na slici 4.10. su prikazani TOC rezultati za bojilo AB25. Uz TiO<sub>2</sub> fotokatalizator TOC je iznosio 3,6 mg/L dok je početna vrijednost za koncentraciju bojila AB25 od 30 mg/L iznosila 7,6 mg/L što znači da se uklonilo 53 % organskog ugljika. Kompozitni fotokatalizatori su u ovom slučaju bili nešto manje efikasni pa je tako za uzorak PEDOT/Ti-1 TOC iznosio 4,2 mg/L (smanjenje za 45 %), a za uzorak PEDOT/Ti-2 iznosio je 4,3 mg/L (smanjenje za 43 %).



**Slika 4.10.** Ukupni organski ugljik nakon fotokatalize za bojilo AB25

## 5. ZAKLJUČCI

Iz rezultata karakterizacije sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora; PEDOT/Ti-1 uz APS oksidans i PEDOT-Ti2 uz  $\text{FeCl}_3$  oksidans, utvrđen je sastav i određena su svojstva kompozita koja su potvrđena određivanjem fotokatalitičke aktivnosti tijekom procesa razgradnje (uklanjanja) bojila pod UVA zračenjem i doneseni su sljedeći zaključci.

- FTIR spektroskopijom potvrđena je uspješna sinteza polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora PEDOT/ $\text{TiO}_2$ .
- SEM analizom uočena je kristalna struktura sintetiziranih fotokatalizatora, pri čemu su uz APS oksidans nastale sitnije čestice u odnosu na kompozit sintetiziran uz,  $\text{FeCl}_3$  oksidans.
- EDX analiza pokazala je kako sintetizirani uzorci sadrže većinski  $\text{TiO}_2$  dok se polimer nalazi u manjoj količini, a sastavi PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2 uzoraka sadrže slične masene udjele sastavnih komponenata (npr. Ti = 63, odnosno 67%).
- XDR analiza ukazuje na kristalniju strukturu sintetiziranih fotokatalizatora, gotov identični spektri.
- Električna provodnost PEDOT/Ti-1 sintetiziranog s APS-om je višestruko veća, a pojavljuje se kao rezultat kristalnije strukture PEDOT/Ti-1 u odnosu na PEDOT/Ti-2.
- Rezultati uklanjanja bojila RR45 pokazali su da uzorak PEDOT/Ti-1 ima veliku moć adsorpcije pri čemu se najveći dio adsorbiranog bojila i razgradi.
- U slučaju bojila AB25 uzorak PEDOT/Ti-1 je pokazao najveću razgradnju od svih ispitivanih uzoraka, ali je razgradnja manja nego u odnosu na RR45.
- TOC rezultati pokazali su da sintetizirani kompozitni katalizatori pokazuju jednaku efikasnost razgradnje kao i komercijalni  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator za RR45 te nešto manju u slučaju AB25 bojila.

## 6. LITERATURA

1. 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.
2. S. Jurčić Vrđuka, *Priprema i karakterizacija polipirol/TiO<sub>2</sub> nanokompozota za katalizu*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
3. 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.
4. A. Vugrinčić, L. Levačić, *Nanostrukturirani sol-gel TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> filmovi: priprema, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika*, Rad za Rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.
5. I. Hlupić, *Priprema miješanih oksida ZrO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> sol-gel postupkom*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
6. <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/conducting-polymer-nanotubes-electrochemical-synthesis-and-applications-nanotechnology> (pristup 19.7.2016.)
7. A. K. Bakhshi, G. Bhalla, *Electrically conducting polymers. Materials of the twentyfirst 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, 2007.
9. A. Gredelj, *Organska sintetska bojila u odabranim proizvodima za osobnu higijenu-negativan utjecaj na zdravlje i okoliš*, Rad za Rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2013.
10. [www.pbf.unizg.hr/content/download/18812/75260/.../1/.../TOC+ANALIZATOR.pdf](http://www.pbf.unizg.hr/content/download/18812/75260/.../1/.../TOC+ANALIZATOR.pdf) (pristupljeno 5.9.2016.)
11. 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*, Synthetic Metals, **162** (2012), 1451-1458.

12. <https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf> (pristup 19.07.2016.)
13. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, R. Feidenhans, *Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, *Synthetic Metals*, **101** (1999), 561–564.
14. M. R. Nabid, S. J. Tabatabaei Rezaei, S. Z. Hosseini, *Novel template-free route to synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with fiber and sphere-like morphologies*, *Materials Letters*, **84** (2012), 128–131.
15. B. Norden, E. Krutmeijer, *Advanced Information: The Nobel Prize in Chemistry: Conductive polymers*, The Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, 2000.
16. E. Song, J-W. Choi, *Conductive polyaniline nanowires and its applications in chemiresistive sensing*, *Nanomaterials*, **3** (2013), 498-523.
17. Y. Khairy, A. E. Fatah, *Conducting polymers*, Power point presentation, 2009.
18. S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysius, *New insight int mechanism of visible light photocatalysis*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5** (2014), 2543-2554.
19. V. Parmon, A. V. Emeline, N. Serpone, *Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis*, *International Journal of photoenergy*, **4** (2002), 91-131.
20. A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, *Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications*, *Catalysts*, **3** (2013), 189-218.
21. R. V. Prihod'ko, N. M. Soboleva, *Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment*, *Journal of Chemistry*, **2013** (2013), 1-8
22. D. I. Kondarides, *Photocatalysis u: Catalysis*, Ur: G. Centi, EOLSS Publishers, Oxford, 2009.
23. L. Dai, *Intelligent macromolecules for smart devices*, Springer-Verlag, London 2004.
24. Z. Mandić, *Znanstveni projekt: Temeljna i primijenjena istraživanja vodljivih polimera*, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, **31** (2010), 39-41.



## 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

*Ime i prezime: Roko Perković*

*Datum i mjesto rođenja: 6. 8. 1992., Zadar*

*Adresa: Marka Marulića 43., Pag*

*e-mail: rperkovic@fkit.hr*

### Obrazovanje:

- 2016. - *Stručna praksa, Solana Pag*
  
- 2011.- *Preddiplomski studij: Kemijsko inženjerstvo  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Sveučilište u Zagrebu*
  
- 2007.-2011. *Gimnazija Franje Petrića, Zadar  
Smjer; matematičko-informatički*