

# Razvoj polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora za pročišćavanje otpadnih voda

---

Gilja, Vanja

Doctoral thesis / Disertacija

2019

*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:149:405989>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-03**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Vanja Gilja

**RAZVOJ POLIMERNIH NANOKOMPOZITNIH  
FOTOKATALIZATORA ZA PROČIŠĆAVANJE  
OTPADNIH VODA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Vanja Gilja

**DEVELOPMENT OF POLYMER  
NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYSTS FOR  
WASTEWATER TREATMENT**

DOCTORAL DISSERTATION

Zagreb, 2019.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Vanja Gilja

**RAZVOJ POLIMERNIH NANOKOMPOZITNIH  
FOTOKATALIZATORA ZA PROČIŠĆAVANJE  
OTPADNIH VODA**

DOKTORSKI RAD

Mentorica:  
prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Vanja Gilja

**DEVELOPMENT OF POLYMER  
NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYSTS FOR  
WASTEWATER TREATMENT**

DOCTORAL DISSERTATION

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

Zagreb, 2019.

Bibliografski podaci:

UDK: 628.34:544.52:620.3(043.3)

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Znanstvena grana: kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

Mentor: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Broj stranica: 145

Broj slika: 58

Broj tablica: 19

Broj literaturnih referenci: 160

Datum obrane: 10. Travnja 2019.

Sastav povjerenstva za obranu doktorskog rada:

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Prof. dr. sc. Marin Matošić, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4, 10 000 Zagreb;

Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb;

Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1, 51 000 Rijeka;

Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 31, 21 000 Split i

Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24, 31 000 Osijek.

Tema rada odobrena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 29. veljače 2016. te je potvrđena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 20. travnja 2016.

---

Doktorski rada izrađen je u sklopu znanstveno istraživačkog projekta DePoNPhoto (HRZZ-IP-2013-11-5092) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.



*Srdačno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murgić na svestranoj pomoći te na svim stručnim savjetima dobivenim tijekom izrade i pisanja ovog rada.*

*Veliko hvala doc. dr. sc. Ljerki Kratožil Krehula na lijepoj suradnji, podršci i dragocjenim savjetima tijekom izvedbe dijela istraživanja vezanog za polipirol i njegove nanokompozite.*

*Zahvaljujem kolegama s Instituta Ruđer Bošković dr. sc. Marku Žicu na stručnim savjetima tijekom izvedbe dijela istraživanja vezanog za polianilin i njegove nanokompozite te dr. sc. Stjepku Krehula na izvedbi XRD i UV/Vis mjerenja te vrlo ugodnoj suradnji.*

*Također, zahvaljujem kolegama i svim članovima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na ugodnoj radnoj atmosferi i druženju.*

*Od srca hvala roditeljima i braći koji su vjerovali u mene.*

*Dragom Gordonu...*

---



## SAŽETAK

U radu je provedeno istraživanje u svrhu razvoja novih polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora s proširenim djelovanjem i u vidljivom dijelu Sunčevog svjetla za fotokatalitičko pročišćavanje otpadnih voda. *In-situ* sintezom pripremljeni su nanokompoziti na bazi titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) i cinkova oksida ( $\text{ZnO}$ ) s vodljivim polimerima polipirrolom (PPy) i polianilinom (PANI). S ciljem lakšeg uklanjanja fotokatalizatora nakon procesa fotokatalize, istražen je lebdeći pepeo koji nastaje spaljivanjem ugljena i otpadnog materijala. Lebdeći pepeo zbog svojeg sastava i strukture može se koristiti kao nosač katalizatora te je modificiran pomoću klorovodične kiseline da bi mu se povećala specifična površina i veličina pora čestica.

Ispitivanje uvjeta sol-gel sinteze te utjecaj temperature kalciniranja  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora provedeno je pripremom uzoraka TiCh, TiV i TiB. Navedeni uzorci karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) te UV/Vis spektroskopijom, a fotokatalitička aktivnost ispitana je razgradnjom Reactive Red 45 (RR45) i Acid Blue 25 (AB25) bojila. Ispitani uvjeti sol-gel sinteze titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) omogućili su *in-situ* sintezu kompozitnog fotokatalizatora FA/ $\text{TiO}_2$  na lebdećem pepelu kao nosaču. Pripremljeni FA/ $\text{TiO}_2$  fotokatalizatori karakterizirani su pomoću FTIR, XRD, SEM te plinskom adsorpcijsko-desorpcijskom analizom (BET), a ocjena fotokatalitičke aktivnosti ispitana je razgradnjom organskog bojila RR45.

S ciljem proširivanja aktivnosti fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  i u vidljivi dio Sunčevog zračenja, provedena su ispitivanja uvjeta kemijske oksidacijske polimerizacije vodljivih polimera polipirola (PPy) i polianilina (PANI). U istraživanju su ispitani uvjeti sinteze: omjer/koncentracija monomera vodljivog polimera i oksidansa, omjer/koncentracija monomera i fotokatalizatora ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), pH uvjeti te duljina trajanja sinteze. *In-situ* sintezom pripremljeni su nanokompozitni fotokatalizatori PPy/ $\text{TiO}_2$ , PPy/ $\text{ZnO}$ , PANI/ $\text{TiO}_2$  te PANI/ $\text{ZnO}$ . Kemijski sastav i struktura pripremljenih uzoraka karakterizirani su FTIR i UV/Vis spektroskopijom dok je rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđena kristalna struktura, veličina kristalita te njihov kemijski sastav. Nadmolekulska struktura pripremljenih nanokompozitnih fotokatalizatora analizirana je skenirajućom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom (SEM, TEM). Toplinska postojanost materijala kao i udio vodljivih polimera u nanokompozitnim fotokatalizatorima određeni su termogravimetrijskom analizom (TGA).

---

Veličina i raspodjela veličine čestica materijala određena je plinskom adsorpcijsko-desorpcijskom analizom (BET). Električna provodnost fotokatalizatora određena je sondom s četiri točke.

Fotokatalitička aktivnost nanokompozitnih fotokatalizatora ocijenjena je fotokatalizom pri UVA i simuliranom Sunčevom zračenju razgradnjom azo bojila RR45 i AB25. Fotokatalitički proces praćen je smanjenjem koncentracije bojila na UV/Vis spektrofotometru te je određena kinetika brzine razgradnje. Proces razgradnje bojila (RR45 i AB25) praćen je određivanjem stupnja njihove mineralizacije pomoću analize ukupnog organskog ugljika (TOC). Prevedeno je i ispitivanje mogućnosti upotrebe fotokatalizatora u više uzastopnih ciklusa pri čemu nije provedena prethodna termička ili kemijska obrada fotokatalizatora. Također, optimirani su uvjeti fotokatalitičkog procesa modifikacijom parametara: koncentracija bojila i fotokatalizatora, pH otopine bojila, duljina trajanja fotokatalitičkog procesa. Analizom rezultata utvrđeni su uvjeti sinteza kojima su dobiveni novi nanokompozitni fotokatalizatori na bazi vodljivih polimera aktivni u vidljivom dijelu Sunčevog zračenja s odličnom fotokatalitičkom efikasnošću razgradnje organskih onečišćenja u otpadnim vodama.

Ključne riječi: Acid Blue 25, cinkov oksid, fotokataliza, otpadne vode, polianilin, polimerni nanokompoziti, olipirol, Reactive Red 45, titanijev dioksid, vodljivi polimeri.

---

## **EXTENDED SUMMARY**

Organic synthetic dyes used in textile and food industries are major sources of the environmental contaminations due to high toxicity to aquatic species and negative impact on human health. Organic dyes can be converted to their intermediate products, such as aromatic amines, that can be toxic or carcinogenic compounds. Most organic dyes are considered to be basically non-degradable and common degradation processes, such as active sludge, physical and chemical treatment, are unable to completely remove dyes from wastewaters. Alternative methods for wastewater treatment have been developed, including advanced oxidation processes (AOPs), with heterogeneous photocatalytic oxidation process as the most promising technique.

The aim of the study was to develop novel polymer nanocomposite photocatalysts with extended activity towards the visible light region to enhance the technology for wastewater treatment. Novel polymer nanocomposite photocatalysts were tested by the photocatalytic degradation of organic dyes Reactive Red 45 (RR45) and Acid Blue 25 (AB25) chosen as target pollutants. For this purpose the synthesis routes for conducting polymers, polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy), were studied in order to obtain the appropriate structures that can activate the photocatalysts titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and zinc oxide (ZnO) under the Sun light.

Fine TiO<sub>2</sub> photocatalyst, commonly in nanosize, is subjected to agglomeration that reduces its surface and reflects to its catalytic efficiency. There is also a problem concerning the separation and recovery of the photocatalyst at the end of the wastewater treatment. Fly ash is a waste material formed during the combustion process (coal, solid waste) that needs to be collected and recycled. As the fly ash is an aluminosilicate this makes it suitable material for use as a supporter of the catalyst. The waste fly ash (FA) material was subjected to chemical treatment with HCl at elevated temperature for a different time to modify its porosity. Modified FA particles with highest surface area and pore volume were further used as a support for TiO<sub>2</sub> catalyst during FA/TiO<sub>2</sub> nanocomposite preparation. The nanocomposite photocatalysts were obtained by in-situ sol-gel synthesis of titanium dioxide in the presence of FA particles. To perform accurate characterization of modified FA and FA/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalysts, gas adsorption-desorption analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV/Vis and infrared spectroscopy (FTIR) were used. Photocatalysis has been carried out up to five cycles with the same catalysts to investigate their stability and the possible reuse. To achieve a specific morphology and high surface it is

---

important to control the crystallinity, porosity and composition of the TiO<sub>2</sub> catalyst. Therefore the physical/chemical properties of a catalyst may be quite different, depending on their phase structure and particle size. TiO<sub>2</sub> catalyst has been prepared by different synthesis conditions including the starting chemicals, reaction duration and temperature as well as the duration of calcination. TiO<sub>2</sub> catalysts were synthesized by three different methods and TiV, TiCh, TiB samples were prepared by sol-gel synthesis. TiO<sub>2</sub> photocatalysts were characterized by FTIR, XRD, SEM and UV/Vis spectroscopy. Photocatalytic validation has been made by determining the degree of RR45 and AB25 removal. The results show that the photocatalytic efficiency depends on the crystal structure of TiO<sub>2</sub>. Furthermore, nanocomposites of TiO<sub>2</sub> with conducting polymer PPy were prepared by chemical oxidation polymerization. Such composites possess enhanced photocatalytic activity under visible light in comparison with pure TiO<sub>2</sub> photocatalyst. It is very important to optimize the synthesis conditions in order to obtain PPy/TiO<sub>2</sub> composites with the optimal thickness of conductive polymer layer on TiO<sub>2</sub> and minimal possible aggregation of particles. ZnO, as one of the best photocatalysts in terms of the efficiency, shows high photocatalytic potential under ultraviolet (UV) radiation. There are many efforts to modify ZnO and obtain a new photocatalysts, which absorb whole or the most of the sun's irradiation, not just the ultraviolet part. The synthesis of the composite polypyrrole/zinc oxide (PPy/ZnO) has been carried out by polymerization of pyrrole monomer in the presence of ZnO, with various duration of polymerization reaction (45, 60 and 75 minutes). Also, the polyaniline/TiO<sub>2</sub> (PANI/TiO<sub>2</sub>) composite photocatalysts were prepared by the in-situ chemical oxidation of aniline (An) in the presence of TiO<sub>2</sub> particles. For this purpose, photocatalysts with different amounts of PANI polymer were prepared and analysed. The 15PANI/TiO<sub>2</sub> sample presented the highest photocatalytic efficiency under ultraviolet A (UVA) irradiation, in comparison to pure TiO<sub>2</sub> by the formation of uniformly dispersed PANI on the TiO<sub>2</sub> particles, which is responsible for the synergistic PANI-TiO<sub>2</sub> effect.

The main barriers for extensive ZnO applicability are the narrow light-absorption range, the charge-carrier recombination and the photoinduced corrosion–dissolution at extreme pH conditions. Therefore, polyaniline/zinc oxide (PANI/ZnO) composites were prepared from neutral media by in-situ chemical oxidation of aniline (ANI) in the presence of different amounts of diethylene glycol (DEG). The advantages of preparing PANI/ZnO composite photocatalysts in neutral media with diethylene glycol (DEG) additions are: (i) improved aniline solubility in neutral aqueous solution and more stable dispersion, (ii) the ability to avoid dissolution of ZnO during in-situ synthesis, (iii) the ability to enable

---

photocatalysis under solar irradiation due to a diminished bandgap, and (iv) the ability to prevent corrosion-dissolution of ZnO during photocatalysis.

Characterization of all prepared composite photocatalysts was done by FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), measurements of electric conductivity, UV-Vis spectroscopy and by specific surface area (SBET) measurements. The photocatalytic activity of photocatalyst composites was examined in the process of degradation of RR45 and AB25 dyes under UVA and simulated solar irradiation which was monitored by UV-Vis spectroscopy. The mineralization of RR45 and AB25 by photocatalysis was determined as a removal of total organic carbon (TOC).

Keywords: Acid Blue 25, conducting polymers, photocatalysis, polyaniline, polymer nanocomposite, polypyrrole, Reactive Red 45, TiO<sub>2</sub>, wastewater, ZnO.

---

## SADRŽAJ

1	UVOD .....	1
2	OPĆI DIO.....	3
	2.1 POLIMERNI MATERIJALI .....	3
	2.1.1 Polimerni kompoziti .....	3
	2.2 VODLJIVI POLIMERI .....	5
	2.2.1 Električna provodnost.....	6
	2.2.2 Sinteza polipirola .....	7
	2.2.3 Sinteza polianilina .....	8
	2.3 FOTOKATALIZATORI.....	12
	2.3.1 Titanijev dioksid .....	14
	2.3.2 Cinkov oksid.....	15
	2.4 FOTOKATLIZA.....	16
	2.4.1 Mehanizam djelovanja fotokatalizatora.....	17
	2.5 BOJILA.....	20
	2.6 LEBDEĆI PEPEO .....	21
	2.7 KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA .....	23
	2.7.1 FTIR spektroskopija .....	23
	2.7.2 UV/Vis spektroskopija .....	24
	2.7.3 Rendgenska difrakcija analiza .....	26
	2.7.4 Termogravimetrijska analiza .....	26
	2.7.5 Pretražna elektronska mikroskopija.....	28
	2.7.6 Transmisijska elektronska mikroskopija .....	30
	2.7.7 Plinska adsorpcijsko-desorpcijsko analiza .....	30
	2.7.8 Električna provodnost.....	31
3	METODIKA.....	33
	3.1 MATERIJALI I KEMIKALIJE.....	33
	3.2 PRIPRAVA UZORAKA .....	35
	3.2.1 Modifikacija lebdećeg pepela .....	36
	3.2.2 Sol-gel sinteza FA/TiO <sub>2</sub> kompozita.....	36
	3.2.3 Sol-gel sinteza titanijevog dioksida.....	37
	3.2.4 <i>In-situ</i> sinteza PPy/TiO <sub>2</sub> fotokatalizatora .....	37
	3.2.5 <i>In-situ</i> sinteza PPy/ZnO fotokatalizatora.....	38

3.2.6	In-situ sinteza PANI/TiO <sub>2</sub> fotokatalizatora .....	38
3.2.7	In-situ sinteza PANI/ZnO fotokatalizatora.....	38
3.4	KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA .....	40
3.4.1	FTIR spektroskopija .....	40
3.4.2	UV/Vis spektroskopija .....	40
3.4.3	Rendgenska difrakcijska analiza .....	40
3.4.4	Termogravimetrijska analiza .....	40
3.4.5	Pretražna elektronska mikroskopija.....	41
3.4.6	Transmisijska elektronska mikroskopija .....	41
3.4.7	Plinska adsorpcijsko-desorpcijsko analiza .....	41
3.4.8	Električna provodnost.....	42
3.5	ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOST .....	42
3.5.1	Određivanje ukupnog organskog ugljika.....	43
4	REZULTATI I RASPRAVA .....	44
4.1	ANALIZA REZULTATA MODIFIKACIJE LEBDEĆEG PEPELA.....	45
4.1.1	Rezultati i rasprava FTIR analize .....	46
4.1.2	Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize.....	46
4.1.3	Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize.....	46
4.1.4	Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije.....	47
4.1.5	Rezultati i rasprava plinske adsorpcijsko-desorpcijske analize.....	49
4.1.6	Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti .....	50
4.2	ANALIZA REZULTATA FA/TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA.....	52
4.2.1	Rezultati i rasprava FTIR analize .....	53
4.2.2	Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopije .....	54
4.2.3	Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize.....	55
4.2.4	Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije.....	55
4.2.5	Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti .....	56
4.3	ANALIZA REZULTATA TITANIJEVA DIOKSIDA.....	60
4.3.1	Rezultati i rasprava FTIR analize .....	60
4.3.2	Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize.....	61
4.3.3	Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize.....	63
4.3.4	Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije.....	65
4.3.5	Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti .....	66
4.4	ANALIZA REZULTATA PPy/TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA.....	72

---

4.4.1	Rezultati i rasprava FTIR analize .....	73
4.4.2	Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize.....	74
4.4.3	Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize.....	75
4.4.4	Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize .....	76
4.4.5	Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije.....	79
4.4.6	Rezultati i rasprava električne prevodnosti .....	81
4.4.7	Rezultati i rasprava rezultata fotokatalitičke aktivnosti .....	82
4.5	ANALIZA REZULTATA PPy/ZnO FOTOKATALIZATORA.....	89
4.5.1	Rezultati i rasprava FTIR analize .....	89
4.5.2	Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize.....	90
4.5.3	Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize .....	91
4.5.4	Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije.....	92
4.5.5	Rezultati i rasprava električne prevodnosti .....	93
4.5.6	Rezultati i rasprava rezultata fotokatalitičke aktivnosti .....	94
4.6	ANALIZA REZULTATA PANI/TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA .....	97
4.6.1	Rezultati i rasprava FTIR analize .....	99
4.6.2	Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize.....	100
4.6.3	Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize .....	101
4.6.4	Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije.....	103
4.6.5	Rezultati i rasprava električne prevodnosti .....	105
4.6.6	Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti .....	106
4.7	ANALIZA REZULTATA PANI/ZnO FOTOKATALIZATORA .....	111
4.7.1	Rezultati i rasprava FTIR analize .....	113
4.7.2	Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize.....	114
4.7.3	Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize.....	116
4.7.4	Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize .....	117
4.7.5	Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije.....	119
4.7.6	Rezultati i rasprava plinske adsorpcijsko-desorpcijske analize.....	119
4.7.7	Rezultati i rasprava električne prevodnosti .....	120
4.7.8	Rezultati i rasprava rezultata fotokatalitičke aktivnosti .....	119
5	ZAKLJUČCI.....	122
6	LITERATURA.....	125



## **1 UVOD**

Nanokompozitni materijali, posebno polimerni nanokompoziti sve se više istražuju s obzirom na njihova dobra svojstva i široku mogućnost primjene. Oni postaju značajan dio današnjih materijala zbog mogućnosti dizajniranja složenih hibridnih materijala. Inženjersko područje koje se bavi istraživanjem, dizajnom i razvojem nanostrukture za pripremu funkcionalnih materijala nanometarskih dimenzija naziva se nanoarhitektura [1-3]. Prepoznato je da su materijali često ograničavajući faktor u uvođenju novih tehnologija pa su nerijetko polimerni materijali odabrani kao jedni od pogodnih materijala za tako zahtjevne primjene. Nadalje, kompoziti se mogu definirati kao materijali koji se sastoje od dvije ili više kemijski i fizički različitih faza koje su odvojene međufazom. Takvom kombinacijom i miješanjem različitih materijala dobivaju se novi homogeni sustavi, tj. (nano)kompoziti s boljim strukturnim i funkcionalnim svojstvima koja nisu prisutna kod čistih homogenih materijala [4-6].

Poznato je da je ograničavajući faktor fotokatalitičke djelotvornosti titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) kao i cinkova oksida ( $\text{ZnO}$ ) kao katalizatora njihova aktivacija apsorpcijom ultraljubičastog (UVA) zračenja koje u cjelokupnom spektru sunčevog zračenja iznosi svega 3-5 % [7]. U cilju pomicanja njihove aktivnosti i u vidljivo (Vis) područje nižih energija, provedena su brojna znanstvena istraživanja kao što je dopiranje fotokatalizatora prijelaznim ili plemenitim metalima (Ni, Fe, Ru, Pd), aktivacija površine pigmentima, depozicija plemenitih metala na površinu (Au, Ag, Pt) ili priprema nanokompozita s vodljivim polimerima (polianilin (PANI), polipirol (PPy)) [8-13]. Vodljivi polimeri su konjugirani organski polimeri sa svojstvom električne provodnosti što je posljedica njihove strukture jer naizmjenično ponavljanje jednostrukih i dvostrukih veza omogućuje lakši prelazak elektrona između atoma. Električna provodnost polimera posljedica je molekularne strukture polimera i značajno ovisi o različitim uvjetima sinteze kao što su: vrsta otapala, odabir oksidansa, koncentracija monomera i oksidansa, duljina trajanja sinteze, temperatura, brzina miješanja i sl. Nadalje, vodljivi polimeri su fotosenzibilni što podrazumijeva njihovu aktivaciju apsorpcijom vidljivog dijela svjetla. Stoga su vodljivi polimeri pogodni materijali za pripremu nanokompozita na bazi  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ . Naime, vodljivi polimeri imaju nižu energiju zabranjene zone od energije zabranjene zone titanijeva dioksida [14],  $\text{TiO}_2$ , kojeg karakterizira široka dostupnost, kemijska stabilnost te niska cijena.  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  poznati su kao značajni fotokatalizatori u procesima pročišćavanja otpadnih voda koji se upotrebljavaju za razgradnju organskih onečišćenja. Mehanizam njihove aktivacije uključuje apsorpciju UV fotona uslijed

čega dolazi do prijelaza elektrona iz valentne (VB) u vodljivu vrpce (CB) i nastajanja parova elektron ( $e^-$ ) – šupljina ( $h^+$ ) [15]. U vodenom mediju reagiraju s vodom i kisikom i pritom nastaju hidroksilni ( $OH^\bullet$ ) i superoksidni ( $O_2^{\bullet-}$ ) radikali, koji razgrađuju i mineraliziraju organske molekule [7]. Prednost istraživanja i razvoja nanokompozitnih fotokatalizatora na bazi  $TiO_2$  i  $ZnO$  s vodljivim polimerima (PANI, PPy) in-situ sintezom dobivanje je nanokompozita s boljim funkcionalnim svojstvom u usporedbi s pojedinačnim polaznim tvarima.

Suvremeni kemijski procesi pročišćavanja voda napredni su oksidacijski procesi (AOP) koji se temelje na oksidacijskoj razgradnji organskih onečišćenja u vodi. Jedan od takvih procesa je heterogena fotokataliza koja otpadne tvari u potpunosti mineralizira na ugljikov (IV) oksid i vodu ili ih prevodi u biorazgradljive spojeve [7-9]. Za oksidacijski proces razgradnje onečišćivala u vodi, potrebno je razviti katalizator, odnosno fotokatalizator koji se aktivira apsorpcijom Sunčeva zračenja čime se ekonomski i ekološki unapređuje proces pročišćavanja otpadnih voda.

U ovom je radu cilj istraživanja bio razviti nove nanokompozitne fotokatalizatore na bazi  $TiO_2$ ,  $ZnO$  i vodljivih polimera polianilina (PANI) i polipirola (PPy) koji se aktiviraju apsorpcijom Sunčeva zračenja. Ocjena fotokatalitičke efikasnosti pripremljenih fotokatalizatora provedena je razgradnjom dvaju bojila, Reactive Red 45 (RR45) i Acid Blue 25 (AB25), pri UVA zračenju i simuliranom Sunčevu zračenju. Kako bi se dodatno pospješio fotokatalitički proces razgradnje bojila, provedena su istraživanja modifikacije lebdećeg pepela koji nastaje kao otpadni materijal pri procesu izgaranja ugljena, a koji bi služio kao nosač nanokompozitnih fotokatalizatora. Čestice  $TiO_2$  katalizatora nanometarskih su dimenzija te je poželjno koristiti nosač ili ih koristiti kao dio kompozita kako bi se olakšalo njihovo izdvajanje iz reakcijske smjese po završetku fotokatalitičkog procesa. Na taj način sprečava se negativan utjecaj aglomeracije nanočestica te se omogućuje separacija radi ponovnog korištenja ili recikliranja fotokatalizatora.

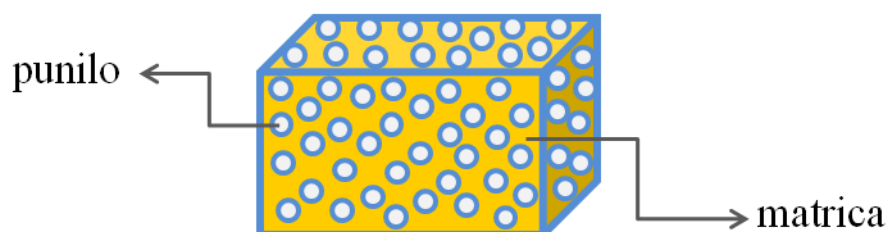
## 2 OPĆI DIO

### 2.1 POLIMERNI MATERIJALI

Polimeri su makromolekule koje se sastoje od velikog broja ponavljajućih monomernih jedinica povezanih kovalentnom vezom [14]. Polimeri građeni od istih monomera nazivaju se homopolimeri dok su kopolimeri materijali građeni od više vrsta monomera. Kemijski proces povezivanja velikog broja monomera kako bi se dobio polimer naziva se polimerizacija [3]. S obzirom na oblik polimernog lanca, dijele se na linearne, granate i umrežene polimere, a prema primjenskim svojstvima na plastomere, duromere i elastomere. Polimerni materijali dobivaju se kemijskom sintezom ili preradom prirodnih materijala, a njihova kemijska struktura i svojstva ovise o kemijskom sastavu, veličini molekulske mase, prisutnosti defekata u strukturi te vrsti jedinica koje su prisutne na krajevima polimernih lanaca. Polimerni materijali se zbog svojih dobrih uporabnih svojstava, kao što su otpornost prema koroziji i vlazi, toplinska postojanost, žilavost, mala težina, niska cijena te dobra barijerna svojstva, primjenjuju u gotovo svim područjima svakodnevnog života. Vrlo široku primjenu imaju u građevinarstvu (cijevi, prozori), automobilskoj (komandne ploče, odbojnici), prehrambenoj (boce, plastičan pribor za jelo) farmaceutskoj (ambalaža za pakiranje proizvoda) i tekstilnoj industriji (proizvodnja tekstilnih vlakana) te industriji elektronike (računala, mobilni telefoni).

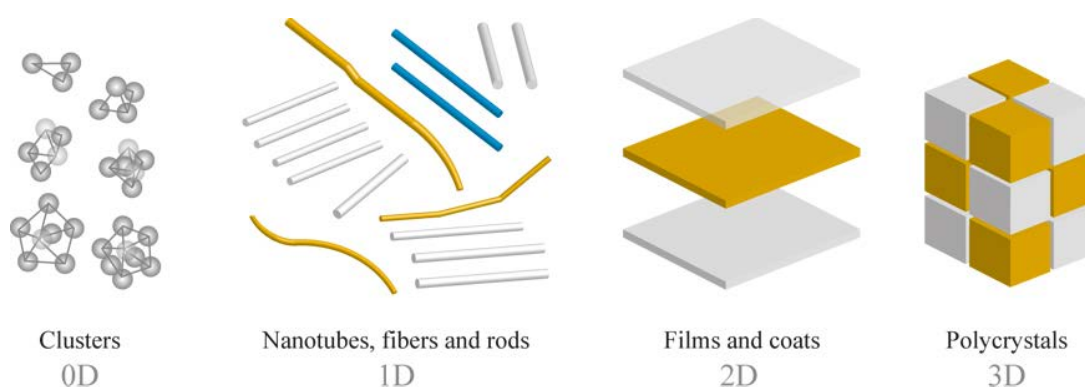
#### 2.1.1 Polimerni kompoziti

Nanokompoziti/kompoziti ili nanokompozitni materijali istražuju se i razvijaju s ciljem postizanja specifičnih svojstava koja nisu prisutna kod jednokomponentnih materijala [3]. Sastavljeni su iz najmanje dvije faze: osnovnog materijala (matrica) i dispergirane faze (punila), slika 2.1.



**Slika 2.1.** Prikaz polimernog kompozita sastavljenog od matrice i punila.

Materijali koji se sastoje od dvije ili više organsko/anorganskih faza od kojih je barem jedna komponenta nanometarskih dimenzija (do 100 nm), nazivaju se nanokompoziti [15]. Postoji nekoliko vrsta nanostrukture koje ih izgrađuju: nanovlakna, nanočestice, nanostrukturirane površine i nanokompoziti. Ovisno o broju dimenzija manjih od 100 nm koje posjeduju, nanostrukture se mogu razvrstati u trodimenzijske 3D (kristaliti, grupacije različitih struktura), dvodimenzijske 2D (nanofilmovi, nanopremazi, nanodiskovi), jednodimenzijske 1D (nanocjevčice, nanovlakna, nanožice) i nultodimenzijske 0D strukture (nanočestice, šuplje nanosfere), slika 2.2. [16].



**Slika 2.2.** Različite strukture nanočestica [17].

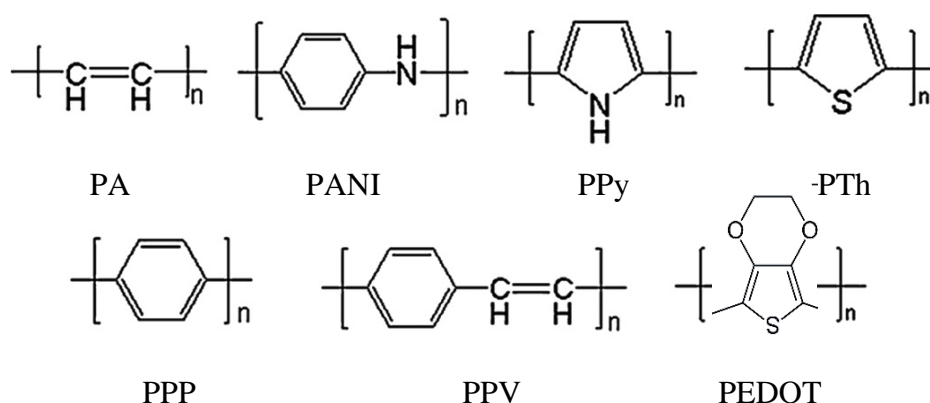
S obzirom na vrstu matrice, kompoziti mogu biti metalni, keramički i polimerni, a svojstva (nano)kompozita ovise o vrsti matrice, načinu raspodjele, vrsti i veličini čestica punila, njihovoj orijentaciji kao i volumnom udjelu komponenti. Dobro dispergirane nanočestice punila u matrici rezultiraju nastajanjem pravog nanokompozita upotrebom relativno malog masenog udjela punila. Kako se smanjenjem dimenzija punila povećava njihova specifična površina, kod nanokompozita se za isti volumni udio punila postiže puno veći dodir punila i matrice te raste udio međufaze u kompozitnom materijalu.

Polimerni nanokompoziti mogu sadržavati punila kao što su: nanočestice metala (Au, Ag, Cu, Ge, Pt, Fe), nanočestice metalnih oksida ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ZnO,  $\text{SnO}_2$ ), halogenide (CdS, ZnS,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), karbide (SiC), ugljikove nanocjevčice, silikate i slično [18-31]. Polimerni nanokompoziti s česticama metalnih oksida mogu se pripremiti in-situ sintezom gdje su nanočestice prisutne tijekom polimerizacije monomera, direktno homogenizacijom polimera i nanočestica u otopini/suspenziji ili pak dodatkom polimera tijekom pripreme nanočestica iz prekursora. Zbog sinergijskog međudjelovanja komponenti koje čine kompozit, postižu se

znatno bolja mehanička svojstva (tvrdoća, čvrstoća, elastičnost), kemijska otpornost, toplinska postojanost te električna i optička aktivnost u usporedbi s čistim polimerom.

## 2.2 VODLJIVI POLIMERI

Vodljivi polimeri su organski konjugirani polimeri koje karakterizira električna provodnost [32]. Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger i Hideki Shirakawa 1977. godine otkrili su da dopiranjem konjugiranog polimera poliacetilena  $(CH)_x$  halogenim elementom ( $I_2$ ) on postaje vodljiv [33]. Nobelovu nagradu za kemiju povodom otkrića električne provodnosti poliacetilena primili su 2000. godine. Najpoznatiji vodljivi polimeri prikazani su na slici 2.3.: poliacetilen (PA), polianilin (PANI), polipirrol (PPy), politiofen (PTh), poli(para-fenilen) (PPP), polifenilen-vinilen (PPV), poli(3,4-etilen-dioksitiofen) (PEDOT). Navedeni polimeri mogu se sintetizirati kemijskim i elektrokemijskim putem.



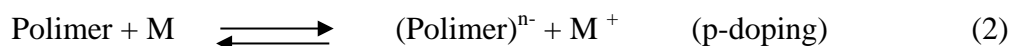
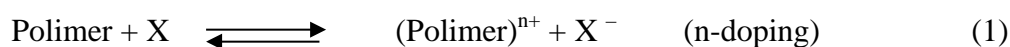
**Slika 2.3.** Strukture najpoznatijih vodljivih polimera [34].

Vodljivi polimeri sve se više istražuju jer su vrlo zanimljivi zbog svojih svojstava. Naime, to su materijali koji se još nazivaju "sintetički metali" jer posjeduju karakteristike metala i polimera. Njihova prednost je što pokazuju električnu provodnost, a ujedno posjeduju karakteristike polimera pa su stoga lagani, otporni na koroziju i lako se mogu sintetizirati i oblikovati.

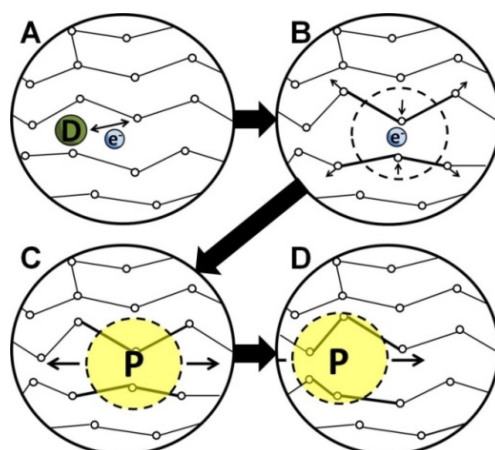
### 2.2.1 Električna provodnost

Vodljivi polimeri posjeduju svojstvo električne provodnosti tj. sposobnost da provode elektrone jer su im monomerne jedinice povezane konjugiranim dvostrukim vezama [35]. Dvostruke veze uz jaku  $\sigma$ -vezu sadrže i slabu lokaliziranu  $\pi$ -vezu u kojima se p orbitale

međusobno preklapaju pa niz naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza omogućava slobodno gibanje nosilaca naboja, elektrona, uzduž polimernog lanca. Međutim, konjugirani polimeri u čistome su stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne nositelje naboja. Njihova valentna vrpca (VB) je u potpunosti popunjena dok je vodljiva vrpca (CB) u potpunosti prazna. Upravo o popunjenosti vodljive vrpce i širini zabranjene zone ( $E_g$ ) ovisi da li će materijal biti vodljiv ili ne. Stvaranje dodatnih energetskih nivoa u zabranjenoj zoni uzrokuje porast električne provodnosti, a jedan od postupaka koji se u tu svrhu provodi je dopiranje (*eng.* doping). Dopiranje je oksidacijsko/redukcijski proces uklanjanja ili dodavanja elektrona koji uzrokuje nastanak naboja u strukturi vodljivog polimera [36]. Naboj se delokalizira preko nekoliko monomernih jedinica u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije u oblik koji je najstabilniji. Proces oksidacije uzrokuje nastajanje pozitivnog naboja na polimeru, a uz pripadajući anion postiže se elektroneutralnost. Slično se događa i kod procesa redukcije gdje dolazi do stvaranja negativnog naboja na polimeru i ugradnje pozitivno nabijenog kationa. Jednadžbama 1 i 2 prikazani su procesi redukcije (n-dopiranje) i oksidacije (p-dopiranje) vodljivih polimera. Kao oksidacijska sredstva mogu poslužiti halogenidi, a kao redukcijska alkalni metali.



Uklanjanjem elektrona iz strukture polimera upotrebom jakog oksidacijskog sredstva (elektron akceptor) nastaje radikal kation, tzv. polaron. Ukoliko se ukloni dodatan elektron, energetski je više favorizirano ukloniti elektron u blizini polarona, nego što je favorizirano uklanjanje elektrona iz drugog dijela polimernog lanca. Pri tome dolazi do formiranja bipolarona. Primjenom električnog polja naboj se kreće u formi polarona ili bipolarona kroz polimerni lanac. Gibanje naboja uzrokuje relaksaciju odnosno savijanje strukture polimernih lanaca u energijski povoljnija stanja. Kretanje polarona i bipolarona u polimernom lancu manifestira se kao električna provodnost koja je grafički prikazana na slici 2.4. Ukoliko vodljivi polimer nije sintetiziran u dopiranom stanju, proces dopiranja može se provesti naknadno. Neki od postupaka dopiranja su (i) izlaganje polimera parnoj fazi oksidansa (elektron-akceptora npr. jod) ili reducensa (elektron-donora, npr. pare alkalijskih metala), (ii) kemijskim prijenosom naboja u otopini ili (iii) elektrokemijskom redukcijom ili oksidacijom [37].



**Slika 2.4.** Shema električne provodnost u vodljivim polimerima:

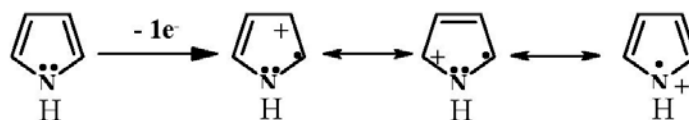
A) uklanjanje ili dodavanje dopanta (anion/kation) iz/u polimerni lanac, stvarajući delokalizirani naboj; B) prikaz energetski povoljnijeg stanja, lokaliziran naboj okružen iskrivljenom kristalnom rešetkom; C) prikaz polarona (radikalni ion koji je povezan s deformacijom rešetke); D) polaron putuje duž polimernog lanca provodeći struju [38].

Dopiranjem se mogu kontrolirati elektronska i optička svojstva vodljivih polimera mijenjanjem oksidacijskog stanja od izolatora do metala. Nedopirani oblik polianilina je izolator i posjeduje provodnost od samo  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  S/cm, međutim, nakon procesa dopiranja njegova se provodnost može povećati do  $10^2$ - $10^3$  S/cm [39,40].

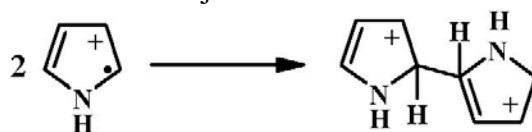
### 2.2.2 Sinteza polipirola

Polipirol (PPy) se može sintetizirati kemijskom oksidacijskom polimerizacijom monomera pirola (Py) uz pomoć oksidacijskog sredstva kao što je željezov (III) klorid ( $\text{FeCl}_3$ ) ili amonijev persulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) [41-42]. Sinteza polipirola odvija se u nekoliko stupnjeva koji su prikazani sljedećim reakcijama:

a) oksidacija monomera pri čemu nastaje radikal kation



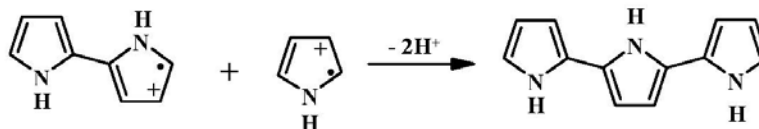
b) reakcijom dvaju radikal kationa nastaje dimer



c) izdvajanje  $H^+$  iona (deprotonacija)



d) reakcija dimera i radikal kationa uzrokuje rast lanca- propagacija



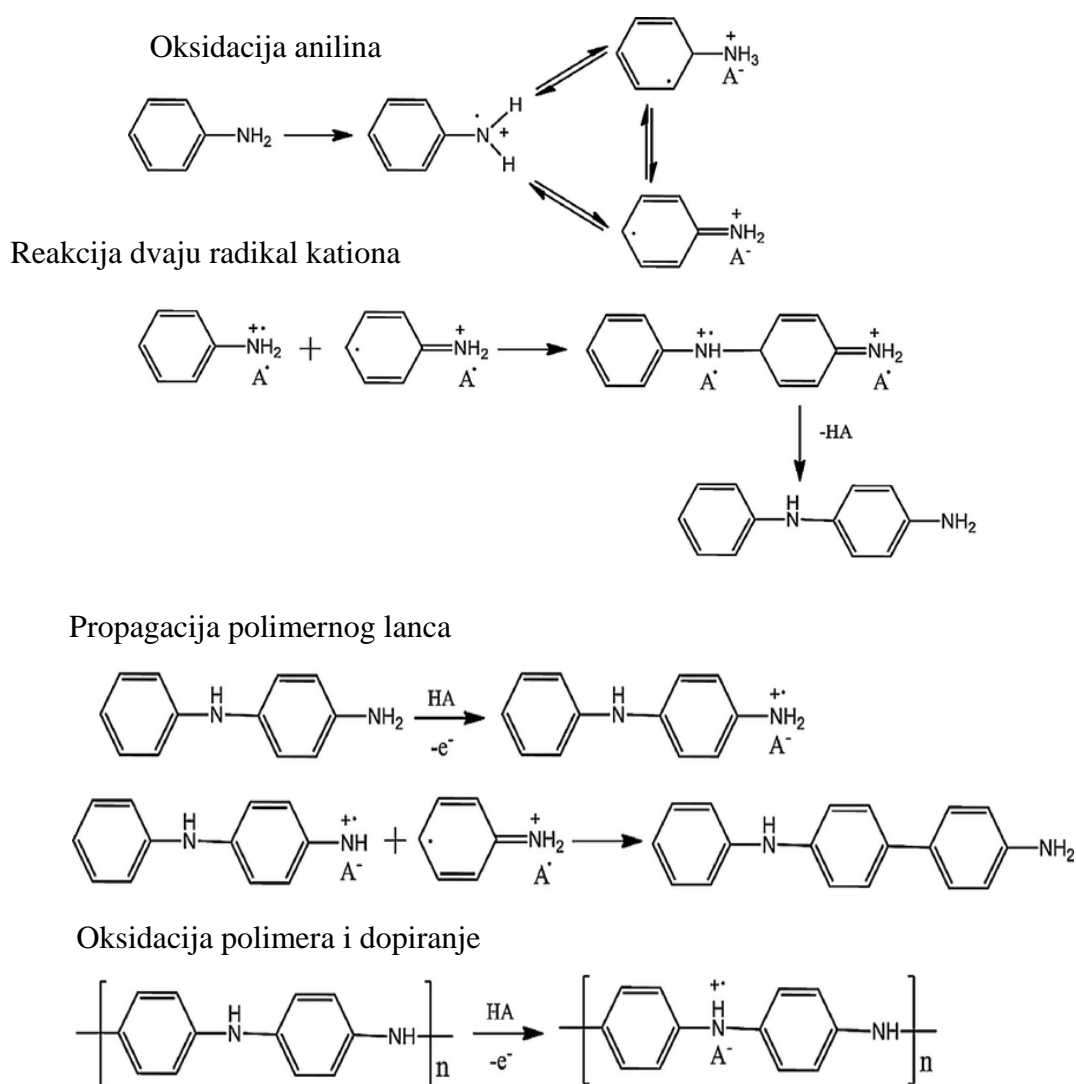
Oksidacijom neutralnog polimernog lanca polipirola dobiva se konjugirani radikal kation koji se pojavljuje u nekoliko rezonantnih struktura. Međusobnom reakcijom dvaju radikal kationa nastaje dimer, a potom slijedi proces deprotonacije (otpuštaju se 2 vodikova iona ( $H^+$ )) te otopina postaje kisela. Dodavanjem kiseline (HCl) može se utjecati na promjenu brzine kemijske reakcije, tj. može se spriječiti pojava reverzibilne reakcije, a u slučaju prisutnosti  $OH^-$  skupina kiseli će medij spriječiti njihovo vezanje i moguću degradaciju polimera. PPy se može na jednostavan način sintetizirati u velikim količinama na sobnoj temperaturi u širokom rasponu otopina, uključujući i vodu. Karakteristike polipirola kao što su struktura, morfologija, sastav i električna provodnost ovise o uvjetima sinteze npr. temperatura, koncentracija monomera i oksidansa, vrsta i koncentracija elektrolita i prisutnih aniona. Električna provodnost polipirola najčešće iznosi od 10 do 100 S/cm i određena je uvjetima sinteze [43-44]. Vrlo dobra svojstva polipirola te mogućnost njihove jednostavne modifikacije čine ovaj materijal ozbiljnim kandidatom za specifičnu primjenu u proizvodima kao što su baterije, elektrokemijski senzori, „pametne“ tkanine, anti-statički premazi i „pametni“ sustavi za isporuku lijekova.

### 2.2.3 Sinteza polianilina

Polianilin (PANI) je vodljivi polimer amorfne strukture koji je stabilan na zraku te teško topljiv u organskim i vodenim otapalima. Polianilin se može dobiti kemijskom ili elektrokemijskom sintezom. Sinteza polianilina odvija se oksidacijom monomera anilina u kiselom mediju. Najčešće korišteni oksidansi su amonijev persulfat ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ), vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ), željezov (III) klorid ( $FeCl_3$ ) i kalijev dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) [45-47]. Uvjeti koje je potrebno zadovoljiti prilikom sinteze polianilina u vodljivom stanju su: molarni omjer monomera i oksidacijskog sredstva koji treba iznositi minimalno 1:1,25, sinteze se trebaju



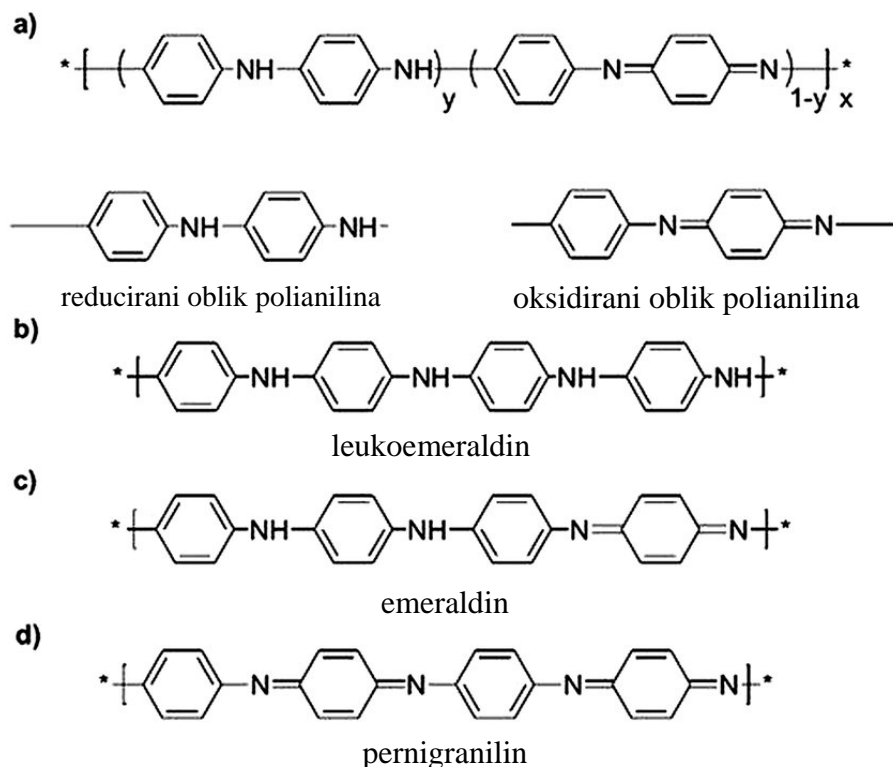
odvijati u vrlo kiselom mediju s pH vrijednostima od 1 do 3 uz hlađenje reakcijske smjese na temperaturi od 0 do 2 °C [48]. Niska temperatura sinteze sprečava istovremeno odvijanje sekundarnih reakcija te omogućuje uspješno ponavljanje sinteze u kontroliranim uvjetima. Prilikom sinteze u kiselom mediju dolazi do oksidacije anilina uz izdvajanje protona i nastanak radikal kationa. Radikal kationi vrlo su reaktivni pa mogu međusobno reagirati najčešće u poziciji glava-rep pri čemu nastaje para-aminodifenilamin. Također, može doći do reakcije radikal kationa s neutralnom molekulom anilina pri čemu nastaje dimerni radikal kation. Dimerni radikal kation može reagirati s drugim radikal kationima ili molekulama anilina u otopini te se na taj način omogućuje propagacija odnosno rast polimernog lanca, Slika 2.5.



Slika 2.5. Mehanizam sinteze polianilina [49].

Osnovnu strukturu lanca čine četiri anilinske molekule koje su građene od osnovnih ponavljajućih benzenoidnih i kinoidnih jedinica. Osnovne jedinice u različitim

kombinacijama grade molekulu polianilina npr. reducirani oblik sadrži dvije benzenoidne jedinice dok oksidirani oblik ima jednu benzenoidnu i jednu kinoidnu jedinicu, vidljivo na slici 2.6. a). Ovisno o stupnju oksidacijskog stanja polianilin se pojavljuje u tri oblika. Na slici 2.6. prikazan je reducirani oblik koji se naziva leukoemeraldin (b), poluoksidirani oblik emeraldin (c) te potpuno oksidirani oblik pernigranilin (d) [50-52].



**Slika 2.6.** Različite strukture PANI polimera koje mogu nastati tijekom sinteze [53].

Niska cijena, dobra kemijska postojanost, laka sinteza i mogućnost jednostavnog prelaska iz nevodljivog u vodljivo stanje samo su neke od prednosti vodljivog polimera polianilina.



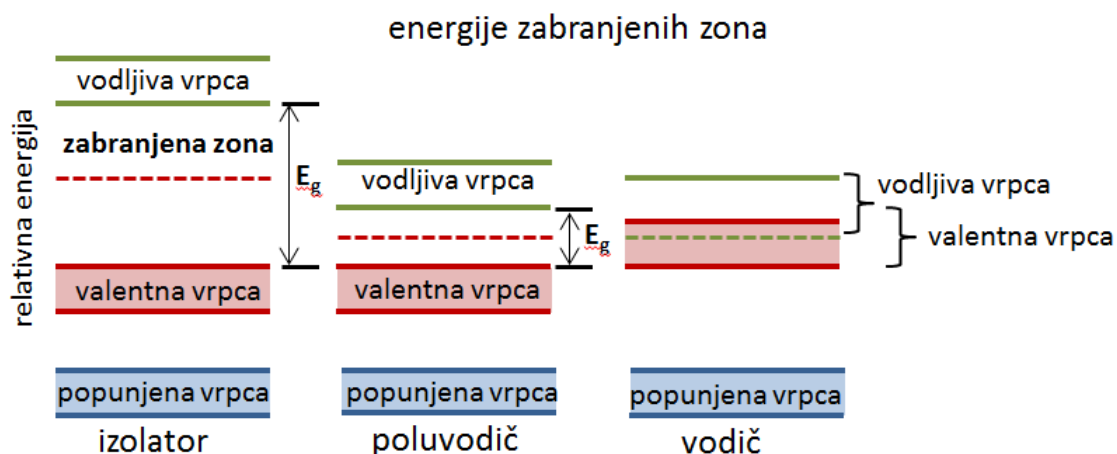
**Slika 2.7.** Promjena oksidacijskog stanja polianilina očituje se elektrokromizmom.

Promjenu oksidacijskog stanja i električne provodnosti kod vodljivih polimera jednostavno je uočiti i pratiti na temelju promjene boje, a navedena pojava se naziva

elektrokromizma [54]. Mnogi organski i anorganski materijali pokazuju elektrokromatska svojstva uključujući i vodljivi polimer polianilin. Polianilin u poluoksidiranom stanju (emeraldin) zelene je boje, a ukoliko se oksidira, prelazi u (pernigranilin) koji je ljubičastoplav, slika 2.7.

## 2.3 FOTOKATALIZATORI

Fotokatalizatori su tvari, odnosno kemijski spojevi, koji ubrzavaju kemijsku reakciju ukoliko su izloženi svjetlu [54]. Fotokatalizatori se često upotrebljavaju u procesima oksidacije te se primjenjuju se pri pročišćavanju zraka i obradi otpadnih voda jer razgrađuju i najtvrdokornija organska onečišćenja [55]. Neke od karakteristika koje odlikuju dobar katalizator su: niska cijena, kemijska postojanost, jednostavna priprema, visoka reaktivnost, fotokemijska stabilnost i sposobnost adsorpcije reaktanata na površinu čestica [56]. Materijali koji su se pokazali kao izvrsni fotokatalizatori su poluvodiči. Poluvodički materijali su materijali koji imaju električnu provodnost veću od izolatora, a manju od vodiča. Na slici 2.8. prikazani su položaji valentnih i vodljivih vrpca te energijske razine koji su karakteristične za izolatore, poluvodiče i vodiče.



**Slika 2.8.** Shematski prikaz energije zabranjenih zona (a) izolator (b) poluvodič i (c) vodič.

U vodičima se valentna (eng. valence band, VB) i vodljiva vrpca (eng. conduction band, CB) preklapaju pa je broj slobodnih elektrona koji provodi električnu struju vrlo velik, slika 2.8. c). Elektronski spektri poluvodiča sastoje se od potpuno popunjene valentne vrpce te potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi zabranjena zona, slika 2.8. b). Zabranjena zona je energijska razina na kojoj elektroni ne mogu egzistirati, a karakterizira je energija zabranjene zone ( $E_g$ ). Kod poluvodiča energija zabranjene zone iznosi od 1 eV do 3 eV pa se dovođenjem odgovarajuće energije, koja je veća ili jednaka  $E_g$  može potaknuti prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpca [57]. Apsorpcija fotona svjetlosti izaziva razdvajanje naboja pri čemu dolazi do prijelaza elektrona ( $e^-$ ) iz valentne vrpce u vodljivu vrpca poluvodiča. Na mjestu gdje se oslobodio elektron, ostaje višak od jednog pozitivnog naboja odnosno šupljina ( $h^+$ ) [58-59]. Ovim procesom nastaju parovi elektron–šupljina koji se

još nazivaju nositelji električnog naboja. Na ovaj način omogućuje se aktivacija poluvodičkih katalizatora djelovanjem svjetla.

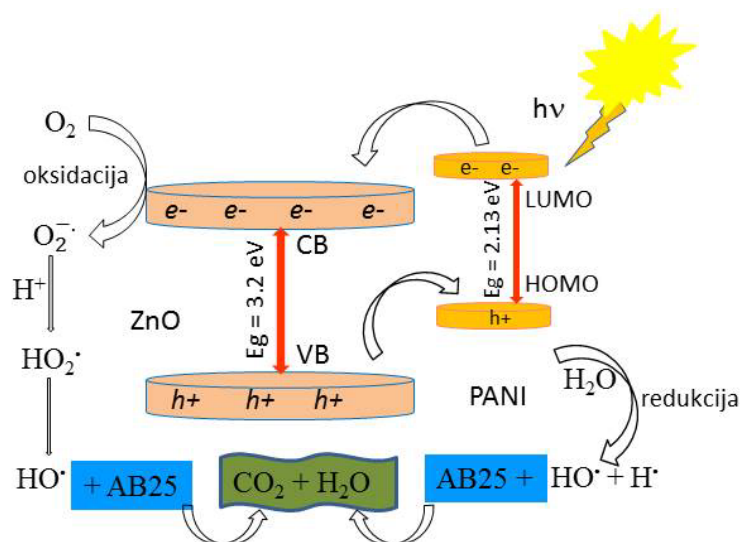
Nanočestice metalnih oksida koje se najčešće koriste u fotokatalizi su ZnO [60-61], TiO<sub>2</sub> [62], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> i dr.. Korištenjem različitih metoda kao što su meki predložak za priređivanje nanocijevi i nanovlakana [63], sol-gel metode za proizvodnju 3D nanostrukture [64] ili hidrotermalno taloženje, mogu se dobiti nanočestice metalnih oksida kontroliranog sastava i oblika [65,66], specifičnih električnih i optičkih svojstava.

Modifikacija strukture poluvodiča dodavanjem različitih vrsta nečistoća koje se ugrađuju u kristalnu rešetku poluvodiča kako bi se poboljšala njihova svojstva naziva se dopiranje. Neke od mnogobrojnih mogućnosti aktivacije fotokatalizatora koje se koriste u istraživanjima su: primjena višekomponentnih materijala (kompoziti), dopiranje prijelaznim ili plemenitim metalima (Ni, Fe, Ru, Pd), aktivacija površine pigmentima, depozicija plemenitih metala na površinu (Au, Ag, Pt) ili primjena vodljivih polimera (PANI, PPy) [67-72]. Površina TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora može se aktivirati pomoću pigmenata koji mogu apsorbirati zračenje šireg dijela spektra. Apsorpcijom fotona svjetlosti na površini pigmenata pokreće se proces pobuđivanja elektrona i nastajanja šupljina koji potom sudjeluju u aktivaciji TiO<sub>2</sub>.

Karakteristike poluvodiča pogodnih za heterogenu fotokatalizu su: odgovarajući raspon zabranjenih zona (u rasponu od 1,7 eV do 3,2 eV), učinkovita apsorpcija svjetlosti, kemijska stabilnost, inertnost i netoksičnost [59]. Fotokatalitički procesi koji koriste poluvodiče kao fotokatalizatore postali su značajni u razvoju tehnologija za obradu otpadnih voda. Prednost oksidnih poluvodičkih fotokatalizatora, u usporedbi s konvencionalnim fotokatalizatorima, mogućnost je upotrebe energije Sunčevog zračenja, provedbe procesa u otvorenim bazenima za pročišćavanje bez dodavanja kemikalija za predobradu te potpuna demineralizacija onečišćenja bez nastajanja nusprodukata koje je potrebno zbrinuti.

Proces modifikacije ZnO fotokatalizatora radi njegove aktivacije u vidljivom djelu Sunčevog svjetla može se provesti upotrebom vodljivih polimera. Primjer fotoaktivacije ZnO s polianilina prikazan je na slici 2.9. budući da PANI ima nižu energiju zabranjene zone (2,13 eV) od ZnO fotokatalizatora (3,2 eV) [73]. Apsorpcijom svjetla, koje je manje ili jednake energije od energije zabranjene zone polianilina, dolazi do pobuđivanja elektrona. Pobuđeni elektroni potom prelaze iz najviše zauzete molekularne orbite (HOMO, valentna vrpca) u najnižu molekulsku orbitalu (LUMO, vodljiva vrpca) pri čemu nastaju parovi elektron (e<sup>-</sup>) - šupljina (h<sup>+</sup>) te započinje proces aktivacije PANI polimera. S obzirom da su energetske razine PANI polimera i ZnO fotokatalizatora dobro usklađene, pobuđeni elektron može iz vodljive

vrpce polianilina lako prijeći u vodljivu vrpicu ZnO fotokatalizatora [74]. Na taj način započeta je aktivacija kompozitnog fotokatalizatora (PANI/ZnO). Nastale šupljine reagirat će s adsorbiranom vodom pri čemu nastaju hidroksilni radikali ( $\text{OH}\cdot$ ) dok će elektroni reagirati s molekulama kisika pri čemu nastaju superoksidni ( $\text{O}_2^-$ ) radikali [75]. Tako nastali radikali imaju veliki oksidacijski potencijal te mogu relativno lako razgraditi onečišćenja u vodi.



**Slika 2.9.** Mehanizam fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila PANI/ZnO kompozitnim katalizatorom (CB, vodljivi pojas; VB, valentni pojas; LUMO, najniža molekulska orbitala; HOMO, najviša zauzeta molekulska orbitala).

### 2.3.1 Titanijev dioksid

Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), jedan je od najčešće korištenih fotokatalizatora koji posjeduje kemijsku stabilnost i visoku fotokatalitičku aktivnost. Pojavljuje se u tri kristalna oblika: anatas, rutil i brukit. U fotokatalizi se najčešće koriste anatas i rutil. Anatas posjeduje zabranjenu zonu od 3,23 eV što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV dijelu spektra (384 nm), a rutil od 3,02 eV (411 nm) što znači da je aktivan u vidljivom dijelu Sunčevog svjetla [75]. Poznato je da čista faza anatasa pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost u usporedbi s rutilom, a mnogobrojna znanstvena istraživanja su potvrdila da smjesa anatasa i rutila ima sinergijski učinak koji utječe na povećanje fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$  [76].

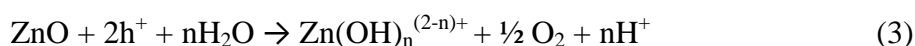
Zbog široke energije zabranjene zone (3,2 eV),  $\text{TiO}_2$  može djelovati samo pod zračenjem UV svjetla, a ono zauzima svega 3-5 % ukupnog Sunčevog zračenja [77]. Kako bi se fotoaktivnost  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora proširila u vidljivi dio Sunčevog svjetla, istražuju se razne mogućnosti aktivacije. Neke od njih su: priprema kompozitnih fotokatalizatora s

ugljkovim nanocjevčicama, aktivacija površine pigmentima, ugradnja plemenitih metala ili metalnih iona, aktivacija pomoću vodljivih polimera, dopiranje plemenitim ili prijelaznim metalima. Također, upotrebom plemenitih metala (npr. Ag, Ni, Cu, Pt, Rh, i Pd) u obliku tankih premaza koji imaju niži energiju zabranjene zone od TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora, može se poboljšati prijenos elektrona te spriječiti rekombinacija elektrona i šupljina [78,79].

### 2.3.2 Cinkov oksid

Cink oksid (ZnO) metalni je poluvodič koji ima široku upotrebu u svakodnevnom životu, ali i u industriji. Široku primjenu nalazi u proizvodnji gume i plastike kao punilo, građevinskoj industriji (cement), industriji stakla te u farmaciji za proizvodnju krema za liječenje rana i kožnih bolesti. U prirodi se pojavljuje kao mineral cinkit u obliku bijelih heksagonskih kristala. ZnO je amfoteran i pripada skupini poluvodiča n tipa [80]. Posjeduje nekoliko dobrih svojstava kao što su biokompatibilnost, visoka mobilnost elektrona, široka energija zabranjene zone. Zbog dobrih svojstava ima široku primjenu pa se tako koristi u izradi transparentnih elektroda u zaslonima s tekućim kristalima, pametnim prozorima i elektronici kao što su tankoslojni tranzistori i svijetleće diode [81,82].

Glavne prepreke za širu primjenu ZnO fotokatalizatora su uski raspon apsorpcije svjetla, mogućnost rekombinacije nosioca naboja, pojava fotokorozije te otapanje ZnO u kiselim i lužnatim uvjetima. Proces fotokorozije tijekom UVA zračenja prikazan je jednadžbom 3 [83]:



gdje  $n$  ovisi o pH vrijednosti medija i o nastalim šupljinama.

Procesi topljivosti ZnO katalizatora u vodenim otopinama koji se odvijaju u kiselim i alkalnim uvjetima navedeni su u donjim jednadžbama, jednadžba 4-6.

Jako kiseli medij:



Lužnati medij:



## 2.4 FOTOKATALIZA

Fotokataliza je proces kod kojeg dolazi do ubrzanja reakcije u prisustvu fotokatalizatora koji se aktivira apsorpcijom svjetla [84]. Fotokatalitički procesi vrlo su značajni u postupcima pročišćavanja otpadnih voda budući da dolazi do vrlo efikasne razgradnje organskih onečišćenja na netoksične tvari kao što su voda i ugljični dioksid. Zbog sve veće potrošnje i manjka izvora pitke vode uzrokovanih brzim razvojem industrije, rastom populacije i klimatskim promjenama, potrebno je odgovorno gospodariti vodama. Otpadne vode se, s obzirom na podrijetlo, dijele na komunalne (kućanstva, hoteli, sanitarni čvorovi), industrijske (procesne, proizvodne i rashladne vode) i oborinske (padaline, površinske slivne vode), a s obzirom na vrstu izvora onečišćenja, na točkaste ili difuzne. Industrijske otpadne vode najčešće sadrže organske spojeve kao što su farmaceutici, gnojiva, pesticidi, herbicidi, organske kiseline, fenoli i bojila [85]. Kožarska industrija, industrija papira, industrija boja za kosu i hranu te farmaceutska industrija pripadaju velikim proizvođačima bojila koje je nakon upotrebe potrebno zbrinuti. Od ukupne svjetske proizvodnje bojila, 15 % bojila proizvede se za potrebe tekstilne industrije što predstavlja veliki izvor onečišćenja, slika 2.10. [86].



**Slika 2.10.** Onečišćenje vode uzrokovano ispuštanjem bojila iz tekstilne industrije u vodotoke [85,86].

Konvencionalne metode za obradu otpadnih voda su: fizikalna, kemijska, biološka i fizikalno-kemijska obrada. Fizikalna obrada otpadnih voda uključuje: taloženje, filtriranje, flokulaciju, koagulaciju, sedimentaciju, adsorpciju dok kemijska obrada uključuje: dezinfekciju, neutralizaciju, ionsku izmjenu ili kemijsku oksidaciju/redukciju onečišćenja. Nakon kemijske obrade otpadna voda još uvijek može sadržavati znatne količine organske tvari koja sadrži toksične spojeve za mikroorganizme pa se teško degradira pomoću aerobne ili anaerobne biološke obrade [87]. Zbog toga je veliki broj studija usmjeren na razvoj novih tehnologija za obradu industrijskih i komunalnih otpadnih voda opterećenih teško razgradljivim organskim



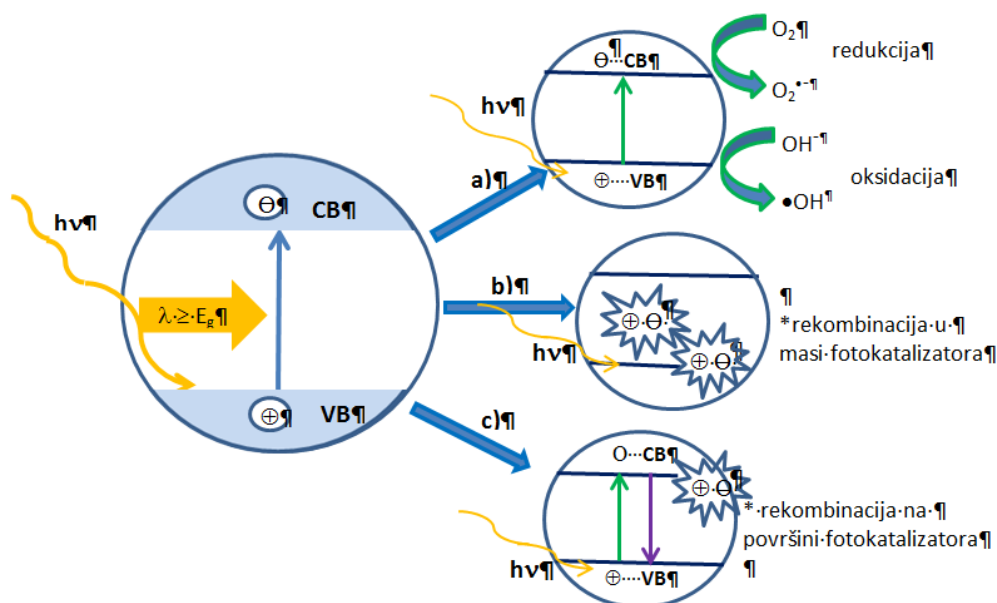
onečišćenjima [88,89]. Nove tehnologije uključuju razvoj i primjenu naprednih procesa kao alternative konvencionalnim metodama za pročišćavanje otpadnih voda koje će biti jeftine, jednostavne, održive i visoko učinkovite. Jedna od takvih tehnologija su i napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced oxidation processes, AOPs) koji djelovanjem kemijske, mehaničke, električne ili energije zračenja proizvode radikale visokog oksidacijskog potencijala pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature [90]. Radikali imaju vrlo veliku moć razgradnje jer su neselektivni i vrlo reaktivni te omogućuju uklanjanje širokog spektra spojeva. Neki od najčešće korištenih oksidansa su fluor (2,85 V), hidroksilni radikali (2,80 V), ozon (2,07 V) i klor (1,49 V) [90].

Metode naprednih oksidacijskih procesa koje se najčešće koriste za uklanjanje organskog onečišćenja u otpadnim vodama su: oksidacija vodikovim peroksidom, oksidacija katalizirana željezovim solima (tzv. Fenton proces), fotooksidativni procesi uz djelovanje UVA, UVB i UVC zračenja, ozonacija te fotokataliza pomoću  $\text{TiO}_2$  [91-93]. Fotokataliza se može definirati kao "fotoinducirana reakcija koja se ubrzava u prisustvu katalizatora" [90]. Razlikuju se dvije vrste fotokatalize, a to su homogena i heterogena. U heterogenoj fotokatalizi katalizator je prisutan u krutoj fazi i može se lako odvojiti od reakcijske smjese, ali brzina reakcije je ograničena jer se reakcija odvija samo na površini katalizatora [91]. Kod homogene katalize katalizator je prisutan u istoj fazi kao i reaktanti, može reagirati vrlo brzo i osigurati dobru stopu konverzije po molekuli katalizatora [92]. Međutim, na taj način otežan je proces uklanjanja fotokatalizatora iz reakcijskog medija jer se reaktanti međusobno miješaju. Obzirom da su čestice  $\text{TiO}_2$  katalizatora nanometarskih veličina, poželjno je koristiti nosač ili ih koristiti kao dio kompozita kako bi se olakšalo njihovo izdvajanje iz reakcijske smjese po završetku fotokatalitičkog procesa [93,94]. Na taj se način sprečava negativan utjecaj aglomeracije nanočestica te se omogućuje separacija radi ponovnog korištenja ili recikliranja fotokatalizatora.

#### 2.4.1 Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

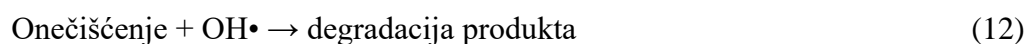
Fotokatalitičke reakcije započinju apsorpcijom fotona koji ima energiju jednaku ili višu od energije zabranjene zone katalizatora. Na slici 2.11. prikazani su procesi aktivacije  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora te procesi koji se odvijaju na površini fotokatalizatora prilikom reakcije radikala s molekulama onečišćenja [95]. Apsorpcija fotona vodi do promicanja elektrona ( $e^-$ )

iz valentne u vodljivu vrpcu (conduction band, CB), stvarajući tako šupljinu ( $h^+$ ) u valentnoj vrpci (valence band, VB).



**Slika 2.11.** Shematski prikaz procesa aktivacije  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora nakon apsorpcije fotona: a) nastajanje para elektron-šupljina na površini katalizatora, nužni za odvijanje procesa fotokatalize b) nastali parovi elektron-šupljina ostali su zarobljeni u masi katalizatora, ne sudjeluju u procesu fotokatalize c) nastali parovi elektron-šupljina se rekombiniraju i oslobađaju toplinu, ne sudjeluju u procesu fotokatalize [96].

Pozitivno nabijene šupljine mogu oksidirati  $\text{OH}^-$  ili adsorbiranu vodu na površini fotokatalizatora kako bi se proizveli  $\text{OH}^\bullet$  radikali koji su vrlo dobri oksidansi. Elektroni iz vodljive vrpce mogu reagirati s molekulama kisika adsorbiranim na čestici titanija koje se potom mogu reducirati te nastaju superoksidni radikalni anioni ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Superoksidni radikali potom mogu reagirati s  $\text{H}^+$  ionom te nastaju hidroperoksilni radikali ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). Reakcije koje se odvijaju na površini poluvodiča  $\text{TiO}_2$  prilikom razgradnje onečišćenja prikazane su jednadžbama 7-12 [55].



Nastali produkti mogu biti biorazgradljivi ili potpuno mineralizirani do molekula ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) i vode (H<sub>2</sub>O) [97]. Tijekom fotokatalize također može doći i do rekombinacije nastalih elektrona i šupljina kao što je prikazano na slici 2.11. Elektroni i šupljine u TiO<sub>2</sub> fotokatalizatoru mogu biti zarobljeni kao Ti<sup>3+</sup> i O<sup>-</sup> defekti u TiO<sub>2</sub> rešetki ili mogu sudjelovati u procesu rekombinacije pri čemu dolazi do oslobađanja energije. Tijekom rekombinacije nositelji naboja mogu migrirati na površinu katalizatora i pokrenuti redoks reakcije s adsorbiranim onečišćenjem. Međutim, proces rekombinacije fotogeneriranih nosača naboja, elektrona i šupljina, može negativno djelovati na fotokatalitički proces jer se smanjuje ukupna količina naboja koji sudjeluju u reakciji [97]. U procesu rekombinacije dolazi do povrata pobuđenih elektron iz vodljive u valentnu vrpcu bez reakcije s adsorbiranim onečišćenjem pri čemu se oslobađa energija u obliku svjetlosti ili topline. Dopiranje fotokatalizatora ionima, heterogeno spajanje poluvodičkih materijala te upotreba kristala nanometarskih veličina pozitivno utječu na odvajanje parova elektron-šupljina, smanjenje rekombinacije i poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti.

## 2.5 BOJILA

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra koja se manifestira njihovim obojenjem zbog prisustva kromoforne skupine u molekularnoj strukturi. Koriste se za bojanje materijala tvoreći s bojanim materijalom kemijsku vezu ili vežući se stalnim fizičkim silama. Tvari čije molekule apsorbiraju fotone svjetla valnih duljina izvan područja vidljivog svjetla, bilo u ultraljubičastom (valna duljina ispod 380 nm), bilo u infracrvenom području (iznad 760 nm), za ljudsko oko su bezbojne, ali se energija apsorpcije ili zračenja može mjeriti pogodnim instrumentima. Bojila se koriste za bojanje raznih proizvoda i materijala za svakodnevnu upotrebu npr. hrana, namještaj, koža, papir, polimeri, odjeća i dr. Obzirom na podrijetlo, dijele se na prirodna i sintetska bojila, a obzirom na vrstu primjene na kisela, bazna, direktna, reaktivna, moćilna, disperzna, reduktivna i azo bojila. Više od polovice bojila koje se koriste u tekstilnoj industriji su azo bojila zbog svojih vrlo dobrih uporabnih svojstava, kvalitete i dugotrajne postojanosti. Godišnje se proizvede više od 450 000 tona bojila, a otprilike 11 % otpadnih bojila tijekom proizvodnje i upotrebe završi u vodenim tokovima [98]. Bojila su u otpadnim vodama najčešće prisutna u koncentracijama od 10 do 200 mg/l što ima negativan utjecaj na floru i faunu vodenog ekosustava jer smanjuje difuziju sunčeve svjetlosti i koncentraciju otopljenog kisika [99]. Također, tijekom proizvodnje i upotrebe organskih bojila različitim kemijskim reakcijama nastaju mutageni i kancerogeni međuprodukti koji štetno utječu na zdravlje ljudi [99].

### 2.5.1 Azo bojila

Azo bojila karakteriziraju dvostruke veze između atoma dušika ( $-N=N-$ ) koji su obično vezani za dvije funkcionalne grupe od kojih je barem jedna aromatska jezgra (benzenski ili naftalenski prsten) [100]. Proizvode se diazotacijom nekoga aromatskog amina i vezanjem nastalog diazonijeva spoja na neku aktivnu koplacijsku komponentu. Procesi diazotacije i koplacije mogu se primijeniti na mnogo azo-spojeva koji sadrže amino skupine ili slobodno mjesto za koplaciju, a mogu se i nekoliko puta ponavljati, što vodi do velikoga broja diazo bojila i poliazo bojila različite građe [101-103]. Azo bojila se uobičajeno dijele prema broju azo skupina u molekuli, o čemu ovisi i njihova boja. Sama boja azo bojila određena je azo vezom i njihovim pridruženim kromofornim i aoksokromnim skupinama. Azo veze su najaktivnije veze u molekulama azo bojila i mogu se oksidirati pozitivnim

šupljinama ili hidroksilnim radikalima ili reducirati elektronom u vodljivoj vrpci. Cijepanje -N=N- veza u fotokatalitičkom procesu dovodi do nestanka boje odnosno obezbojenja otopine.

Azo bojila sintetiziraju se tako da budu postojana na pranje i utjecaj svjetlosti, ali i na kemijsko i biološko djelovanje. Zahvaljujući svojstvima postojanosti, teško su biorazgradljiva i sklona nakupljanju u prirodi. Mnoga azo bojila su kancerogena, mutagena te mogu izazvati alergijske reakcije kod ljudi [104-110]. Spojevi koji nastaju prilikom sinteze i upotrebe azo bojila, osim što su estetski problem, također predstavljaju veliki problem ukoliko dođu u kontakt s podzemnim i površinskim vodama.

## 2.6 LEBDEĆI PEPEO

Spaljivanjem ugljena u termolektranama nastaju kruti nusprodukti: taložni pepeo, šljaka i lebdeći pepeo [111]. Lebdeći pepeo svrstava se u kategoriju neopasnog otpada, ali ukoliko se ne zbrinjava na pravilan način može negativno utjecati na zdravlje ljudi te predstavljati problem za okoliš. S obzirom da većina lebdećeg pepela završava na odlagalištima otpada, u novije se vrijeme istražuju nove mogućnosti njegovog zbrinjavanja i upotrebe. Lebdeći pepeo nakon izdvajanja koristi se kao sirovina u proizvodnji betona, izgradnji prometnica, sintezi zeolita te se u proizvodnji polimera upotrebljava kao punilo [112].

Prilikom izgaranja ugljena nastaju dvije vrste pepela, teže frakcije pepela koje se talože i mehanički uklanjaju s dna peći i lake frakcije sitnih čestice pepela koje lebde u strujama dimnih plinova. Mogu se izdvojiti suhim putem upotrebom elektrostatskih filtera ili mokrim putem gdje se talože pomoću vode. Specifična svojstva lebdećeg pepela ovise o vrsti i kvaliteti ugljena koji se upotrebljava, uvjetima tehnoloških procesa spaljivanja te načinu njegova prikupljanja. Boja, veličina čestica, sastav te pH lebdećeg pepela koji nastaje spaljivanjem varira od 1,2 do 12,5, a ovisi o udjelu mineralnih nečistoća i neizgorenog sadržaja ugljika. Ovisno o temperaturi spaljivanja ugljena i hlađenju dimnih plinova formiraju se različite vrste čestica. Najčešće nastaju pravilne okrugle (sferične) čestice koje se nazivaju cenosfere [111]. Cenosphere su lagane, inertne, šuplje čestice ispunjene zrakom ili inertnim plinom, a najčešće su izrađene od silicijevog dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) i aluminijskog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Tijekom izgaranja također mogu nastati plerosfere, čestice sferičnog oblika čije su šupljine ispunjene s više sitnih sferičnih čestica dimenzija 1-50  $\mu\text{m}$ . Pri relativno niskim temperaturama (850-900 °C) izgaranja, minerali u ugljenu koji ne podliježu taljenju, već se samo omekšavaju, uzrokuju nastajanje čestica nepravilnih oblika uglavnom građenih od neizgorenog ugljika, anhidrida i kalcita [111]. Lebdeći pepeo je najčešće sastavljen od metalnih oksida, a najzastupljeniji su  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Kako bi se izdvojile tvari koje mogu štetno utjecati na okoliš i zdravlje ljudi, dimni plinovi prije ulaska u dimnjak prolaze kroz elektrostatski filter i postrojenje za odsumporavanje. U elektrostatskom filteru otpadni se plinovi filtriraju od neizgorenih materijala i čestica pepela tako da prilikom ispuštanja dimnih plinova količina ispušnih tvari na prelazi 100  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

Prema normi ASTM C-618 [114], lebdeći pepeo klasificira se s obzirom na udio pojedinih oksida ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) te dodatno obuhvaća udio kalcijevog oksida ( $\text{CaO}$ ).

Lebdeći pepeo s udjelom CaO manjim od 10 % i sadržajem oksida koji iznosi najmanje 70 % svrstava se u klasu F dok pepeo klase C sadrži više od 10 % CaO i najmanje 50 % udjela oksida.

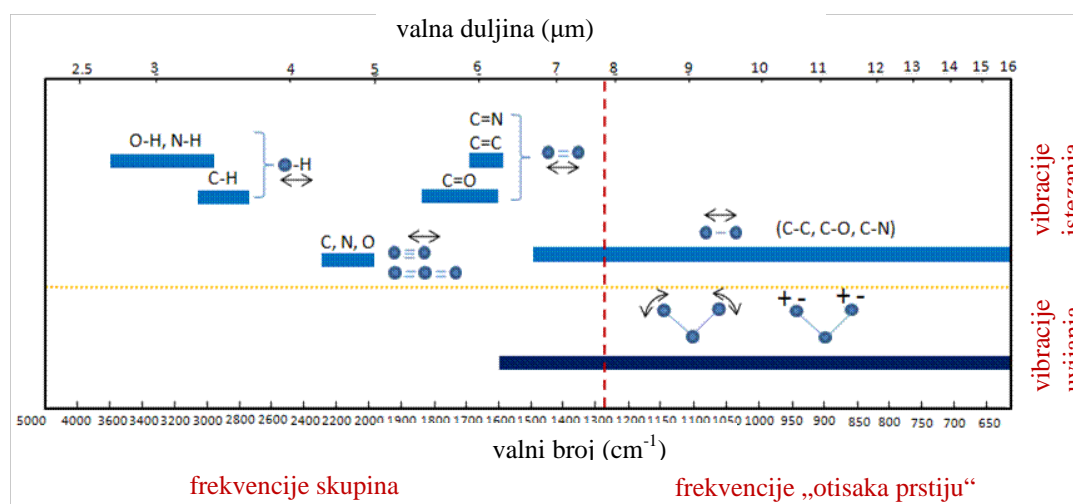
## 2.7 KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

Kemijski sastav i svojstva materijala (fotokatalizatora) određuju se različitim instrumentalnim tehnikama, a postupak se naziva karakterizacija. Postupak karakterizacije materijala daje uvid u njegovu molekulsku ili nadmolekulsku strukturu. Tako se, na primjer spektroskopskim metodama, kao što su UV/Vis i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), određuje kemijski sastav i struktura molekule dok se rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđuje kristalna struktura, veličina kristalita te njihov kemijski sastav. Nadmolekulska struktura materijala podrazumijeva karakterizaciju morfologije materijala (amorfnost, kristalnost, raspodijeljenost jedne faze u drugoj) pomoću pretražne i transmisijske elektronske mikroskopije (SEM, TEM). Toplinska postojanost materijala kao i mehanizmi njegove toplinske razgradnje određuju se termogravimetrijskom analizom (TGA). Veličina i raspodjela veličine čestica materijala određuje se plinskom adsorpcijsko-desorpcijskom analizom (BET).

### 2.7.1 FTIR spektroskopija

Identifikacija materijala određivanjem kemijskog sastava može se provesti upotrebom spektroskopskih metoda. Infracrvena spektroskopija (IR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR) te ultraljubičasta spektroskopija (UV) najčešće su korištene spektroskopske metode. Mjerenje se bazira na interakcijama elektromagnetskog zračenja i molekula uzorka [115]. Prilikom analize tvari koristi se infracrveno zračenje valne duljine veće od 800 nm. Infracrvena spektroskopija (*eng.* infra-red spectroscopy) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (*eng.* Fourier transform infra-red spectroscopy) daju informacije o kemijskom sastavu, strukturi te konformacijama i konfiguracijama tvari, slika 2.12. Apsorpcija elektromagnetskog zračenja odgovara energijama vibracija u molekuli. Postavi li se uzorak u infracrveni spektroskop te se izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, apsorbirat će svjetlo kad upadno zračenje bude energetski odgovaralo vibraciji pojedine veze u molekuli. Tipični infracrveni spektroskopi bilježe područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Atomi u molekuli na različite načine titraju oko ravnotežnog položaja, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetskim razinama.





**Slika 2.12.** Prikaz karakterističnih vibracijskih vrpce za funkcionalne skupine.

Apsorpcija, odnosno transmisija zračenja, bilježi se kao spektar koji služi za identifikaciju nepoznatog uzorka. Veličina koja je srodna i proporcionalna frekvenciji naziva se valnim brojem, a izražava se u  $\text{cm}^{-1}$ . Apsorpcijski signal u području funkcionalnih skupina IR signala gotovo je uvijek znak da se u uzorku molekule nalazi neka određena funkcionalna skupina kao što je  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$  i sl. Određene skupine atoma, iako se nalaze u različitim spojevima, u molekuli pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce uvijek u približno istom području frekvencija (tzv. frekvencija skupina). Postoje dvije vrste mjerenja refleksije, jedna je mjerenje unutarnje refleksije tehnikom tzv. prigušene totalne refleksije (eng. Attenuated Total Reflectance, ATR), a druga je mjerenje vanjske refleksije: zrcalne refleksije i difuzne refleksije. Prilikom snimanja krutih uzoraka može se koristiti ATR komora čija je uporaba znatno jednostavnija i brža u odnosu na klasično snimanje jer prethodno nije potrebna priprema uzorka. Ukoliko se uzorci snimaju pomoću klasične komore, kruti se uzorci moraju samljeti u prah, pomiješati s prahom kalijeva bromida (KBr) te isprešati u pastilu koja se zatim stavlja u spektrometar. Tekući uzorci pripremaju se nanošenjem tankog filma uzorka između dviju pločica kalijevog bromida ili natrijevog klorida.

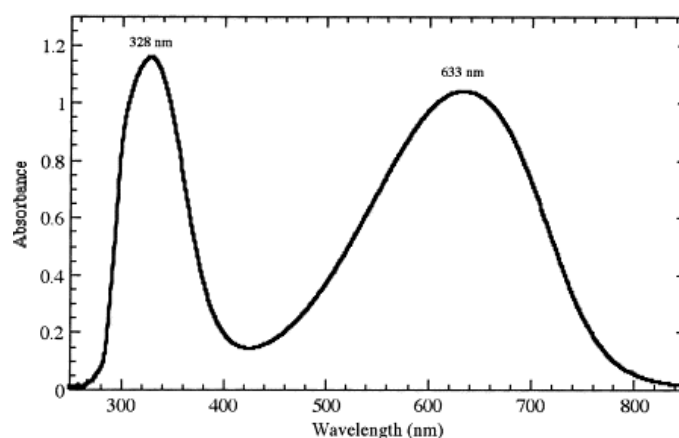
### 2.7.2 UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda kojom se dobiva uvid u molekulsku strukturu, a temelji se na analizama apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja na spojevima, slika 2.13. Ultraljubičasta (UV) svjetlost obuhvaća područje valnih duljina od 200 do 400 nm, dok je vidljivi (Vis) dio spektra u području valnih duljina od 400 do 800 nm. UV spektroskopija koristi se za kvantitativno određivanje različitih tvari npr. prijelaznih metala,

visokokonjugiranih organskih tvari i bioloških makromolekula, identifikaciju nepoznatih komponenata u uzorku, određivanja aditiva i stabilizatora te za praćenje procesa degradacije materijala. Organske tvari apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra Sunčeva zračenja gdje se uz pomoć spektrofotometra mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak ( $I$ ) te ga se uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla ( $I_0$ ) [115]. Iz teorije je poznato da je apsorbancija svjetla definirana Beer-Lambertovim zakonom prema jednadžbi 13:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (13)$$

gdje je:  $A$ - apsorbancija,  $I_0$  - intenzitet upadnog svjetla,  $I$ - intenzitet propuštenog svjetla,  $\epsilon$ - molarna apsorbivnost,  $c$ - koncentracija tvari u uzorku i  $l$ - duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost.



Slika 2.13. UV/Vis spektar polianilina.

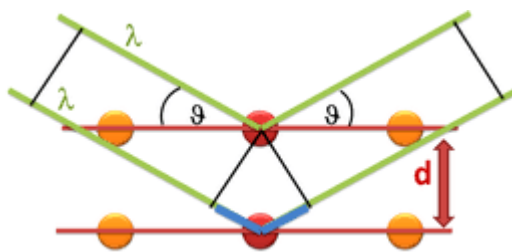
Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti (elektromagnetsko zračenje), držač uzoraka, monokromator i detektor. Prilikom mjerenja tekući se uzorci stavljaju u kvarcnu kivetu dok se praškasti uzorci miješaju s barijevim sulfatom ( $\text{BaSO}_4$ ) te se stavljaju u nosač uzoraka. Instrumenti imaju obično jedan ili dva snopa. U instrumentima s jednim snopom zračenja, intenzitet upadnog zračenja mjeri se kada se uzorak izvadi iz držača, a u instrumentima s dva snopa zračenja upadni snop se dijeli na dva snopa prije prolaska kroz uzorak. Pri tome jedan služi kao referentni, a drugi snop je mjereni snop.

### 2.7.3 Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza (*eng.* X-ray diffraction, XRD) metoda je koja služi za određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava kristaliziranih spojeva. XRD metoda omogućuje određivanje vrste kristalne strukture odgovarajuće faze, orijentacije i veličine kristala te deformacije i onečišćenja kristalne rešetke. Temelji se na međudjelovanju rendgenskih zraka i tvari, tj. elektrona atoma. Rendgenske zrake na putu kroz kristal predaju energiju elektronima u atomima koji primljenu energiju zrače u obliku elektromagnetskih valova iste valne duljine u svim smjerovima. Kada rendgenska zraka padne na ravninu atoma u kristalnoj rešeci, dio energije upadnog zračenja se rasprši i tako na svakoj ravnini kristalne rešetke dolazi do rasipanja, odnosno difrakcije rendgenskih zraka kao što je prikazano na slici 2.14. Zrake raspršene u istom smjeru interferiraju, pri čemu dolazi do pojačanja amplitude rezultirajuće zrake ako im se duljine putova razlikuju za cijeli broj valnih duljina ( $\lambda$ ), odnosno ako se vrh jednog vala poklopi s vrhom drugog vala [116]. Kada su valovi u fazi pomaknuti za  $\frac{1}{2} \lambda$ , njihovo djelovanje se poništava. Jednadžba 14 prikazuje Bragg-ova jednadžbu koja povezuje valnu duljinu rendgenskog zračenja, međuplošni razmak kristala i „kut sjaja“, tj. kut pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije difraktiranog rendgenskog zračenja:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

$n$ – cijeli broj (1,2,3,...),  $\lambda$ – valna duljina rendgenskih zraka (nm),  $d$ – udaljenost između ravnina kristalne rešetke (nm),  $\theta$ – upadni kut zraka ( $^{\circ}$ )

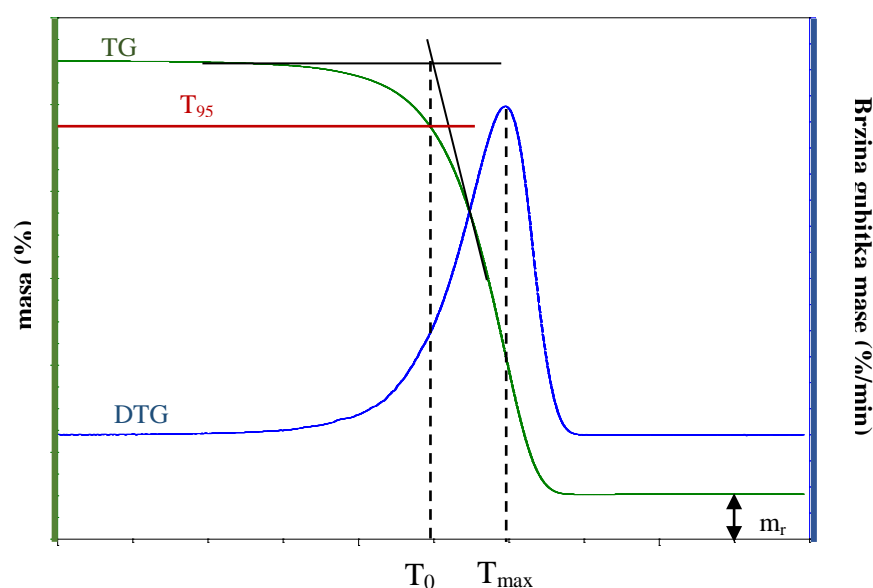


**Slika 2.14.** Prikaz difrakcije rendgenskih zraka.

### 2.7.4 Termogravimetrijska analiza

Metodama toplinske analize određuju se fizikalna, mehanička i kemijska svojstva ispitivane tvari u ovisnosti o temperaturi. Neke od najčešćih metoda toplinske analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), toplinska mehanička analiza (TMA) i diferencijalna mehanička (toplinska) analiza (DMTA). Navedene metode pretežno se koriste kao dopunske

metode za detaljnije karakteriziranje već poznatih uzoraka te se pomoću njih može odrediti talište, staklasti prijelaz, toplinski kapacitet, toplinska postojanost materijala, reaktivnost uzorka i sl. Termogravimetrijska analiza (TGA) najčešće je korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora tj. pećnice unutar koje je smještena mikrovaga, optički senzor i pretvarač. Mikrovaga izrađena od platine služi kao nosač uzorka. Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru, dolazi do reakcije dekompozicije materijala pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Promjena mase uzorka uzrokuje otklon mikrovage iz ravnotežnog položaja koji se bilježi putem optičkog senzora te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Mjerenje se može provoditi propuštanjem inertnog plina dušika pri čemu se sprečava oksidacija ili nepoželjne reakcije te u struji zraka. Temperaturno područje rada kreće se od sobne temperature sve do 1600 °C ovisno o vrsti i potrebnoj analizi uzorka. Nakon provedenog mjerenja, dobiveni podaci prikazuju se pomoću termograma koji sadrže termogravimetrijske krivulje (TG), slika 2.15.



**Slika 2.15.** Određivanje značajki termogravimetrijske analize iz TG i DTG krivulje.

Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase koji su međusobno odijeljeni platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice

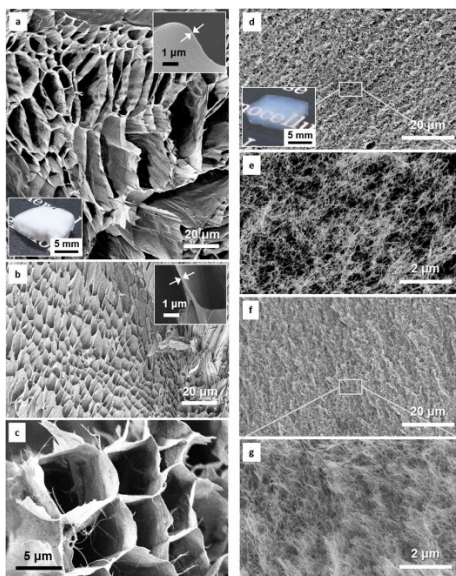
sadržaj pojedine komponente u materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo i sl.) ili udio toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi  $dm/dT$ , odnosno po vremenu  $dm/dt$  koja se označava kao DTG. Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5 % ili 10 % gubitka mase.

Iz TG i DTG krivulja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura početka razgradnje (onset), određuje se kao sjecište tangenti povučene uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma,  $T_{\text{ons}}/^{\circ}\text{C}$ ;
- temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5 % početne mase,  $T_{95}/^{\circ}\text{C}$ ;
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$ ;
- gubitak mase u nekom razgradnom stupnju,  $\Delta_m/g$ ;
- masa ugljeniziranog ostatka,  $m_f$ .

### 2.7.5 Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop (*eng.* Scanning Electron Microscope- SEM), tip je elektronskog mikroskopa koji stvara slike površine snimanih uzoraka s visokom rezolucijom. S obzirom na način na koji slika nastaje, SEM slike imaju karakteristični trodimenzionalni prikaz i korisne su za proučavanje površinske strukture uzorka. Pretražni elektronski mikroskop stvara trodimenzionalnu sliku uzorka detekcijom sekundarnih elektrona emitiranih s površine uzorka zbog pobuđenja elektrona uzrokovanog upadom elektronskog snopa. Skenirajućim elektronskim mikroskopom postiže se rezolucija do 100 nm pri čemu se dobiva trodimenzionalni prikaz površina, mikropora, kristalnih ploha itd. SEM uređaj sastoji se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektora koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa; sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnelt-ovom cilindru.



**Slika 2.16.** Mikrografi različitih morfologija struktura.

Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. SEM uređaj zahtijeva uvjete vakuuma u elektronskom topu i koloni, gdje molekule plina mogu "odbiti" elektrone i na taj način degradirati snop. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sličnosti sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način reflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (*eng.* stage) koja omogućuje manipulaciju uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku. Uređaj radi na način da elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Oblik predloška skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa, snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snagom, reflektirajući na taj način različitosti u uzorku. Uzorci koji se analiziraju SEM tehnikom, moraju biti vodljivi, a to su npr. metali radi analize sekundarnih elektrona s površine. Organski uzorci koji nisu vodljivi trebaju se prethodno prekriti tankim slojem zlata ili drugog metala. Neke od prednosti korištenja SEM-a su

rezolucija (sposobnost snimanja velikih uvećanja), dubina polja te mikroanaliza (sposobnost da se analizira sastav uzorka), slika 2.16. [117].

### 2.7.6 Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijski elektronski mikroskop velikim povećanjem i sposobnošću razlučivanja znatno nadmašuje mogućnosti optičkoga mikroskopa jer je valna duljina elektronskoga zračenja mnogo manja od valne duljine svjetlosti. Maksimalna razlučivost mikroskopa ograničena je valnom duljinom zračenja koje prolazi kroz uzorak, a odabirom zračenja manjih valnih duljina postiže se bolja razlučivost. Transmisijski elektronski mikroskop rabi se za promatranje uzoraka koji su za elektrone propusni pa je stoga vrlo važno da debljina uzorka bude manja od 1  $\mu\text{m}$ . Današnja se granica razlučivanja najsnažnijih transmisijskih elektronskih mikroskopa približava iznosu od 0,1 nm uz povećanje slike od 1,5 mil. puta, a to je dovoljno za istraživanje molekulske strukture pa i za raspoznavanje atoma u kristalima.

### 2.7.7 Plinska adsorpcijsko-desorpcijsko analiza

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda omogućuje određivanje specifične površine praškastih uzoraka te ukupnog volumen pora čestica, a temelji se na višeslojnoj adsorpciji inertnog plina (najčešće dušika) na površinu čestica. Ovom metodom mogu se odrediti površine od 1 do 1200 m. Metoda polazi od pretpostavke da su sve pore cilindričnog oblika. Mjeri se volumen plina, u ovom slučaju dušika, adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku pri konstantnoj temperaturi. Kako bi se snimila i desorpcijska krivulja ovaj se proces ponavlja, ali obrnutim slijedom pri čemu se dobije adsorpcijsko-desorpcijska izoterma dušika. Ova metoda predstavlja Langmuirovu teoriju adsorpcije primijenjenu na višeslojnu adsorpciju, a kao rezultati se dobivaju izoterme karakterističnog S oblika. Primjenom izraza (15) i (16) moguće je odrediti volumen dušika koji je potreban za popunjavanje monosloja i izračunati specifičnu površinu adsorbata.

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \quad (15)$$

Gdje su: V-volumen, p-tlak,  $V_m$ -molarni volumen plina dušika potreban da popuni monosloj, c-konstanta za BET metodu

$$S_g = \frac{V_m N_A}{22400} \alpha_{BET} \quad (16)$$

Gdje su:  $S_g$ - specifična površina,  $S$  –specifična površina dobivena BET metodom,  $\alpha_{BET}$  – površina poprečnog presjeka molekule dušika.

Kako su u stvarnim sustavima pore rijetko idealnog cilindričnog oblika, promjer pora se izražava ekvivalentnim promjerom iz volumena plina ( $V$ ) i površine pora ( $A$ ) prema izrazu 17:

$$d_{ekv} = 4 \frac{V}{A} \quad (17)$$

Iz dobivenih vrijednosti o raspodjeli veličina pora, može se odrediti udio pojedine veličine pora i njihova srednja veličina te volumen pora što može ukazati na prisutne mehanizme prijenosa vlage kroz katalizator.

### 2.7.8 Električna provodnost

Električna provodnost mjera je sposobnosti materijala da provodi električnu struju. Specifična provodnost je mjerenje električne provodnosti po jedinici udaljenosti u vodenoj otopini (elektrolitskoj otopini). Ovisi o koncentraciji iona prisutnih u vodi, njihovoj pokretljivosti, vrsti i temperaturi na kojoj se određuje. Otopine većine anorganskih spojeva relativno su dobro provodljive te samim time i dobri vodiči. Standardna jedinica električne provodnosti je siemens po metru (S/m). Određivanje električne provodnosti uključuje mjerenje otpora ( $R$ ) unutar materijala, a uvrštavanjem u izraz (18) dobiva se električna otpornost. Recipročna vrijednost otpornosti ( $\rho$ ) je električna provodnost ( $\kappa$ ). Mjernje otpora materijala provodi se pomoću dvije sonde koje mjere jakost struje i dvije naponske sonde koje mjere nastali pad napona koji ovisi o uzorku materijala, slika 2.16. Sve četiri sonde ravnomjerno su raspoređene i dovode se u kontakt s uzorkom tako da se smještaju u centar materijala. Time se postiže homogeno prolaženje struje između naponskih kontakata te izbjegava nastajanje pada napona u samim sondama, vodovima itd.

Mjerenje električne provodnosti metodom sonde s četiri točke dobiva se električna otpornost koja se računa prema jednadžbi (18):

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (18)$$

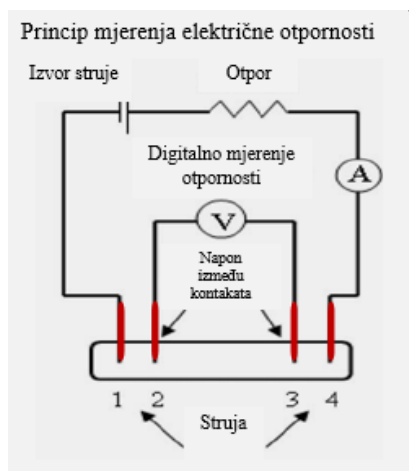
gdje je:

$R$ - električni otpor,  $\rho$ - električna otpornost,  $d$ - debljina uzorka.

Recipročna vrijednost električne otpornosti električna je provodnost,  $\kappa$  (19):



$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (19)$$



**Slika 2.17.** Mjerenje otpora metodom sondi s četiri točke.

### 3 METODIKA

#### 3.1 MATERIJALI I KEMIKALIJE

Materijali koji su korišteni prilikom pripreme uzoraka i izvođenja eksperimenata su:

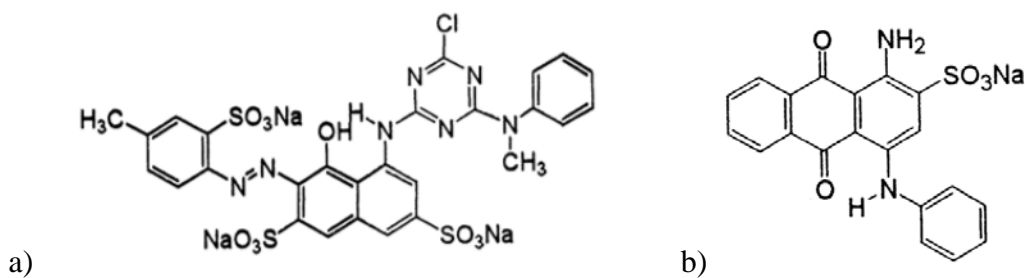
- titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), (P25) Degussa, pH: 3,5 - 4,5, veličina čestica: 21 nm
- klorovodična kiselina (HCl), 37 %, Kemika, molekularna masa: 36,46 g/mol
- tetrabutil titanat (TBT,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ), 99 %, Acros Organics, molekulska masa: 340,35 g/mol
- didecildimetilamonij klorid (DDAC,  $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClN}$ ), Lonza Ltd., molekulska masa: 362,08 g/mol, gustoća:  $0,87 \text{ g/cm}^3$
- octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 99,8 %, Kemika, , molekulska masa: 60,05 g/mol, gustoća:  $1,05 \text{ g/cm}^3$
- pirol monomer (Py,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ), 99 %, Acros organics, molekulska masa: 67,09 g/mol, gustoća:  $0,960 \text{ g/cm}^3$
- anilin monomer (ANI,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), 99 %, Acros organics, molekulska masa: 93,13 g/mol, gustoća:  $1,02 \text{ g/cm}^3$
- amonijev persulfat (APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 98 %, Acros organics, molekulska masa: 228,18 g/mol, gustoća:  $1,98 \text{ g/cm}^3$
- željezov (III) klorid ( $\text{FeCl}_3$ ), 97 %, Sigma-Aldrich, molekulska masa: 162,21 g/mol
- natrijev klorid (NaCl), Merck, molekulska masa: 58,44 g/mol
- cinkov oksid (ZnO), Sigma-Aldrich, molekulska masa: 81,409 g/mol, specifična površina 15-25  $\text{m}^2/\text{g}$ , veličina čestica: <100 nm
- sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 96 %, Kemika, molekulska masa: 98,08 g/mol, gustoća:  $1,84 \text{ g/cm}^3$
- bezvodni etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 99,7 %, Kemika, molekulska masa: 46,07 g/mol,
- etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 96 %, Kemika,
- natrijev hidroksid (NaOH), 98 %, Kemika, molekulska masa: 40,00 g/mol
- kalijev nitrat ( $\text{KNO}_3$ ), 99 %, Kemika, molekulska masa: 101,11 g/mol
- kalijev hidroksid (KOH), 85 %, Kemika, molekulska masa: 56,11 g/mol, gustoća:  $1,51 \text{ g/cm}^3$
- dušična kiselina ( $\text{HNO}_3$ ),  $\geq 90$  %, Sigma Aldrich, molekulska masa: 63,01 g/mol, gustoća:

- dietilen glikol (DEG, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>), Kemika, molekulska masa: 106,12 g/mol, gustoća: 1,12 g/cm<sup>3</sup>
- ultračista voda (Merc Millipore Direct-Q3 UV), električna provodnost: <1 μS/cm
- lebdeći pepeo: termoelektrana Plomin, C klasa, gustoća: 2,30 g/cm<sup>3</sup>, specifična površina (BET): 3,931 m<sup>2</sup>/g, ukupni volumen pora: 6,312 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g

**Tablica 3.1.** Kemijski sastav lebdećeg pepela (FA0).

	SiO <sub>2</sub>	CaO/CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
<b>Sastav (%)</b>	42,01	24,30	20,31	5,55	2,37	2,35	1,20
<b>manje od 1 %</b>	TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CuO						
<b>u tragovima</b>	SrO, WO <sub>3</sub> , MnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, NiO, PbO						

- Reactive Red 45 (RR45, C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>), azo reaktivno organsko bojilo, Ciba-Geigy, molekulska masa: 802,10 g/mol, λ<sub>max</sub> = 542 nm
- Acid Blue 25, (AB25, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub>S), antrakinonsko kiselo organsko bojilo, Ciba-Geigy, molekulska masa: 416,38 g/mol, λ<sub>max</sub> = 622 nm



**Slika 3.2.** Strukturna formula a) RR45 i b) AB25 bojila.

## 3.2 PRIPRAVA UZORAKA

### 3.2.1 Modifikacija lebdećeg pepela

Postupak modifikacije lebdećeg pepela (FA0) proveden je tako da je pripravljeno 100 ml 3,5 mol/dm<sup>3</sup> otopine HCl koja je pomiješana s 10 g FA0, suspenzija je ostavljena stajati u reaktoru jedan dan uz konstantno miješanje (300 okr/min) na 95 °C u uljnoj kupelji. Zatim je otopina dekantirana, a nastali talog je ispiran vodom do neutralnog pH=7. Dobiveni talog sušen je 12 sati na 120 °C u sušioniku. Postupak modifikacije lebdećeg pepela također je proveden u trajanju od dva i četiri dana te su uzorci sukladno duljini trajanja modifikacije imenovani FA 3,5-1, FA 3,5-2 i FA 3,5-4.

### 3.2.2 Sol-gel sinteza FA/TiO<sub>2</sub> kompozita

Nakon provedene modifikacije lebdećeg pepela, in-situ sintezom pripremljeni su kompoziti FA/TiO<sub>2</sub> kako bi se ispitala učinkovitost lebdećeg pepela kao nosača TiO<sub>2</sub> katalizatora. Sol-gel sinteza kompozita FA/TiO<sub>2</sub> provedena je otapanjem 20 ml tetrabutil titanata u 20 ml bezvodnog alkohola te je pomoću lijevka za dokapavanje dokapano 20 ml 3 mol/dm<sup>3</sup> octene kiseline. U navedenu otopinu dodano je 16 mas. % i 20 mas. % udjela čestica lebdećeg pepela modificiranih u trajanju od jednog dana (FA-1) uz snažno miješanje na magnetskoj miješalici (250 okr/min) u trajanju od 15 min (otopina A). Potom je pripravljena otopina (otopina B) koja se sastojala od 2,1 ml didecildimetilamonijevog klorida, 60 ml bezvodnog etanola i 20 ml destilirane vode. Navedena se otopina miješala na sobnoj temperaturi u trajanju od 15 min. Zatim je otopina B dodana kap po kap u otopinu A te je 3 puta dispergirana pomoću disperzera (IKA T25 digitalni TURRAX) u trajanju po 15 min s velikom brzinom raspršivanja (7 500 okr/min). Dobivena smjesa zatim je prenesena u Erlenmeyer tikvicu te je grijana na 85 °C u sušioniku u trajanju od 24 h. Dobiveni FA/TiO<sub>2</sub> kompozitni fotokatalizator nakon toga je nekoliko puta ispran destiliranom vodom i sušen 12 sati na 100 °C te kalciniran na 400 °C u trajanju od 3 sata. Uzorci su označeni kao FA/Ti-16 i FA/Ti-20, tablica 3.2. Prema prethodno navedenoj proceduri, također je pripremljen kompozitni fotokatalizator FA/Ti-20-1 kojem je dodan 1 mas. % P25 titanijeva dioksida.

**Tablica 3.2.** Sastav FA/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora.

FA/TiB uzorci	FA1 mas. %	TiB (TiO <sub>2</sub> ) mas. %	TiO <sub>2</sub> (P25) mas. %
FA1/16-TiB	16	84	-
FA1/20-TiB	20	80	-
FA1/20-TiB-1	19,8	79,2	1

### 3.2.3 Sol-gel sinteza titanijevog dioksida

Tijekom istraživanja pripravljena su tri uzorka titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) koji su pripravljena različitim postupcima sol-gel sinteze i označeni su s obzirom na postupak kao uzorci; TiV, TiCh i TiB.

#### 3.2.3.1 Sinteza TiV

$\text{TiO}_2$  fotokatalizator pripremljen je sol-gel sintezom pomoću prekursora tetrabutil-titanata. 17 ml tetrabutil titanata otopljeno je u 30 ml apsolutnog etanola uz miješanje na magnetskoj miješalici (300 okr/min) u vremenu od 30 min na sobnoj temperaturi. Potom je pripravljena otopina od 28,35 ml bezvodnog alkohola, 7,25 ml deionizirane vode i 20 ml 3 mol/dm<sup>3</sup> octene kiseline. Nastala otopina pomoću lijevka za dokapavanje dodana je prethodno pripravljenoj otopini tetrabutil-titanata te je 1 sat snažno miješana. Otopina je ostavljena stajati 20 sati na sobnoj temperaturi. Uzorak je sušen u sušioniku na 80 °C 12 sati, a kalciniranje je provedeno u vremenu od 3 sata na različitim temperaturama (400 °C, 500 °C, 600 °C).

#### 3.2.3.2 Sinteza TiCh

50 ml 3M octene kiseline pomiješano je s 12,8 ml tetrabutil titanata pri čemu se tetrabutil titanat lagano dokapavao uz snažno miješanje (300 okr/min) u trajanju od 1 sata. Nakon toga smjesa je u reaktoru zagrijana na 105 °C i 24 sata miješana. Dobiveni je talog tri puta ispran destiliranom vodom, a potom se 12 sati sušio na 80 °C. Nastali uzorak žaren je 3 sata na temperaturama 400 °C, 500 ° i 600 °C.

#### 3.2.3.3 Sinteza TiB

##### a) Priprema otopine A

20 ml tetrabutil titanata otopljeno je u 20 ml apsolutnog etanola te je u istu otopinu pomoću lijevka za dokapavanje dokapano 20 ml 3 mol/dm<sup>3</sup> octene kiseline, uz stalno miješanje na magnetskoj miješalici (250 okr/min) u trajanju od 15 min.

##### b) Priprema otopine B

2,10 ml didecil dimetil amonijevog klorida (Bardac) pomiješano je s 20 ml deionizirane vode i 60 ml apsolutnog etanola uz miješanje 15 min na magnetskoj miješalici (250 okr/min).

Potom je otopina B dodana, kap po kap, pomoću lijevka za dokapavanje u otopinu A uz konstantno miješanje. Nakon dokapavanja otopine su još sat vremena miješane pomoću disperzera pri čemu je postupak dispergiranja ponovljen 4 puta u trajanju od 15 min na 7 500 okr/min. Pripremljena suspenzija prenesena je u Erlenmayerovu tikvicu koja je dobro zabrtvljena čepom, a potom je ostavljena u sušioniku 24 sata na 85 °C. Dobivena otopina je centrifugirana i 3 puta isprana destiliranom vodom i etanolom te je sušena na 85 °C u trajanju 8 sati. Uzorak je potom žaren 3 sata na različitim temperaturama (400 °C, 500 °C, 600 °C).

### 3.2.4 In-situ sinteza PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora

Nanokompozitni fotokatalizatori polipirola s titanijevim dioksidom (PPy/TiO<sub>2</sub>) sintetizirani su in-situ kemijskom oksidacijskom polimerizacijom monomera pirola (Py) u prisustvu oksidansa željezova klorida (FeCl<sub>3</sub>). Najprije je pripremljena 0,3 mol/dm<sup>3</sup> otopina monomera pirola u 0,5 mol/dm<sup>3</sup> otopini natrijeva klorida (NaCl). Zatim je pripremljena 0,3 mol/dm<sup>3</sup> otopina oksidansa FeCl<sub>3</sub>. Molarni omjer monomera i oksidansa bio je 1:1, a molarni omjer polipirol:titanijev dioksid bio je 1:100. Polimerizacija je provedena na temperaturi do 5 °C koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, a vrijeme sinteze bilo je 90 min, 180 min i 270 minuta uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici (250 okr/min).

### 3.2.5 In-situ sinteza PPy/ZnO fotokatalizatora

Kompoziti polipirola s cinkovim oksidom (PPy/ZnO) sintetizirani su tijekom postupka polimerizacije iz monomera pirola u prisustvu željezova klorida (FeCl<sub>3</sub>) kao oksidansa. Najprije je pripremljena otopina monomera pirola u 0,5 mol/dm<sup>3</sup> otopini natrijeva klorida (NaCl). Pripremljeni su uzorci kompozita čiji je molarni omjer monomera i oksidansa iznosio 1:1 dok je maseni omjer polipirola i cinkova oksida (w (Py/ZnO)) iznosio 1:100. Sinteza je provedena pri temperaturi do 5 °C koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, a vrijeme sinteze iznosilo je 45, 60 i 75 minuta uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici (250 okr/min).

### 3.2.6 In-situ sinteza PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora

Sinteza je provedena kemijskom oksidacijskom polimerizacijom uz pomoć oksidansa amonijevog persulfata (APS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) u prisustvu TiO<sub>2</sub> nanočestica (P25). Sintetizirano je šest uzoraka sa različitim početnim masenim udjelima monomera anilina i TiO<sub>2</sub>, a ovisno o

masenim udjelima ( $w(\text{ANI}/\text{TiO}_2)$ ) uzorci su nazvani kako je prikazano u tablici 3.3. Molarni omjer monomera anilina (ANI) i oksidansa APS-a iznosio je 1:0,25, a maseni omjeri anilina i titanijevog dioksida ( $w(\text{ANI}/\text{TiO}_2)$ ) iznosili su 10, 15, 20 i 25 za uzorke: 10PANI/TiO<sub>2</sub>, 15PANI/TiO<sub>2</sub>, 20PANI/TiO<sub>2</sub> i 25PANI/TiO<sub>2</sub>.

a) Priprema otopine A

0,8 g TiO<sub>2</sub> (za sve uzorke) i 55,5  $\mu\text{l}$  koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dodano je u 50 ml redestilirane vode te je homogenizirano u ultrazvučnoj kupelji 15 min.

b) Priprema otopine B

U odmjerenoj tikvici (50 ml) pripremljena je otopina monomera anilina (ANI) u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dodano je 55,5  $\mu\text{l}$  koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (za sve uzorke) i 0,039 ml ANI (ovisno o udjelu  $w(\text{ANI}/\text{TiO}_2)$ ).

c) Priprema otopine C

U odmjerenoj tikvici pripremljeno je 50 ml otopine APS u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dodano je 55,5  $\mu\text{l}$  koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,245 g APS (dodatak APS ovisio je dodanom anilinu tj.  $n(\text{APS}) = 0,25 n(\text{ANI})$ ).

U reaktor je dodana otopina A i otopina B te su 15 minuta miješanje (500 okr/min) u cilju stabilizacije disperzije, a potom je dodana otopina C. Reakcija polimerizacije provedena je pri sobnoj temperaturi u trajanju od 24 sata. Dobiveni nanokompozitni fotokatalizator bio je zelenkaste boje koja je karakteristična za najstabilniji oblik PANI tj. emeraldin. Uzorak je odvojen centrifugiranjem (3 min, 300 okr/min), ispran redestiliranom vodom, a dobiveni talog sušen je 24 h na temperaturi od 60°C.

**Tablica 3.3.** Sastav i koncentracije kemikalija za sintezu uzoraka PANI/TiO<sub>2</sub>

Uzorci	10PANI/TiO <sub>2</sub>	15PANI/TiO <sub>2</sub>	20PANI/TiO <sub>2</sub>	25PANI/TiO <sub>2</sub>	PANI
<b>m (An)/m (TiO<sub>2</sub>)/ %</b>	10	15	20	25	-
<b>m (TiO<sub>2</sub>)/ g</b>	4	4	4	4	0
<b>V (An)/ ml</b>	0,392	0,588	0,784	0,979	0,392
<b>m (APS)/ g</b>	1,225	1,838	2,450	3,063	1,225
<b>V (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/ ml</b>	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055
<b>pH</b>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

### 3.2.7 In-situ sinteza PANI/ZnO fotokatalizatora

Sinteza nanokompozitnog PANI/ZnO fotokatalizatora provedena je in-situ kemijsko oksidacijskom polimerizacijom monomera anilina u smjesi vode i organskog otapala dietilen glikol (DEG). Sinteza nanokompozitnog fotokatalizatora provedena je na sobnoj temperaturi

pri čemu je otopina vode i dietilen glikola bila neutralna s obzirom da se ZnO fotokatalizator otapa u ostalim uvjetima. Za sintezu je upotrijebljen komercijalni ZnO te amonijev persulfat (APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) kao oksidans. Sintetizirana su tri uzorka s različitim koncentracijama dietilen glikola:  $0,02 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,024 \text{ mol/dm}^3$  i  $0,04 \text{ mol/dm}^3$ . Molarni omjer monomera anilina (ANI) i oksidansa (APS) iznosio je 1:0,25. Maseni omjer anilina i cinkova oksida ( $w(\text{ANI}/\text{ZnO})$ ) iznosio je 75 % i bio je jednak za sve priređene uzorke (15PANI/ZnO/0,02DEG, 15PANI/ZnO/0,024DEG i 15PANI/ZnO/0,04DEG) čiji je sastav prikazan u tablici 3.4. Postupak sinteze nanokompozitnog PANI/ZnO fotokatalizatora u smjesi organskog otapala i vode dan je za uzorak 15PANI/ZnO/0,02DEG.

a) Priprava otopine A

0,8 g nanočestica ZnO, 0,386 ml dietilen glikola i 0,588 ml anilina dodano je u 25 ml destilirane vode te se tako pripremljena otopina miješala u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 15 minuta. Otopina A potom se 15 minuta miješala na magnetskoj miješalici pri 250 okr/min kako bi došlo do stabilizacije čestica ZnO i anilina.

b) Priprava otopine B

0,367 g APS otopljeno je u 25 ml destilirane vode. Kemijska oksidacijska polimerizacija započela je dodavanjem otopine B u otopinu A. Reakcija je provedena u trajanju od 2 h uz konstantno miješanje na sobnoj temperaturi.

Dobiveni kompozit ispran je destiliranom vodom i centrifugiran (3 minute pri 3000 okr/min.), a potom je sušen u trajanju od 24 h pri  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tablica 3.4.** Sastav i koncentracije kemikalija za sintezu PANI/ZnO fotokatalizatora u organskom otapalu.

Uzorak	PANI/ZnO 0,02 DEG	PANI/ZnO 0,024 DEG	PANI/ZnO 0,04 DEG
$m(\text{PANI}):m(\text{ZnO})/\%$	$n(\text{ANI}):n(\text{APS}) = 1:0,25$		
$w(\text{ANI}/\text{ZnO})/\%$	15/85	15/85	15/85
$m(\text{ZnO})/\text{g}$	0,800	0,800	0,800
$V(\text{ANI})/\text{ml}$	0,588	0,588	0,588
$m(\text{APS})/\text{g}$	0,367	0,367	0,367
$V(\text{DEG})/\text{ml}$	0,386	0,466	0,777



### 3.3 KARAKTERIZACIJA ~~UZORAKA~~ FOTOKATALIZATORA

#### 3.3.1 FTIR spektroskopija

Karakterizacija ispitanih nanokompozitnih uzoraka fotokatalizatora provedena je na FTIR spektrometru, *FTIR Spectruom One* u području valnih duljina od 4000 do 600  $\text{cm}^{-1}$  korištenjem ATR komore pri čemu nije potrebna prethodna priprema uzoraka. Pojedini uzorci snimljeni su pomoću klasične komore u području valnih duljina od 4 000 do 450  $\text{cm}^{-1}$  te su bili pripremljeni u obliku pastila.

#### 3.3.2 UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektri praškastih uzoraka PPy/TiO<sub>2</sub> i kompozita snimljeni su pri 20 °C korištenjem spektrofotometra *Shimadzu UV-Vis-NIR (model UV-3600)* s integriranom sferom. Kao referentni materijal korišten je barijev sulfat (BaSO<sub>4</sub>). Uzorci sintetiziranih TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora snimljeni su na Ocean Optics USB 2000+ spektrofotometru pri rezoluciji ~ 0,3-10 nm na valnoj duljini od 200 do 800 nm.

#### 3.3.3 Rendgenska difrakcijska analiza

Za karakterizaciju strukture uzoraka sintetiziranih TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora i PPy/TiO<sub>2</sub> rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) korišten je rendgenski difraktometar *APD 2000* (CuK $\alpha$  zračenje, grafitni monokromator, NaI-Tl detektor) proizvođača ItalStructures (G.N.R. s.r.l., Novara, Italija). Karakterizacija uzoraka modificiranog lebdećeg pepela, FA/TiO<sub>2</sub> kompozita i PANI/ZnO fotokatalizatora provedena je pomoću *Shimadzu XRD 6000* rendgenskog difraktometra (CuK $\alpha$  zračenje, 40 kV 30 mA, u području 5-70°).

#### 3.3.4 Termogravimetrijska analiza

Toplinska postojanost ispitivanih uzoraka određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) *TA Instruments Q500*. Masa uzoraka iznosila je od 8 do 10 mg. Mjerenje je provedeno u struji dušika, uz protok od 100 ml/min pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C. Uzorcima je određena temperatura početne razgradnje ( $T_{95}$ ) i temperatura maksimalne razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ) maksimalna brzina razgradnje ( $dT_{\text{max}}/\text{min}$ ) te ugljenizirani ostatak ( $m_f$ ).

### 3.3.5 Pretražna elektronska mikroskopija

Analiza morfologije uzoraka provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) *Tescan VEGA 3 SEM*. Uzorci za snimanje nanoseni su na ljepljivu traku koja se nalazi na nosaču uzorka, a zatim je njihova površina presvučena vrlo tankim slojem zlata.

Korišten je i FESEM mikroskop, *JEOL field emission, JSM-7000F*. Uzorci za snimanje nisu dodatno pripremani prevlačenjem plemenitim metalima.

### 3.3.6 Transmisijska elektronska mikroskopija

Ispitivanje morfologije uzoraka provedeno je transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) *FEI/Philips C12* na 120 kV. Uzorci su pripremljeni rezanjem dijamantrnim nožem na ultramikrotomu *Leica EM UC6* dok je za snimanje korištena kamera *TEM CCD Gatan 791 Bioscan*.

### 3.3.7 Plinska adsorpcijsko-desorpcijsko analiza

BET (Brunauer-Emmett-Teller) tehnika mjerenja višeslojne adsorpcije dušika kao funkcije relativnog tlaka pomoću potpuno automatiziranog analizatora *Micromeritics ASAP 2000* (SAD). Ovom tehnikom određuje se vanjska površina i površina pora te se tako određuje ukupna specifična površina u  $\text{m}^2/\text{g}$  što daje informaciju o poroznosti materijala i veličini njegovih čestica.

### 3.3.8 Električna provodnost

Sintetiziranim nanokompozitnim fotokatalizatorima određena je električna provodnost mjerenjem električne otpornosti instrumentom *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter*. Uzorci za mjerenje pripremljeni su u obliku pastila promjera 1,3 cm i debljine  $< 1$  mm. Na glatkoj je površini uzorka uz pomoć sondi, metodom sondi s 4 točke izmjeren električan otpor. Debljina pastila izmjerena je mikrometrom, a kao konačna vrijednost debljine uzeta je srednja vrijednost 5 mjerenja.

### 3.4 ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOST

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih katalizatora određena je tijekom procesa razgradnje Reactive red 45 i Acid blue 25 bojila. Za provedbu eksperimenata pri simuliranom Sunčevom zračenju, korišten je stakleni reaktor promjera 8 cm i visine 5,5 cm te je volumen ispitivane otopine bojila iznosio 100 ml. Za provedbu eksperimenata pri UVA zračenju korištena je laboratorijska staklena čaša od 100 ml te je volumen ispitivane otopine bojila iznosio 75 ml. Za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti, pripremljene su otopine modelnih bojila koncentracije 30 mg/l uz dodatak katalizatora masene koncentracije 1 g/l. Eksperimenti su, ovisno o vrsti korištenog fotokatalizatora, provedeni u blago kiselim i neutralnim pH uvjetima (4-6,5). Prije procesa fotokatalize, proveden je proces adsorpcije bojila na fotokatalizator u trajanju od 30 minuta bez prisutnosti svjetla pri čemu se uspostavila adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža. Nakon adsorpcije proveden je proces fotokatalize u vremenu od 60 minuta, a u nekim mjerenjima u trajanju od 90 minuta.

Fotokataliza je provedena pri simuliranom Sunčevom zračenju uz korištenje solar simulatora Oriol Newport koji je opremljen lampom Osram XBO 450W i air mass filterom. Kako bi se ispitala fotokatalitička aktivnost katalizatora u UVA području (315-400 nm) kao izvor zračenja korištena je UVA lampa (Pen ray UVP lamp- Ultra Violet Products). Tijekom provedbe eksperimenata lampa je smještena u kvarcnu kivetu koja je vertikalno uronjena u sredinu čaše sa suspenzijom bojila i fotokatalizatora. Suspenzija je tijekom adsorpcije i fotokatalize miješana na magnetskoj miješalici (250 okr/min) te je svakih 15 minuta uzet alikvot uzorka (3 ml) koji je profiltriran pomoću filtera (Chromafil Xtra, 0,45 $\mu$ m). Tijekom fotokatalize praćeno je smanjenje koncentracije bojila na UV/Vis spektrofotometru (*Perkin Elmer Lambda EZ 201*) te su snimljene apsorbancije filtriranih uzoraka na valnim duljinama maksimalne apsorbancije (RR45  $\lambda_{max}$ = 542 nm, AB25  $\lambda_{max}$ = 622 nm). Pomoću izrađenih baždarnih krivulja za bojila i snimljenih apsorbancija ispitivanih uzoraka, izračunate su koncentracije bojila.

Koncentracija bojila koja se smanjuje tijekom adsorpcije i fotokatalize prikazana je kao omjer koncentracije bojila izmjerene u vremenu  $t$  i početne koncentracije bojila prije fotokatalize  $c_0$  prema izrazu (20).

$$\frac{c_t}{c_0} \quad (20)$$

gdje je  $c_0$  – koncentracija boje prije početka fotokatalize,

$c_t$  – koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize.

### **3.4.1 Određivanje ukupnog organskog ugljika**

Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) provedeno je nakon procesa fotokatalize za sve pripremljene katalizatore kako bi se odredila koncentracija bojila odnosno razgradnih produkata bojila u vodi. TOC analizom utvrđuje se stupanj mineralizacije onečišćenja (bojila) budući da tijekom fotokatalize dolazi do razgradnje bojila na razgradne produkte ili/  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ .

Određivanje ukupnog sadržaja ugljika provedeno je TOC analizatorom, TOC-V<sub>CPN</sub> 5000A Shimadzu, upotrebom NPOC metode za direktno mjerenje količine ugljika. Upotrebom ove metode pri mjerenju uklanja se anorganski ugljik iz uzorka, nakon čega se uzorak zakiseljava te se anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid.

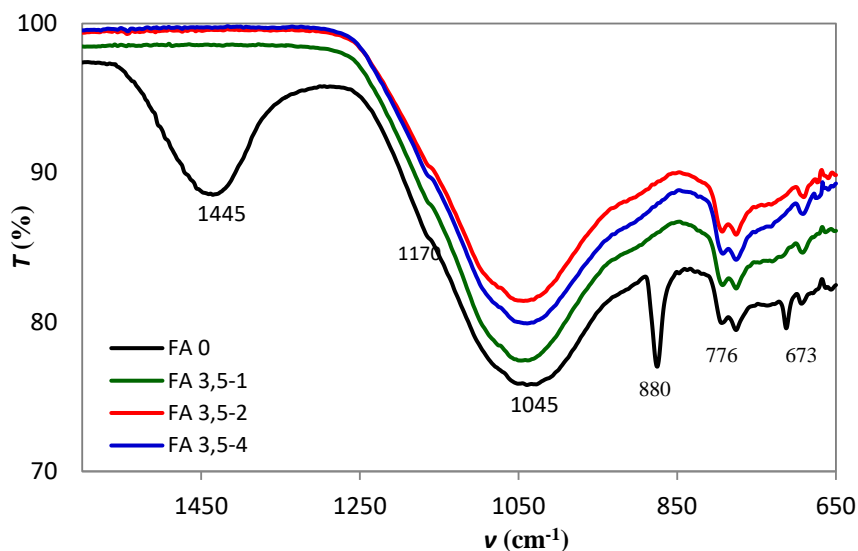
## 4 REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 ANALIZA REZULTATA MODIFIKACIJE LEBDEĆEG PEPELA

Lebdeći pepeo u velikim količinama nastaje spaljivanjem ugljena u termoelektranama i metalurškoj industriji te prilikom proizvodnje ugljikovih materijala. Nakon spaljivanja postaje homogeni otpadni materijal koji je potrebno zbrinuti. To je porozni silikat pa se može koristiti kao nosač fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  jer se na taj način omogućuje lakše izdvajanje fotokatalizatora nanometarskih dimenzija po završetku fotokatalitičkog procesa. Dodatni značaj upotrebe otpadnog lebdećeg pepela (FA) je u tome što postupkom modifikacije prelazi iz kategorije otpadnog materijala u novi proizvod. Ovakvom primjenom postaje proizvod s dodanom vrijednošću. Modifikacijom lebdećeg pepela dobiva se veća specifična površina kao i ukupni volumen čime mu se povećava kapacitet kao nosača fotokatalizatora što ima za posljedicu veću fotokatalitičku aktivnost. U tu svrhu provedena je modifikacija lebdećeg pepela  $3 \text{ mol/dm}^3$  klorovodičnom kiselinom na povišenoj temperaturi pri  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  u tri vremenske serije u trajanju od jednog, dva i četiri dana.

#### 4.1.1 Rezultati i rasprava FTIR analize

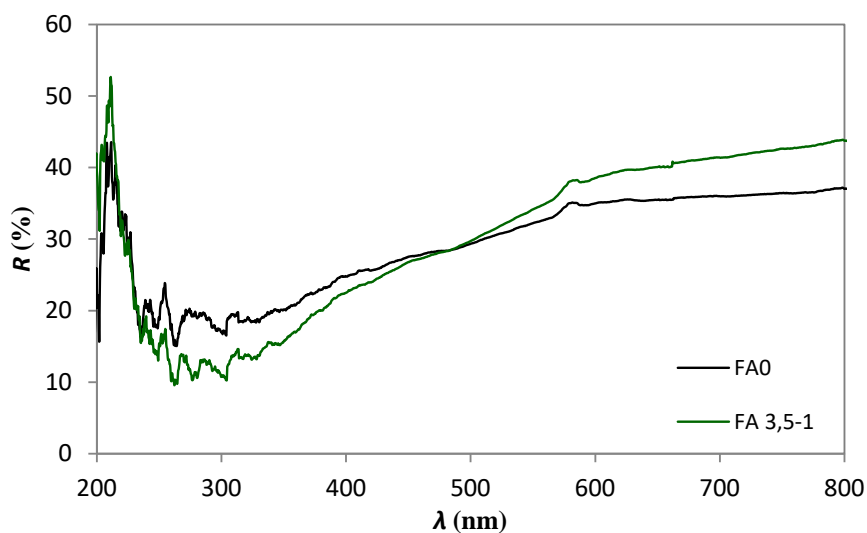
Kako bi se odredio kemijski sastav uzoraka lebdećeg pepela (FA0), provedena je FTIR spektroskopska analiza. FTIR spektri snimljenih uzoraka prikazani su na slici 4.1. gdje vibracijske vrpce odgovaraju karakterističnim vibracijskim pojedinih skupina, a vidljive su u rasponu od  $1600 \text{ cm}^{-1}$  do  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Nemodificirani uzorak lebdećeg pepela (FA0) za razliku od modificiranih uzoraka ima tri dodatna maksimuma: vibracije na  $1445 \text{ cm}^{-1}$  i na  $715 \text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama karbonatne skupine ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) te vibracije na  $880 \text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama karbonatnih iona. Navedeni maksimumi ukazuju na prisustvo karbonata u uzorku lebdećeg pepela. Preostali pikovi vidljivi na FTIR spektrima zajednički su za sve ispitivane uzorke te prikazuju vibracijske vrpce koje su karakteristične za kemijski sastav kvarca, kalcijevog silikata i mulita. Također, vidljiv je široki strmi pik koji se kod svih uzoraka proteže od  $1170 \text{ cm}^{-1}$  do  $960 \text{ cm}^{-1}$ , a odgovara vibracijama istežanja Si-O-Si veza unutar  $\text{SiO}_4$  tetraedra. Apsorbancija na  $776 \text{ cm}^{-1}$  odnosi se na simetrično istežanje Si-O-Al veza i ukazuje na veći udio Si-O-Al veza nastalih u strukturi mulita [118]. Iz FTIR spektara vidljivo je da uzorci lebdećeg pepela koji su modificirani ne sadrže karbonatne skupine pa se može zaključiti da je došlo do otapanja kalcijeva karbonta koji je prisutan u uzorku, slika 4.1.



**Slika 4.1.** FTIR spektri nemodificiranog lebdećeg pepela (FA0) i modificirani uzorci lebdećeg pepela: FA 3,5-1; FA 3,5-2; FA 3,5-4.

#### 4.1.2 Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize

UV/Vis spektroskopijom snimljeni su uzorci, a dobiveni spektri korišteni su za utvrđivanje njihove fotosenzibilnosti. Na slici 4.2. prikazani su uzorci nemodificiranog (FA0) i modificiranog letećeg pepela (FA1) koji pokazuju mala odstupanja u reflektancijama s obzirom na njihovu razliku u kemijskom sastavu.

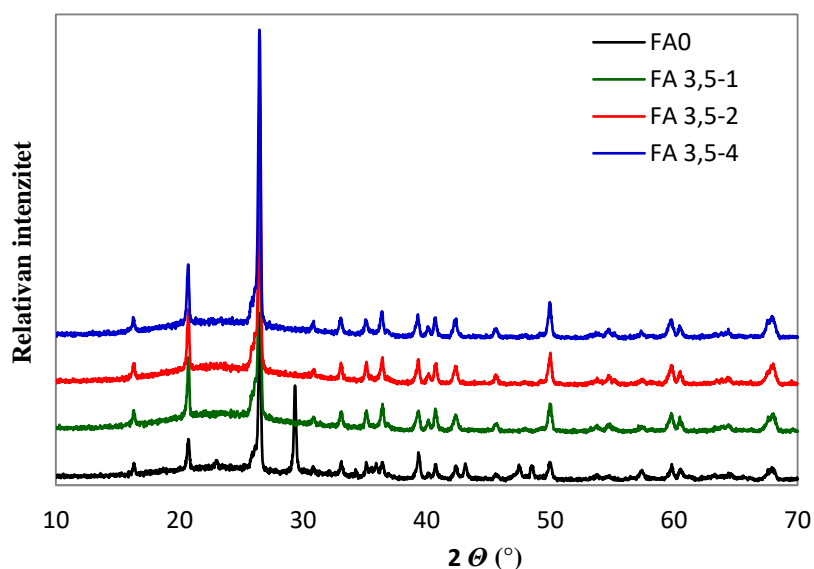


**Slika 4.2.** UV/Vis spektrogrami nemodificiranog lebdećeg pepela (FA0) i modificiranog uzorka (FA3,5-1) lebdećeg pepela.

Na valnoj duljini u intervalu od 250 do 450 nm uzorak FA 3,5-1 ima nižu reflektanciju u iznosu 10-15 % u odnosu na nemodificirani FA0 što ukazuje na dobru fotosenzibilnost u ultraljubičastom (UV) dijelu Sunčevog zračenja.

#### 4.1.3 Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) metoda je koja se koristi za kvalitativnu analizu materijala odnosno karakteriziranje kristalne strukture uzoraka. Kako bi se utvrdio utjecaj modifikacije na strukturu i kemijski sastav lebdećeg pepela, uzorci nemodificiranog (FA0) i modificiranog (FA) lebdećeg pepela analizirani su XRD analizom. Na slici 4.3. prikazani su difraktogrami nemodificiranih i modificiranih uzoraka koji sadrže uske difrakcijske linije karakteristične za kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) (ICDD PDF#46-1045) pri vrijednostima kuteva  $2\theta$  od  $20,86^\circ$  (100),  $26,64^\circ$  (101),  $36,54^\circ$  (110),  $39,46^\circ$  (102),  $50,14^\circ$  (112), itd. te difrakcijske linije karakteristične za mulit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) (ICDD PDF#79-1450) pri vrijednostima kuteva  $2\theta$  od  $16,43^\circ$  (110),  $25,97^\circ$  (120),  $26,27^\circ$  (210),  $33,23^\circ$  (220),  $35,28^\circ$  (111),  $39,28^\circ$  (201),  $40,88^\circ$  (121),  $42,59^\circ$  (230), itd. Analizirani uzorci pepela također sadrže karakteristične linije koje potvrđuju prisutnost kalcijevog silikata (ICDD PDF#49-0442), magnetita (ICDD PDF#19-0629) te hematita u manjem udjelu (ICDD PDF#33-0664).



**Slika 4.3.** XRD difraktogrami nemodificiranog lebdećeg pepela (FA0) i modificirani uzorci lebdećeg pepela: FA 3,5-1; FA 3,5-2; FA 3,5-4.

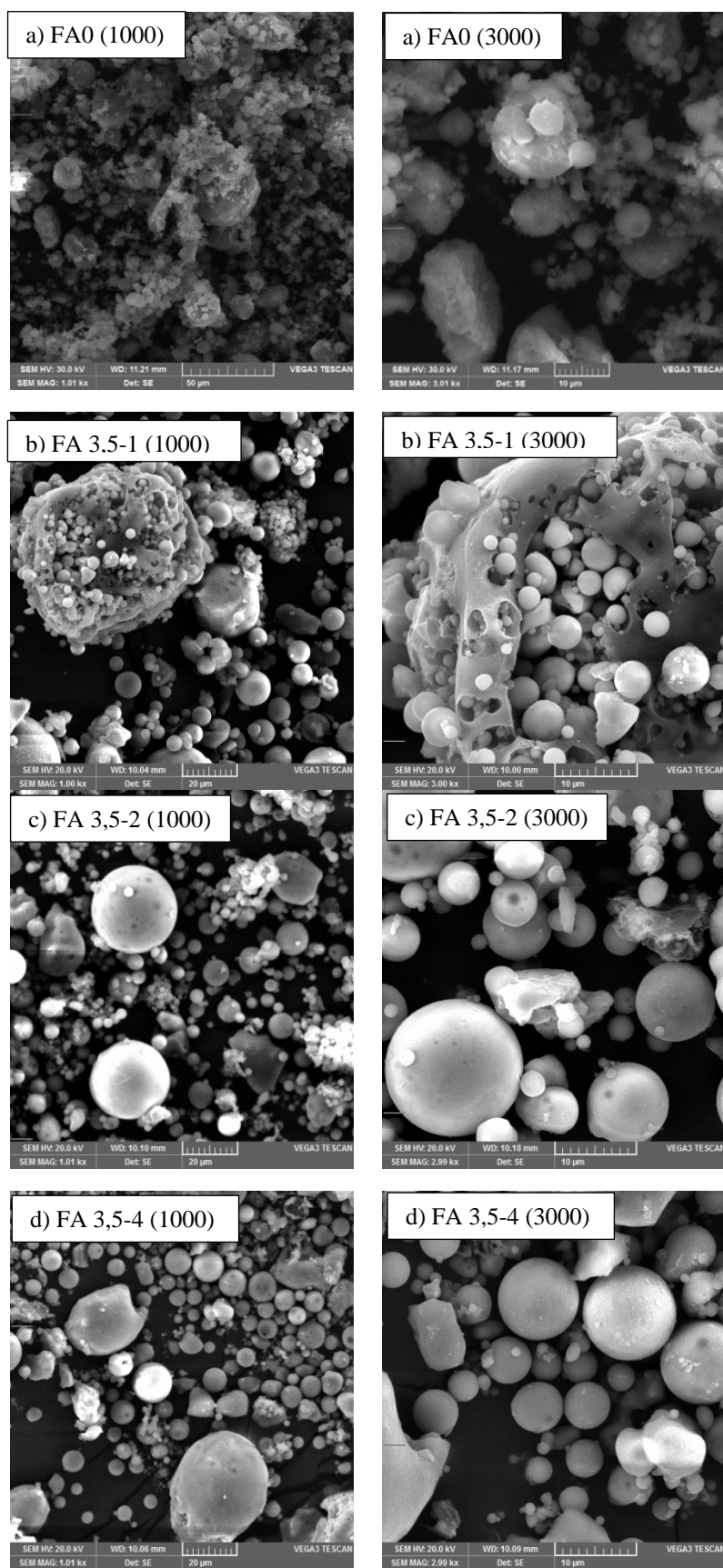
Mala difrakcijska linija koja se nalazi pri vrijednosti kuta  $23^\circ$   $2\theta$  kod nemodificiranog uzorka FA0, karakteristična je potvrda prisutnosti amorfno materijala, najvjerojatnije

amornog materijala kao što je silicij koji je uobičajen u sastavima lebdećeg pepela. Također, u uzorku FA0 prisutan je i kalcit (ICDD PDF#05-0586) vidljiv na  $29.41^{\circ}2\theta$  koji je otopljen tijekom modificiranja pepela s klorovodičnom kiselinom budući da je došlo do reakcije s  $\text{CaCO}_3$  [119]. Posljedično tome, uzorci modificiranih FA pokazali su povećanje intenziteta preostalih difrakcijskih linija što bi se moglo tumačiti kao relativno povećanje sadržaja preostalih kristalnih faza kao posljedica postupka modifikacije, tj. otapanja kalcitnih faza. Uzorci koji su tretirani samo 1 dan, u odnosu na uzorke tretirane 2 i 4 dana, nemaju gotovo nikakvu razliku u sastavu strukture i mikrostrukture.

#### 4.1.4 Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) pogodna je metoda kojom se karakterizira i analizira struktura i morfologija nekog materijala. Na slici 4.4. prikazani su mikrografi nemodificiranog (FA0) i modificiranih (FA) uzoraka lebdećeg pepela. Na prikazanim mikrografima može se vidjeti da se čestice lebdećeg pepela prije i nakon modifikacije značajno razlikuju (Slika 21 a) i c)). Okrugle čestice (cenosfere) lebdećeg pepela prije modifikacije (FA0) prikazane na Slici 21 a) nisu jasno vidljive već izgledaju kao da su prekrivene (presvučene) te su aglomerirane. Na mikrografima uzorka FA 3,5-1 (Slika 21 b)) vidljive su dispergirane cenosfere i pokoji aglomerat veličine  $80\ \mu\text{m}$  s djelomično obloženom površinom čija je raspodjela veličine čestica otprilike 2 do  $20\ \mu\text{m}$ . Na mikrografima uzoraka FA koji su tretirani tijekom 2 dana (Slika 4.4. c)) i 4 dana (Slika 4.4. d)) vidljive su dispergirane cenosfere. Modificirani uzorci FA sastoje se uglavnom od sferičnih oblika čestica različitih veličina, veliki udio čestica čine čestice veličine od 5 do  $20\ \mu\text{m}$ . Sferični oblik čestica pepela posljedica je procesa njihova nastajanja, odnosno izgaranja. Kada se praškasti minerali ugljena pri vrlo visokim temperaturama spaljuju u kotlu, površinska napetost dobivene faze taljevine uzrokuje formiranje okruglih odnosno sferičnih čestica. Pritom se mogu formirati čvrste okrugle čestice bez pora, šuplje sferne čestice (eng. cenospheres) te šuplje sferne čestice ispunjene s više manjih sferičnih čestica (eng. plerospheres). Na prikazanim mikrografima, vidljivo je da modifikacijom čestica lebdećeg pepela  $3,5\ \text{mol/dm}^3$  klorovodičnom kiselinom dolazi do otapanja kalcita koji oblaže cenosfere čime se oslobađa i povećava njihova površina, ali i ukupni volumen pora.

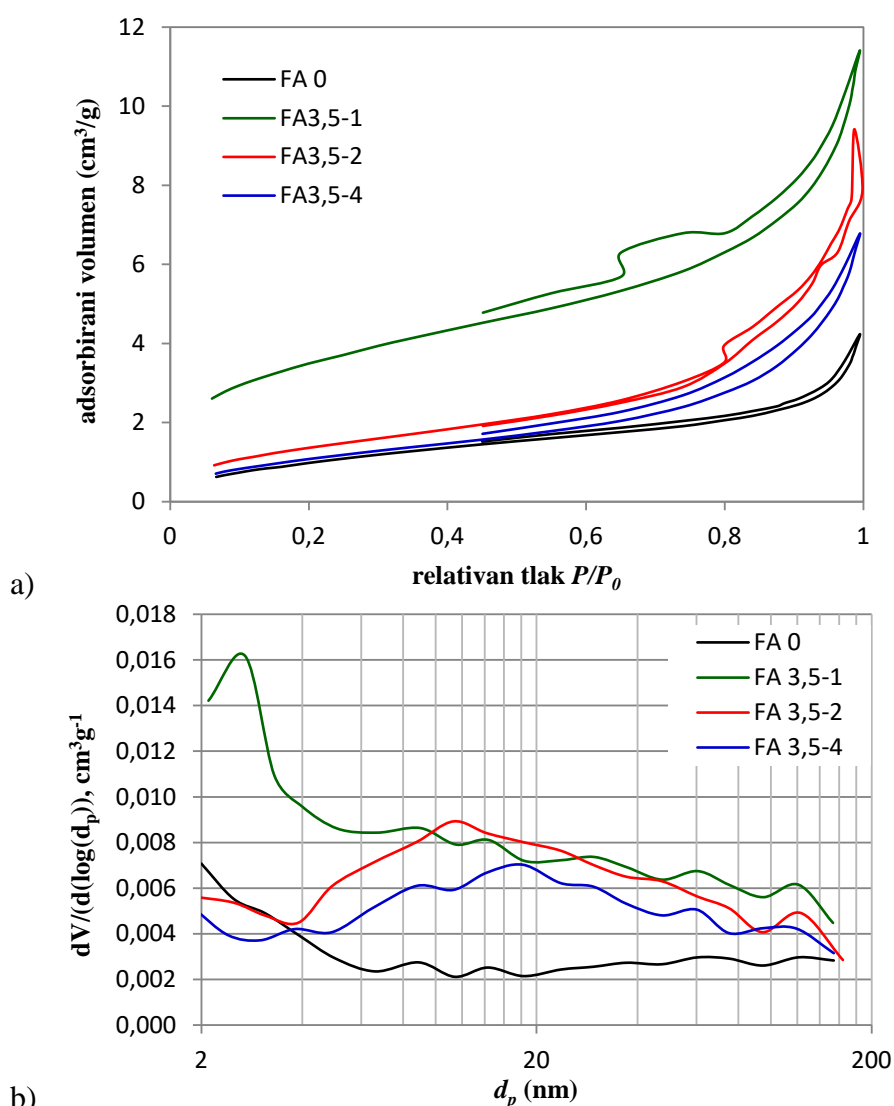




**Slika 4.4.** SEM mikrografi: a) nemodificiranog lebdećeg pepela (FA0) b) - d) modificiranog lebdećeg pepela: FA 3,5-1; FA 3,5-2; FA 3,5-4 kod povećanja 1 000x i 3 000x.

#### 4.1.5 Rezultati i rasprava plinske adsorpcijsko-desorpcijske analize

Utjecaj modifikacije lebdećeg pepela klorovodičnom kiselinom na promjenu veličine čestica ispitan je pomoću plinske adsorpcijsko-desorpcijske analize. Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda omogućuje određivanje specifične površine praškastih uzoraka te ukupnog volumena pora čestica, a temelji se na višeslojnoj adsorpciji inertnog plina (npr. dušika) na površinu čestica. Ukupni volumen pora računa se pomoću volumena plina adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku pri konstantnoj temperaturi. Ova metoda predstavlja Langmuirovu teoriju adsorpcije primijenjenu na višeslojnu adsorpciju, a kao rezultati se dobivaju izoterme karakterističnog S oblika, Slika 4.5. a).



**Slika 4.5.** Krivulje a) adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika b) raspodjela veličina pora za uzorke: nemodificiranog lebdećeg pepela (FA0), modificiranog lebdećeg pepela FA3,5-1, FA3,5-2, FA3,5-4.

Iz adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma, može se zaključiti da modificirani uzorci lebdećeg pepela imaju značajno veći volumen u odnosu na nemodificirani uzorak. Najveći ukupni volumen pora primijećen je za uzorak koji je modificiran jedan dan (FA 3,5-1). Iz krivulja raspodjele veličina čestica prikazanih na slici 4.5. b), također je vidljivo da s modifikacijom dolazi do promjene veličine čestica. Primijećeno je da se mijenja udio pojedinih frakcija s obzirom na veličinu dok je za uzorak FA 3,5-1 primijećena samo jedna frakcija čestica u rasponu veličina od 2 nm do 5 nm. To ukazuje da je nakon modifikacije lebdećeg pepela došlo do smanjenja veličine čestica, a povećanja njihove specifične površine. Vrijednosti specifične površine i ukupni volumen pora za ispitivane uzorke dani su u tablici 4.1. Iz rezultata je vidljivo da je nakon procesa modifikacije došlo do promjene strukture lebdećeg pepela budući da je došlo do znatnog povećanja specifične površine (BET) i ukupnog volumena pora uzorka. Na temelju dobivenih rezultata, može se zaključiti da uzorak FA 3,5-1 ima najbolje rezultate jer je specifična površina čestica porasla s  $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$  na  $12,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , a ukupni volumen pora s  $6,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  na  $16,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  što čini povećanje od gotovo tri puta.

**Tablica 4.1.** Specifična površina (BET) i ukupni volumen pora nemodificiranog (FA0) i modificiranog lebdećeg pepela (FA).

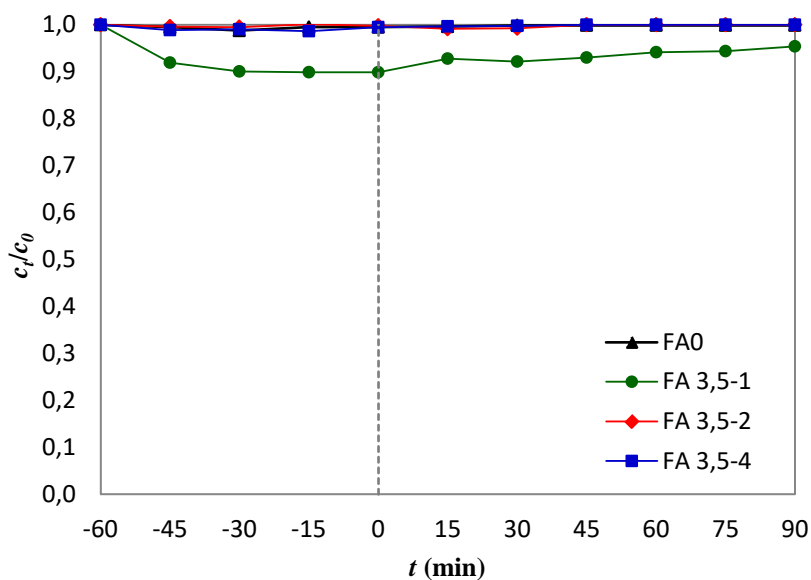
Naziv uzorka	Specifična površina (BET) $\text{m}^2/\text{g}$	Ukupni volumen pora $\text{cm}^3/\text{g}$
FA 0	3,9310	$6,312 \times 10^{-3}$
FA 3,5-1	12,8021	$16,12 \times 10^{-3}$
FA 3,5-2	4,7412	$14,819 \times 10^{-3}$
FA 3,5-4	3,7481	$10,102 \times 10^{-3}$

Na temelju rezultata kemijske modifikacije lebdećeg pepela zaključeno je da je uzorak FA 3,5-1 najpogodniji nosač katalizatora te je u nastavku istraživanja korišten za pripremu FA/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora.

#### 4.1.6 Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti

Za nemodificirani i modificirane uzorke lebdećeg pepela, provedeno je ispitivanje adsorpcije u trajanju od 60 minuta i fotokatalitičke razgradnje azo bojila RR45 u trajanju od 90 minuta kako bi se utvrdila njihova aktivnost pri simuliranom Sunčevom zračenju. Na slici 4.6. vidljivo je da je uzorak FA 3,5-1 adsorbirao 10 % bojila, ali je tijekom fotokatalitičke

razgradnje došlo do pojave desorpcije čime se cca 5 % bojila desorbiralo s površine fotokatalizatora u otopinu te po završetku fotokatalize smanjenje obojenja iznosi svega 5%. Na slici je također vidljivo da ostali uzorci nisu pokazali fotokatalitičku kao ni adsorpcijsku aktivnost.



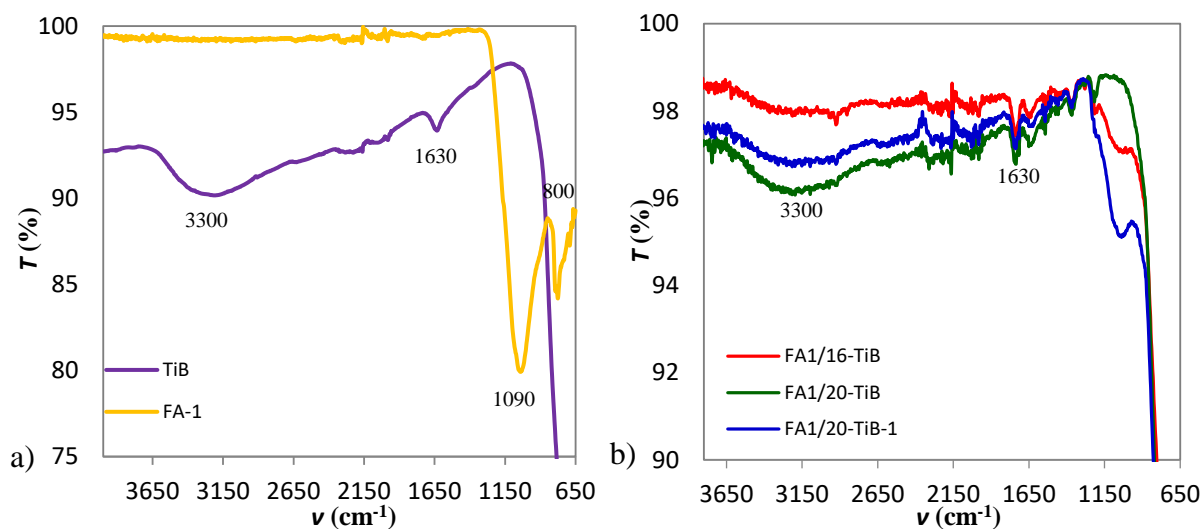
**Slika 4.6.** Obezbojenje suspenzije nakon procesa adsorpcije i fotokatalize s fotokatalizatorima: nemodificirani (FA0) i modificirani lebdeći pepeo (FA3,5-1, FA3,5-2, FA3,5-4) pri simuliranom Sunčevom zračenju ( $\gamma_{RR45} = 30 \text{ mg/l}$ ,  $\gamma_{kat} = 1 \text{ g/l}$ ,  $\text{pH} = 6,8$ ).

## 4.2 ANALIZA REZULTATA PRIPRAVE FOTOKATALIZATORA FA/TiO<sub>2</sub>

Prema rezultatima kemijske modifikacije lebdećeg pepela, uzorak FA 3,5-1 dalje je korišten u pripremi FA/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora. Svrha modifikacije lebdećeg pepela bila je povećanje specifične površine i ukupnog volumena kako bi bio pogodan nosač TiO<sub>2</sub> katalizatora. Naime, nanočestice TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora podložne su agregiranju čime se katalizatoru smanjuje specifična površina, a time i dodirna površina na kojoj se odvija razgradnja onečišćenja (bojila), tj. time mu se smanjuje fotokatalitička efikasnost. In-situ sol-gel sintezom TiO<sub>2</sub> s lebdećim pepelom (FA) pripremljeni su FA/TiO<sub>2</sub> nanokompozitni fotokatalizatori kako bi se ispitala njegova svojstva kao nosača katalizatora.

### 4.2.1 Rezultati i rasprava FTIR analize

FTIR spektri sintetiziranog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora i modificiranog lebdećeg pepela FA-1 prikazan na slici 4.7. a), a fotokatalizatora FA/TiB prikazani su na slici 4.7. b). Karakteristična vibracijska vrpca istezanja Ti-O-Ti veze u TiO<sub>2</sub> fotokatalizatoru nalazi se na 524 cm<sup>-1</sup> i nije vidljiva zbog ograničenja instrumenta, ali su prisutne vibracijske vrpce istezanja i deformacije OH grupa i vode na 3300 i 1630 cm<sup>-1</sup> [120].



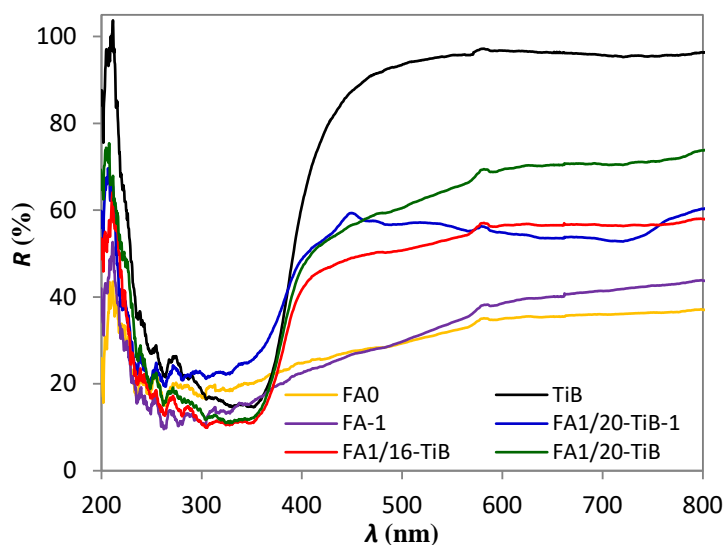
**Slika 4.7.** FTIR spektri a) sintetiziranog TiO<sub>2</sub> uzorka i modificiranog lebdećeg pepela i b) FA/TiO<sub>2</sub> katalizatora.

Kod uzoraka modificiranog pepela FA-1, vidljive su vibracijske vrpce Si-O-Si lančanih struktura na 1090 cm<sup>-1</sup>, 800 i 780 cm<sup>-1</sup>. Na slici 4.7. b) za FA/TiB kompozitne uzorke, koji se razlikuju s obzirom na udio lebdećeg pepela (16 mas. %, 20 mas. %), vidljive su vibracijske

vrpce koje su karakteristične za lebdeći pepeo i  $\text{TiO}_2$ , a posebno su dobro vidljive vrpce za  $\text{TiO}_2$  budući da je on smješten na površini lebdećeg pepela (FA).

#### 4.2.2 Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopije

UV/Vis spektroskopijom snimljeni su uzorci FA1/ $\text{TiO}_2$  katalizatora, a spektri su prikazani na slici 4.8. Analiza je provedena kako bi se ispitaio utjecaj sastava pripremljenih FA1/TiB nanokompozitnih katalizatora na fotoosjetljivost. Nemodificirani (FA) i modificirani uzorak (FA1) lebdećeg pepela pokazali su malo odstupanje u reflektanciji unatoč njihovom različitom kemijskom sastavu. U interval od 200 do 400 nm za oba uzorka (FA, FA-1) vidljiva je reflektancija od 15 do 20 % što ukazuje na dobru fotoosjetljivost u UV djelu spektra, dok je reflektancija u vidljivom dijelu spektra povećana i iznosi 37 % i 44 %. Spektri nanokompozitnih uzoraka u UV području vrlo su sličnih vrijednosti kao i kod sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  (TiB) fotokatalizatora [121]. U području 220-390 nm, reflektancije sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  i kompozitnih FA1/ $\text{TiO}_2$  uzoraka razlikuju se svega 10-20 % pri čemu je kod uzorka FA1/16-TiB vidljiva nešto šira vrpca.



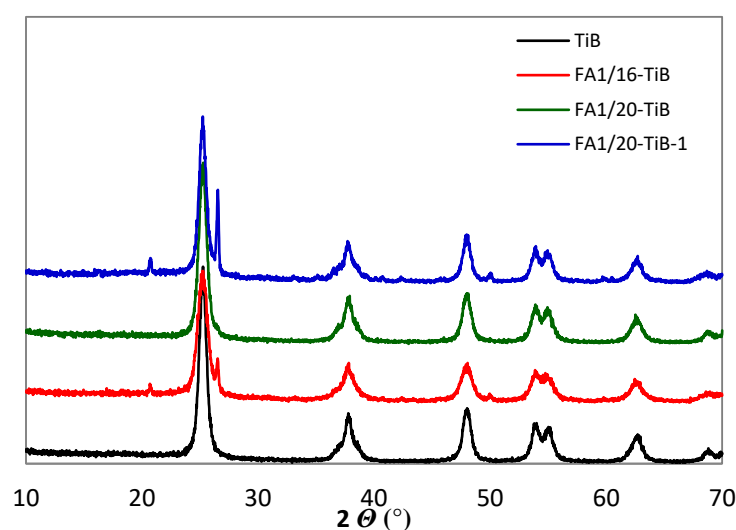
**Slika 4.8.** UV/Vis spektri čistih komponenta, sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  i uzorka lebdećeg pepela (FA1) te FA1/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitnih fotokatalizatora.

U vidljivom dijelu područja (400-800 nm), spektri se razlikuju te je vidljivo da uzorak sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  (TiB) ima lošu aktivnost jer reflektira 80 % zračenja u tom području. Za razliku od kompozitnih uzorka FA1/20-TiB, FA1/20-TiB-1 i FA1/16-TiB čije reflektancije iznose 70 %, 58 %, 55 %. Može se zaključiti da uzorci pripremljeni s modificiranim lebdećim

pepelom imaju bolju fotoaktivnost u vidljivom, ali i u UV području spektra. Poznato je da je fotoaktivnost rezultat apsorpcije UV i vidljivog svjetla pri čemu dolazi do aktivacije  $\text{TiO}_2$  katalizatora ukoliko je energija upadnog zračenja veća ili jednaka od energije zabranjene zone. Fotoaktivnost je vrlo važan faktor u fotokatalizi jer omogućuje lakšu aktivaciju fotokatalizatora pri čemu nastaju elektroni i šupljine koji sudjeluju u razgradnji onečišćenja.

#### 4.2.3 Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize

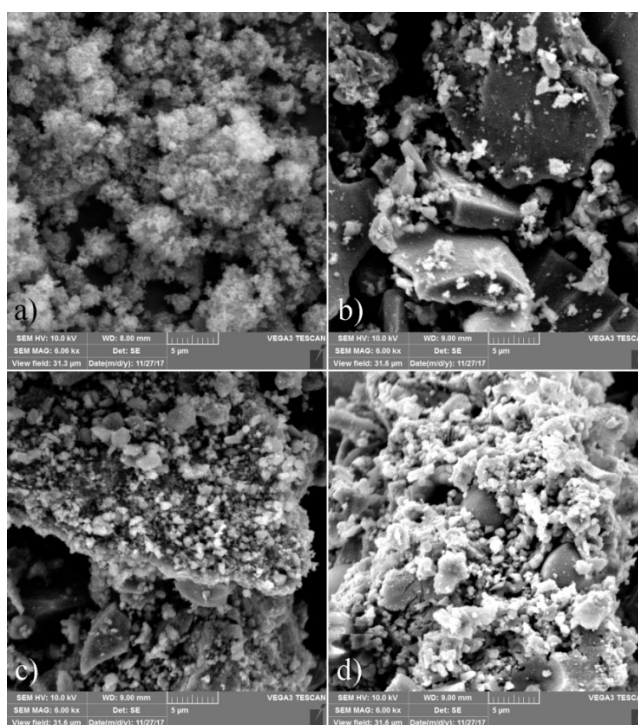
Difraktogrami uzoraka sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  (TiB) i FA1/ $\text{TiO}_2$  kompozitnih fotokatalizatora prikazani su na slici 4.9. Difraktogrami  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora sintetiziranog iz tetrabutil titanata pokazuju prisutnost samo jedne kristalne faze, anatas faze (ICDD PDF#21-1272) dok prisutni široki pikovi ukazuju na formiranje nanočestica. Uzorci FA1/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita također pokazuju prisutnost kristalne faze anatasa kao dominantne te su vidljive i kristalne faze kvarca ( $2\theta$  at  $20.86^\circ$  (100),  $26.64^\circ$  (101)) i mulita ( $2\theta$  at  $25.97^\circ$  (120),  $26.27^\circ$  (210)). S obzirom na dobivenu strukturu i nanostrukturiranu morfologiju, sintetizirani uzorci su pogodni katalizatori za primjenu u procesu fotokatalize.



**Slika 4.9.** XRD difraktogrami sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  i FA1/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitnih fotokatalizatora.

#### 4.2.4 Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije

Morfologija FA1/TiB nanokompozitnih fotokatalizatora analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom kako bi se utvrdila veličina kristala i moguće agregiranje čestica. Dobiveni mikrografi sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  i FA1/TiB nanokompozita s različitim udjelima modificiranog lebdećeg pepela (16 i 20 mas. %) te mikrograf uzorka koji sadrži i 1 % P25 ( $\text{TiO}_2$ ) katalizatora prikazani su na slici 4.10. a)-d).



**Slika 4.10.** SEM mikrografi a) sintetizirani  $\text{TiO}_2$ , b) FA1/16-TiB, c) FA1/20-TiB d) FA1/20-TiB-1 nanokompozitni fotokatalizatori.

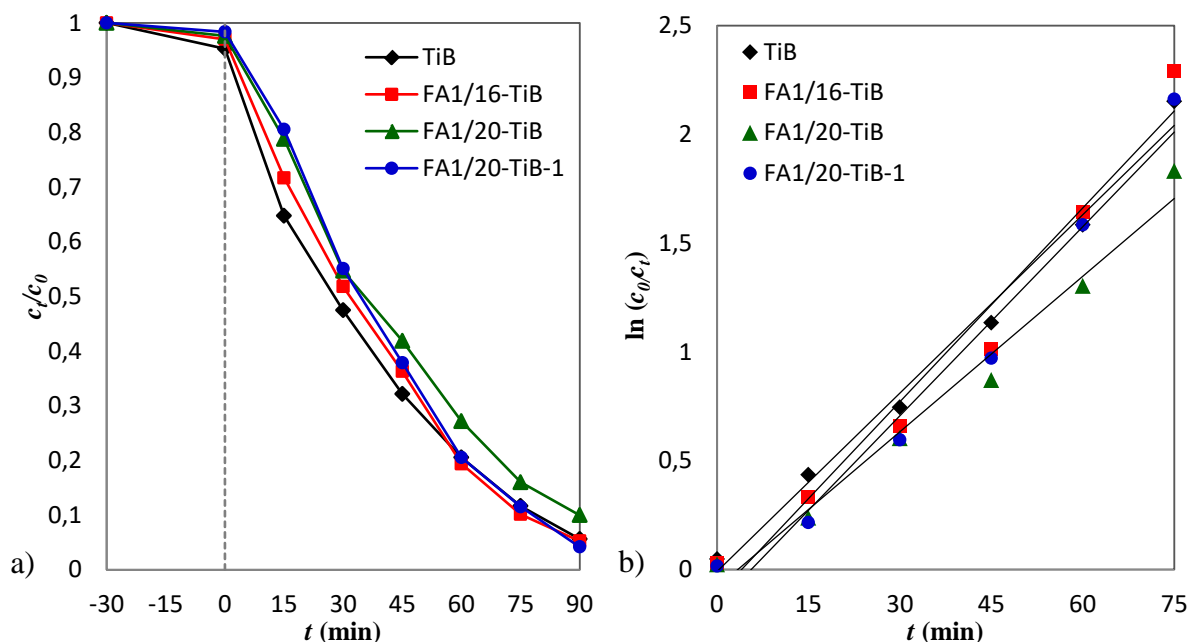
Svi pripremljeni uzorci pokazuju nastajanje drugačije morfologije u odnosu na sintetizirani TiB uzorak koji ima finu, pahuljičastu morfologiju. Uzorci kompozitnih fotokatalizatora FA/TiB pokazuju da  $\text{TiO}_2$  prekriva veće čestice lebdećeg pepela te su one zasebno slabo vidljive. Na primjer, na slici 4.10. vidljive su zasebne sferične čestice lebdećeg pepela nakon modifikacije. Porastom koncentracije  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora prekrivenost čestica lebdećeg pepela je i veća što je izraženije kod uzoraka FA1/20-TiB and FA1/20-TiB-1.

#### 4.2.5 Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti

Fotokatalitička aktivnost FA1/TiB nanokompozitnih fotokatalizatora ocijenjena je tijekom fotokatalize gdje je praćen proces razgradnje RR45 bojila pri UVA zračenju. Parametri koji mogu utjecati na efikasnost fotokatalize su koncentracija katalizatora i bojila,



pH vrijednost, vrijeme trajanja fotokatalize i temperatura. Iz literature je poznato da je najpovoljniji  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator najdjelotvorniji pri pH 3 jer je njegova površina u kiselom mediju pozitivno nabijena, a u lužnatom negativno. S obzirom da RR45 bojilo sadrži negativno nabijene sulfonske grupe, u kiselom mediju došlo bi do pojave vrlo visoke adsorpcije bojila na površinu fotokatalizatora. Mjerenja su stoga provedena u neutralnim uvjetima pri pH 6,8 što je ujedno ekonomski i ekološki opravdano. Rezultati su prikazani na slici 4.11 a) gdje se može uočiti vrlo mala adsorpcija (1-3 %) kod svih uzoraka.



**Slika 4.11.** Koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalitičke razgradnje b) brzina kemijske razgradnje bojila u vremenu s  $\text{TiO}_2$  i FA1/TiB nanokompozitnim fotokatalizatorom pri UVA zračenju ( $\gamma_{\text{RR45}}=30 \text{ mg/l}$ ,  $\gamma_{\text{kat}}=1 \text{ g/l}$ , pH =6.8).

Tijekom fotokatalize svi su uzorci pokazali jako dobru fotokatalitičku aktivnost te je uklonjeno 95 % bojila. Uzorak sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora pokazao je bolju efikasnost razgradnje bojila u prvih 60 minuta procesa, a potom su svi uzorci bili jednako efikasni te su uklonili 95 % bojila. Slabija fotokatalitička razgradnja uočena je kod uzorka FA1/20-TiB koji je na kraju procesa uklonio 90 % bojila. Razlika u efikasnosti uzoraka FA1/20-TiB i FA1/16-TiB može se pripisati slabijim interakcijama između bojila i TiB. Kinetika razgradnje bojila pomoću metalnih oksida može se pratiti Langmuir-Hinshelwood mehanizmom koja opisuje reakcije prvog reda [122]. Odnos između duljine trajanja fotokatalize i konstante brzine razgradnje RR45 bojila prikazana je linearnom korelacijom ( $\ln(c_0/c_i)$  vs.  $t$ ) na slici 4.11 b) te ukazuje na reakciju pseudo-prvog reda za sve ispitivane

uzorke kompozita. U tablici 4.2. su prikazane vrijednosti  $k_{app}$  te se može vidjeti da uzorci  $\text{TiO}_2$  i FA1/16-TiB i FA1/20-TiB imaju nešto veću fotokatalitičku aktivnost od uzorka TiB.

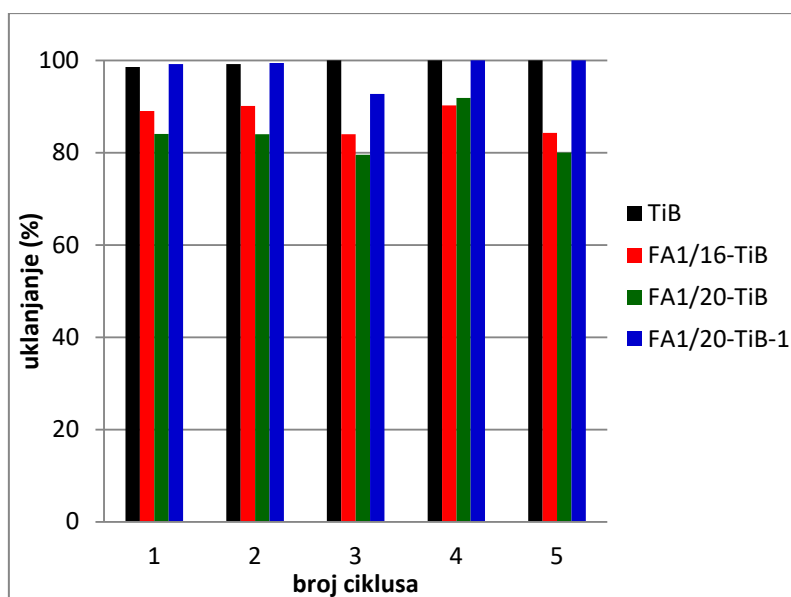
**Tablica 4.2.** Vrijednosti prividnih konstanti brzine reakcije ( $k_{app}$ ) razgradnje RR45 bojila i regresijski koeficijenti iz grafa  $\ln(C_0/C_t) = k_{app} t$ , za ispitivane uzorke.

	<b>TiB</b>	<b>FA1/16-TiB</b>	<b>FA1/20-TiB</b>	<b>FA1/20-TiB-1</b>
$k_{app}, \text{min}^{-1}$	0,0304	0,0325	0,0255	0,0342
$R^2$	0,9784	0,9718	0,9816	0,9503

Provedeno ispitivanje ukazuje da kompozitni uzorci koji sadrže modificirani lebdeći pepeo imaju veću fotokatalitičku aktivnost od uzorka TiB pri djelovanju UVA zračenja jer je UV/Vis analiza pokazala da su u tom području kompozitni uzorci više aktivni, Slika 4.8. Zbog toga FA1/TiB kompozit može proizvesti više para elektron-šupljina te se uz sinergijsko djelovanje  $\text{TiO}_2$  i lebdećeg pepela povećava fotokatalitička aktivnost.

#### 4.2.5.1 Ispitivanje stabilnosti fotokatalizatora provedbom uzastopnih fotokataliza

Stabilnost FA/TiB nanokompozitnih fotokatalizatora radi mogućnosti ponovne upotrebe ispitana je kroz praćenje efikasnosti fotokatalize provedene u četiri uzastopna ciklusa. Fotokataliza u svim ciklusima provedena je pri istim uvjetima kao i u prvom ciklusu, a opisana je u prethodnom poglavlju. Fotokatalizatori po završetku pojedinog fotokatalitičkog procesa nisu dodatno termički ili kemijski tretirani te su dijelom opterećeni bojilom iz prethodnog ciklusa. Rezultati fotokatalize prikazani su postotkom degradacije bojila nakon provedene fotokatalize u trajanju od 90 minuta, Slika 4.12. Rezultati su pokazali da sintetizirani  $\text{TiO}_2$  (TiB) uzorak ima jednaku fotokatalitičku aktivnost tijekom sva četiri ciklusa koja iznosi 99 %. Vrlo visoku fotokatalitičku efikasnost ima i uzorak FA1/20-TiB-1 nanokompozita koji u odnosu na ostale kompozite razgradi također 99 % bojila. Tijekom provedenog ispitivanja uočeno je da svi kompozitni uzorci imaju jako dobru fotokatalitičku aktivnost koja je postojana tijekom provedbe uzastopnih fotokatalitičkih procesa i bez provedbe kemijske ili termičke obrade katalizatora.



**Slika 4.12.** Postotak degradacije RR45 bojila nakon četiri uzastopna ciklusa fotokatalize s  $\text{TiO}_2$  i FA1/TiB nanokompozitnim fotokatalizatorima pri UVA zračenju ( $\gamma_{\text{RR45}}=30$  mg/l,  $\gamma_{\text{kat}}=1$  g/l, pH =6,8).

### 4.3 ANALIZA REZULTATA TITANIJEVA DIOKSIDA

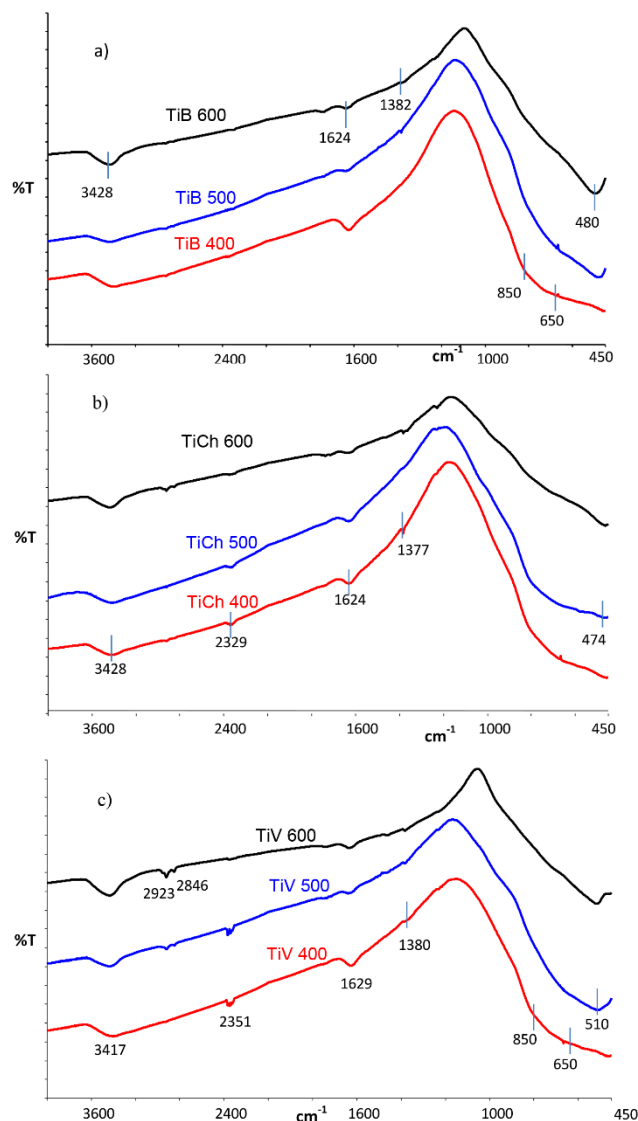
Kako bi se mogao pripremiti kompozitni fotokatalizator na osnovi titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) i lebdećeg pepela kao nosača katalizatora, bilo je neophodno istražiti uvjete sol-gel sinteze. Sol-gel sintezom pripremljena su tri uzorka  $\text{TiO}_2$  (TiV, TiCh, TiB), a uzorci su različito označeni s obzirom na različite uvjete sinteze. Uzorci  $\text{TiO}_2$  prvo su detaljno karakterizirani, a potom im je određena fotokatalitička efikasnost razgradnjom RR45 i AB25 bojila.

#### 4.3.1 Rezultati i rasprava FTIR analize

FTIR spektri različito sintetiziranih  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora koji su kalcinirani na 400 °C, 500 °C i 600 °C, prikazani su na slici 4.13. Široka apsorpcijska vrpca na 3 428  $\text{cm}^{-1}$  i vrpca na 1 624  $\text{cm}^{-1}$  predstavljaju vibracije istezanja i deformacije karakteristične za fizikalno adsorbiranu vodu na  $\text{TiO}_2$ . Navedene vibracije prisutne su kod svih uzoraka bez obzira na sastav, morfologiju i agregaciju uzoraka što može imati ulogu ukoliko se takvi uzorci koriste za specifičnu primjenu. Vrlo male vrpce na 2 923  $\text{cm}^{-1}$ , 2 846  $\text{cm}^{-1}$  i 1 382  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju C-H vibracijama unutar  $-\text{CH}_3$  grupa te se pretpostavlja da potječu iz ugljikovodične skupine octene kiseline koja je korištena tijekom sinteze (viša je apsorpcija za TiCh i TiV uzorke). Vibracijske vrpce na 2351  $\text{cm}^{-1}$  kod uzoraka TiV i 2329  $\text{cm}^{-1}$  kod uzoraka TiCh potječu od asimetričnog istezanja C=O veze u molekulama ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) iz zraka [123]. Široke apsorpcijske vrpce koje se pojavljuju u području nižih frekvencije u rasponu od 450  $\text{cm}^{-1}$  do 850  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične su za simetrične vibracije istezanja Ti-O-Ti veza s promatranim maksimumom na oko 500  $\text{cm}^{-1}$  što odgovara vibracijama istezanja Ti-O veza formiranih tijekom reakcije kondenzacije u sol-gel sintezi. Promjena intenziteta apsorpcije pri višim temperaturama kalciniranja ukazuje na promjenu kristaliničnosti. XRD analizom potvrđeno da od svih analiziranih uzoraka jedino uzorci TiV 500 i TiV 600 sadrže kristalnu fazu rutila što je također potvrđeno rezultatima FTIR analize karakterističnim vibracijskim vrpca na 500  $\text{cm}^{-1}$  i 510  $\text{cm}^{-1}$ . Povećanjem temperature kalciniranja od 500 do 600 °C došlo je do manjeg pomaka vrpce te smanjenja njihovog intenziteta.

Iz promjena vibracijskih vrpca na FTIR spektrima može se zaključiti da uvjeti sinteze kao što su temperatura, duljina trajanja sinteze, upotreba polaznih kemikalija i temperatura kalciniranja utječu na dobivanje različitog kemijskog sastava i strukture  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora.

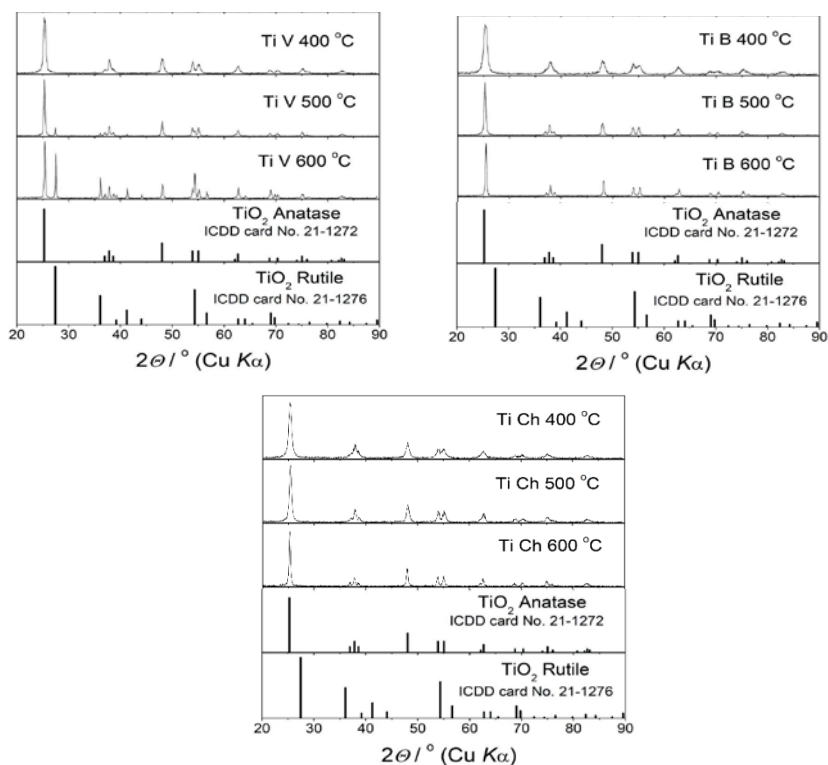
Prisutnost nekih grupa i pri vrlo niskim koncentracijama može utjecati na interakcije između katalizatora i onečišćujućih tvari zbog različitog naboja na površini TiO<sub>2</sub> katalizatora.



**Slika 4.13.** FTIR spektri sintetiziranih TiO<sub>2</sub> uzoraka: a) TiB, b) TiCh, c) TiV, kalciniranih na 400 °C, 500 °C i 600 °C.

#### 4.3.2 Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize

Da bi se odradila čistoća i količina pojedinih kristalnih faza anatasa i rutila u sintetiziranim uzorcima TiO<sub>2</sub>, provedena je rendgenska difrakcijska analiza. Za utvrđivanje faznog sastava uzoraka TiO<sub>2</sub>, provedeno je utočnjavanje Rietveldovom metodom. Na slici 4.14. dani su XRD difraktogrami za sintetizirane uzorke TiO<sub>2</sub> te je vidljiva prisutnost samo jedne faze i to faze anatasa dok je kod uzoraka TiV 500 i TiV 600 prisutna i faza rutila.



**Slika 4.14.** XRD difraktogrami sintetiziranih  $\text{TiO}_2$  uzoraka; a) TiCh b) TiB, c) TiV kalciniranih na 400 °C, 500 °C, 600 °C.

Rietveldovom metodom izračunato je da uzorak TiV 500 sadrži 8,5 % rutila, a TiV 600 44 %. Istom metodom potvrđeno je da komercijalni P25  $\text{TiO}_2$  katalizator sadrži 87,6 % anatasa i 12,4 % rutila. Veličine kristalita anatasa, procijenjene na temelju širine difrakcijske linije anatasa (101), izračunate su pomoću Scherrerove jednadžbe i dobivene su vrijednosti prikazane u tablici 4.3. Veličina P 25  $\text{TiO}_2$  kristalita iznosi 24 nm.

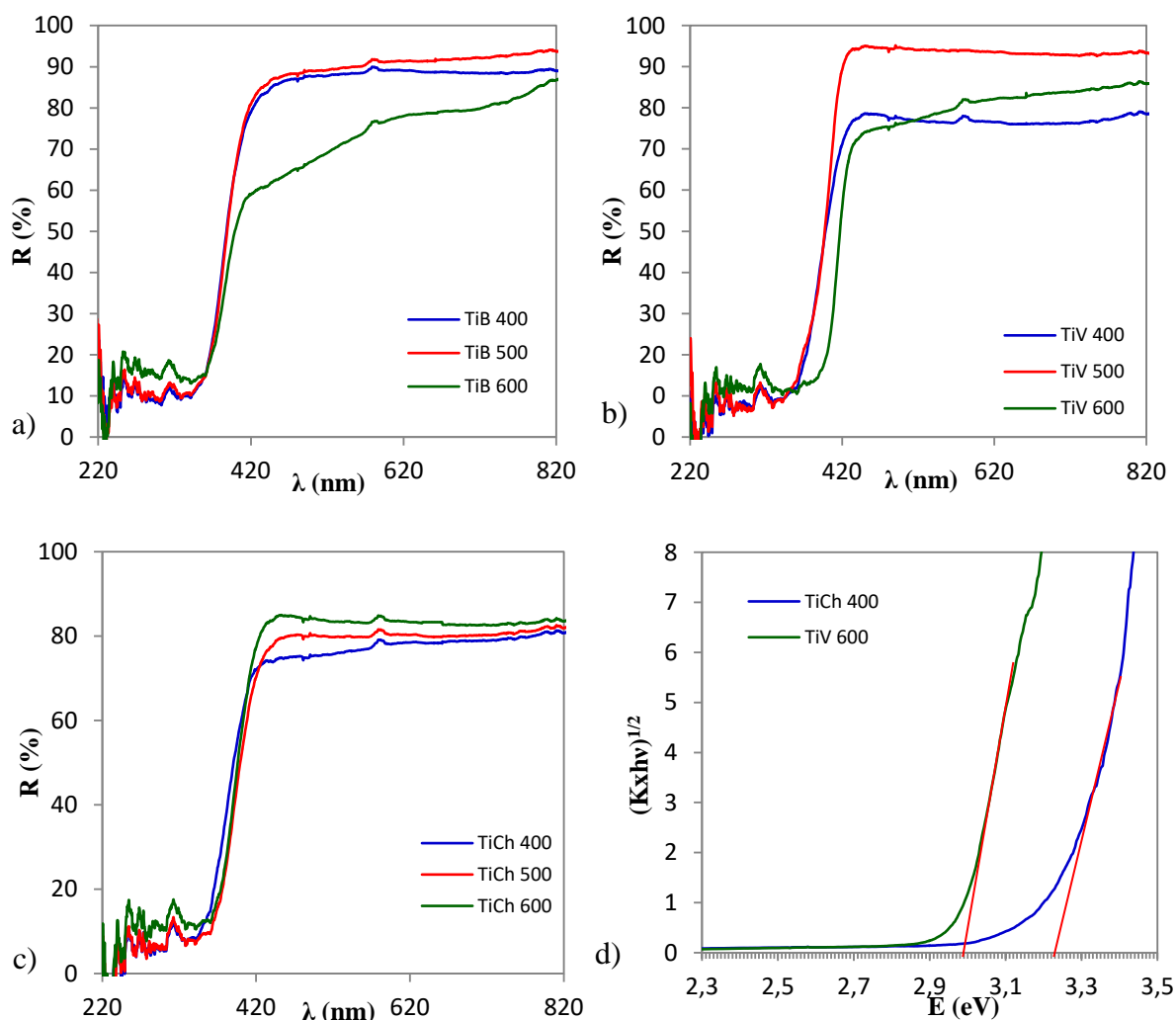
**Tablica 4.3.** Veličine kristalita anatasa procijenjene na temelju širine difrakcijske linije anatasa (101).

Uzorak	TiB	TiCh	TiV
temperatura kalciniranja	Veličina kristalita (nm)		
400 °C	11	14	18
500 °C	28	18	43
600 °C	41	34	51

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da uvjeti sinteze i temperatura kalciniranja imaju vrlo veliki utjecaj na veličinu kristalita. S povećanjem temperature kalciniranja raste i veličina kristalita anatasa  $\text{TiO}_2$  katalizatora.

### 4.3.3 Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize

UV/Vis spektri za pripremljene TiB, TiV i TiCh fotokatalizatore snimljeni su pomoću UV/Vis spektrofotometra te su dobiveni rezultati prikazani na slici 4.15. Na spektrima je vidljivo da dolazi do refleksije u iznosu od približno 80 % u vidljivom dijelu spektra (400-800 nm). Drugim riječima, to znači da se većina upadnog zračenja reflektira s površine  $\text{TiO}_2$  što je pripisano prijenosu naboja iz valentne vrpce (uglavnom formiranog od 2p orbitala oksidnih kationa) u vodljivu (uglavnom formirane od 3d  $t_{2g}$  orbitala  $\text{Ti}_4^+$  kationa) [124].



**Slika 4.15.** UV/Vis spektri sintetiziranih  $\text{TiO}_2$  uzoraka a) TiB, b) TiCh, c) TiV kalciniranih na 400 °C, 500 °C i 600 °C d) prikaz ovisnosti  $(K \times hv)^{1/2}$  o E gdje je energija zabranjene zone izražena u elektronvoltima (eV) za indirektan prijenos elektrona kod TiCh 400 i TiV 600 uzorka.

U ovom području postoji odstupanje od refleksije, kod uzorka TiB 600 vidljiv je manji intenzitet refleksije koji iznosi 60-85 % dok je kod uzorka TiV 500 vidljiv veći intenzitet refleksije te iznosi 95 %. Ovi rezultati upućuju na pobuđivanje elektrona iz valentne vrpce

TiO<sub>2</sub> pri valnoj duljini većoj od 390 nm (vidljivo područje) što upućuje na promjenu u sastavu odnosno udjelu faza anatasa i rutila. Budući da je XRD analiza potvrdila prisutnost rutilne faze samo za uzorke TiV 500 i TiV 600, razlika u refleksiji za navedene uzorke pripisuje se varijacijama u kristalima i veličini kristalita. Prema literaturnim podacima, viša temperatura kalciniranja pridonosi stvaranju rutilne faze koja utječe na formiranje većih kristala [125]. Razlika u refleksijama u području od 420 nm do 800 nm valne duljine sintetiziranih TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora upućuje na formiranje kristala različitih veličina zbog agregacije čestica tijekom kalciniranja. Na snimljenim spektrima, vidljiva je vrlo mala refleksija u ultraljubičastom dijelu svjetla koja za sve uzorke iznosi 5-20 % što ukazuje na veliku apsorpciju svjetla u tom području. Zanimljivo je da uzorak TiCh 400 ima malu refleksiju svjetla i u vidljivom dijelu što ukazuje na njegovu proširenu fotoaktivnost te mogućnost aktivacije ne samo u ultraljubičastom već i u vidljivom području. Iz rezultata UV/Vis spektroskopije, moguće je odrediti i energiju zabranjene zone, odnosno graničnu energiju upadnog zračenja koja je potrebna da bi se elektron pobudio i prešao iz valentne u vodljivu vrpću. UV/Vis refleksijski spektri transformirani su pomoću Kubelka-Munk jednadžbe, a potom su grafički prikazani pomoću Taucove metode iz koje su određene energije zabranjenih zona. Taucovom metodom prikazan je odnos ovisnosti  $(K \times hv)^{1/2}$  o  $hv$  gdje je energija zabranjene zone izražena u elektronvoltima (eV). Vrijednost eksponenta  $n$  koji u navedenom slučaju iznosi  $\frac{1}{2}$ , govori o prirodi prijelaza elektrona u uzorku te predstavlja indirektni prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpću. Linearni dijelovi dobivenih krivulja ekstrapolirani su na apscisu, a energija zabranjenih zona definirana je sjecištem tangencionalnog pravca i apscise što je prikazano na slici 4.15. d). Dobivene vrijednosti energija zabranjenih zona sintetiziranih TiO<sub>2</sub> uzoraka navedene su u tablici 4.4.

**Tablica 4.4.** Energije zabranjenih zona ( $E_g$ ) određene za sintetizirane TiO<sub>2</sub> uzorke.

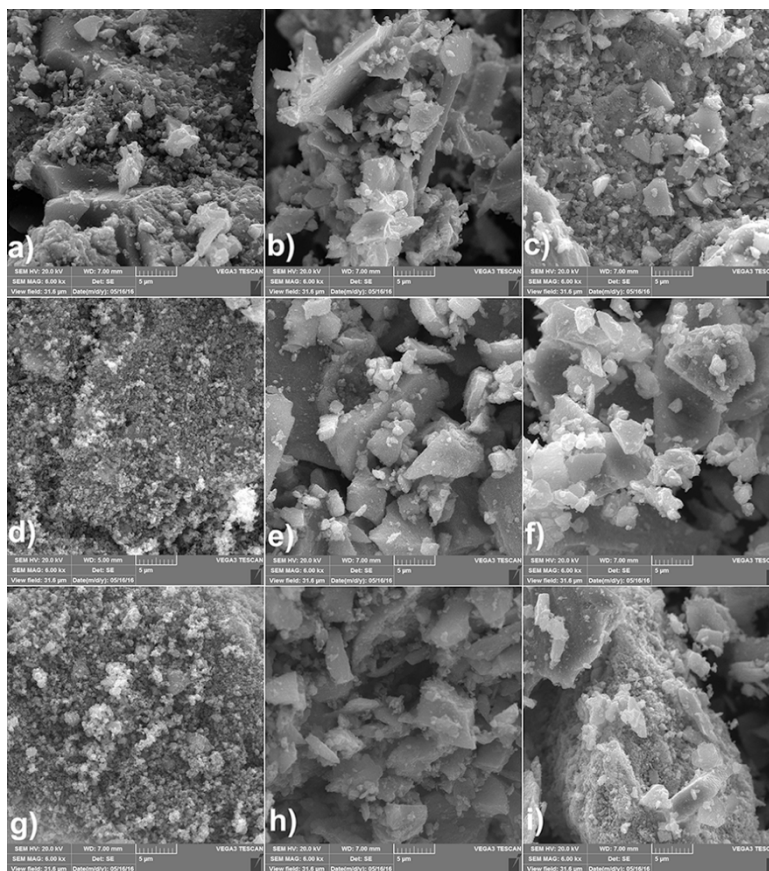
Uzorak	TiB	TiCh	TiV
temperature kalciniranja	$E_g$ (eV)		
400 °C	3,22	3,26	3,19
500 °C	3,19	3,15	3,24
600 °C	3,14	3,15	2,98

Razlike između vrijednosti energija pripisuju se varijacijama u njihovoj strukturi veličinama kristalita i sadržaju nečistoća, što je posljedica uvjeta sinteze. Prema podacima iz tablice, vidljivo je da se širina zabranjene zone smanjuje s porastom temperature kalciniranja.



#### 4.3.4 Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije

SEM mikrografi i morfologija sintetiziranih TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora prikazani su na slici 4.16. Očigledno je da se morfologija razlikuje ovisno o metodi sinteze i temperaturi kalciniranja. Najpravilnije morfološke strukture opažene su kod fotokatalizatora TiCh 400 i TiV400 koji su se značajno promijenile s povećanjem temperature kalciniranja. Prosječna veličina čestica za uzorak TiV je oko 0,2 μm kod kalciniranja na 400 °C dok kod kalciniranja na 500 °C iznosi 10-15 μm. Za TiV uzorak prosječna veličine čestica još je veća, a iznosi 0,3 μm za temperaturu kalciniranja pri 400 °C te 15-40 μm pri temperaturama 500 °C i 600 °C zbog formiranja rutilne faze.



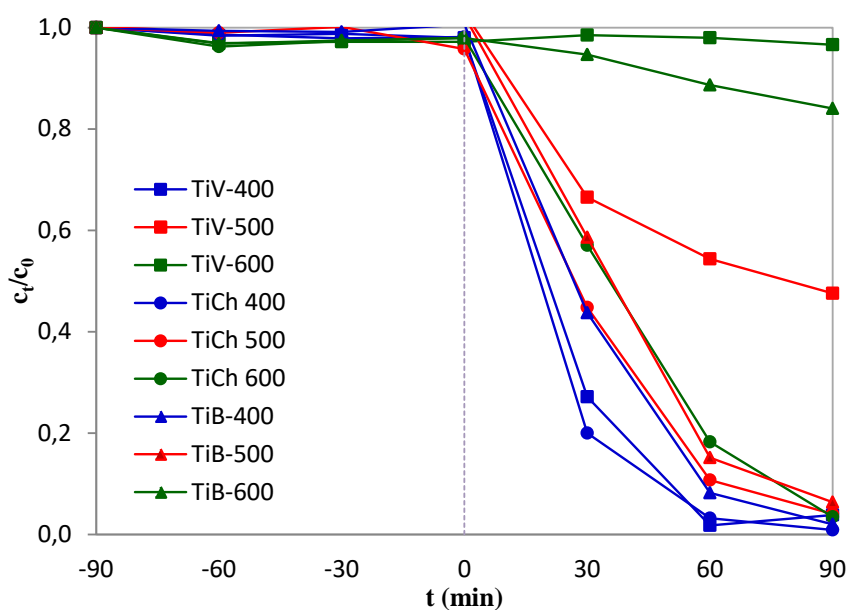
**Slika 4.16.** Mikrografi sintetiziranih uzoraka TiO<sub>2</sub> a) TiB400, b) TiB500, c) TiB600, d) TiCh400, e) TiCh500, f) TiCh600, g) TiV400, h) TiV500, i) TiV600.

Morfologija TiB uzorka sadrži različite strukture, a uglavnom se sastoji od velikih i srednje velikih čestica s malim udjelom vrlo sitnih čestica. Veličina velikih i srednjih čestica u rasponu je od 5 do 20 μm dok su vrlo male čestice manje od 1 mikrona (cca 0,2 μm). Kako bi se poboljšala fotokatalitička aktivnost katalizatora, potrebno je kontrolirati mikrostrukturu kao i povećanje njezine površine. Mikrostruktura katalizatora ima veliki utjecaj na svojstva površine te može utjecati na brzinu rekombinacije fotogeneriranih elektrona i šupljina, dok

povećanje površine utječe na učinkovitost adsorpcije onečišćenja. Katalizator  $\text{TiO}_2$  sastoji se od triju kristalnih faza: anatas, rutil i brukit. Od navedenih, najveću fotokatalitičku aktivnost ima kristalna faza anatasa koja s povišenjem temperature kalciniranja prelazi u kristalnu fazu rutila pri čemu se smanjuje veličina površine te pada fotokatalitička aktivnost [126].

#### 4.3.5 Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti

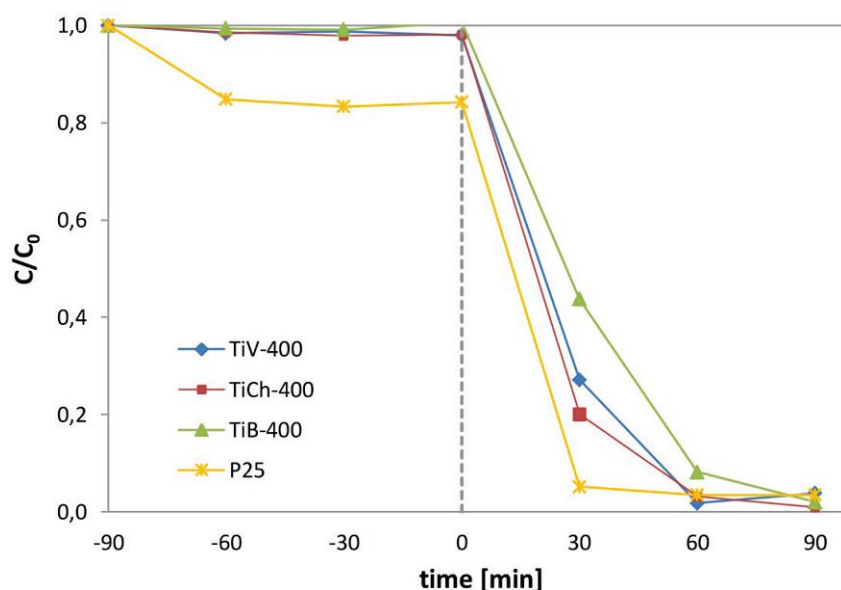
Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora ispitana je degradacijom onečišćenja Reactive Red 45 (RR45) i Acid Blue 25 (AB25) bojila. Ispitivanje je provedeno pri UVA zračenju i koncentraciji bojila od 30 mg/l dok je koncentracija fotokatalizatora iznosila 1g/L. Učinkovitost katalizatora ispitana je pri pH koji nije prethodno postavljen, već je nastao zbog prisutnosti boje i fotokatalizatora te je u slučaju RR45 bojila iznosio 6,2, a za AB25 bojilo 5,5. Fotokatalitička razgradnja onečišćenja praćena je smanjenjem koncentracije bojila ( $C/C_0$ ) u vremenu reakcije ( $t$ ), a dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.17.



**Slika 4.17.** Koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize s TiB, TiCh, TiV kalciniranih na 400 °C, 500 °C i 600 °C pri UVA zračenju ( $\gamma_{\text{RR45}}=30$  mg/l,  $\gamma_{\text{kat}}=1$  g/l, pH =6,8).

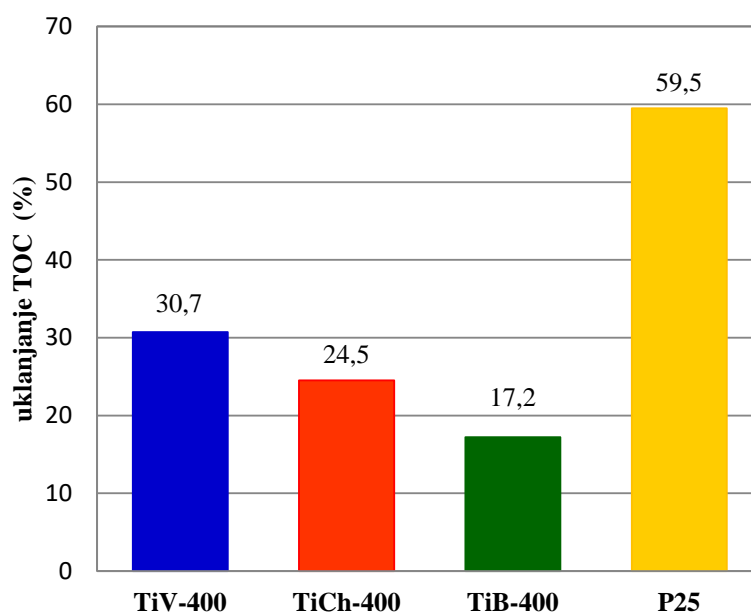
Na slici 4.17. vidljive su vrlo male razlike adsorpcije bojila na sintetizirane fotokatalizatore pri čemu maksimalna adsorpcija bojila iznosi svega 5 %. S druge strane, učinkovitost fotokatalitičkog procesa značajno se razlikuje među sintetiziranim  $\text{TiO}_2$  uzorcima, a očit je i utjecaj temperature kalciniranja na fotokatalitičku aktivnost. Rezultati su pokazali da je fotokatalitička aktivnost veća za  $\text{TiO}_2$  uzorke koji su kalcinirani na nižoj

temperaturi pri čemu najbolju razgradnju imaju uzorci kalcinirani na 400 °C, a s povećanjem temperature ona se smanjuje. Nakon 90 minuta fotokatalize uzorci TiB 600 i TiV 600 prikazuju razgradnju RR45 bojila od samo 16 % i 3 %. Iznimka je uzorak TiCh 600 koji unatoč povećanoj temperaturi kalciniranja ima veliku brzinu i postotak razgradnje (90 % bojila) što se pripisuje veličini kristalita formiranom tijekom sinteze i kalcinacije. XRD analizom potvrđeno je da veličina kristalita za uzorak TiCh 600 iznosi 34 nm što je znatno manje u odnosu na TiB 600 koji ima 41 nm i uzorak TiV 600 51 nm. Navedeni rezultati kao i SEM mikrografi upućuju na to da su struktura i morfologija od presudne važnosti za fotokatalitičku učinkovitost katalizatora. Na SEM mikrografima (Slika 4.16.) može se uočiti da je najfinija morfologija postignuta pri temperaturi kalciniranja od 400 °C i posebno je vidljiva kod uzorka TiCh 400. To se može objasniti činjenicom da i kristaliničnost i veličina površine utječu na fotokatalitičku aktivnost katalizatora budući da povećanje površine uzrokuje smanjenje broja aktivnih mjesta na kojima se može odvijati oksidacija ili redukcija onečišćenja. Temperatura kalcinacije može povećati kristalnost fotokatalizatora i osigurati više mjesta za rekombinaciju fotogeneriranih parova elektron-šupljina što nije poželjno u fotokatalitičkom procesu. Stoga je upotrebom različitih metoda i uvjeta sinteze potrebno pronaći optimum kako bi se sintetizirale čestice manje površine i kristaliti manjih dimenzija. Vrlo visoki postotak razgradnje onečišćenja RR45 bojila postignut je upotrebom TiCh 400 i TiV 400 fotokatalizatora, a iznosi do 98 % nakon 60 minuta fotokatalitičkog procesa. Pretpostavlja se da su modificirani uvjeti sinteze (trajanje hidrolize i temperatura procesa) utjecali na brzinu rasta kristalita uslijed temperature kalciniranja. Nadalje, različite dobivene strukture fotokatalizatora mijenjaju kinetiku razgradnje onečišćenja tijekom fotokatalize jer kinetika ovisi o koncentraciji H• i OH• radikala nastalih djelovanjem ultraljubičastog (UV) zračenja. Iz literature je poznato da struktura TiO<sub>2</sub> također ima utjecaj na nosače naboja, elektrone i šupljine koji mogu sudjelovati u rekombinaciji i osloboditi višak energije kroz neradijativne mehanizme pri čemu se smanjuje ukupna učinkovitost procesa fotoindukcije [127]. Slika 4.18. prikazuje rezultate uklanjanja RR45 bojila tijekom adsorpcije i fotokatalitičkog procesa upotrebom TiB 400, TiCh 400 i TiV400 katalizatora (najveće fotokatalitičke aktivnosti) u usporedbi s komercijalnim TiO<sub>2</sub> (P25).



**Slika 4.18.** Koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalitičke razgradnje s TiB400, TiCh400, TiV400 katalizatorima pri UVA zračenju ( $\gamma_{RR45}=30$  mg/l,  $\gamma_{kat}=1$  g/l, pH =6,8).

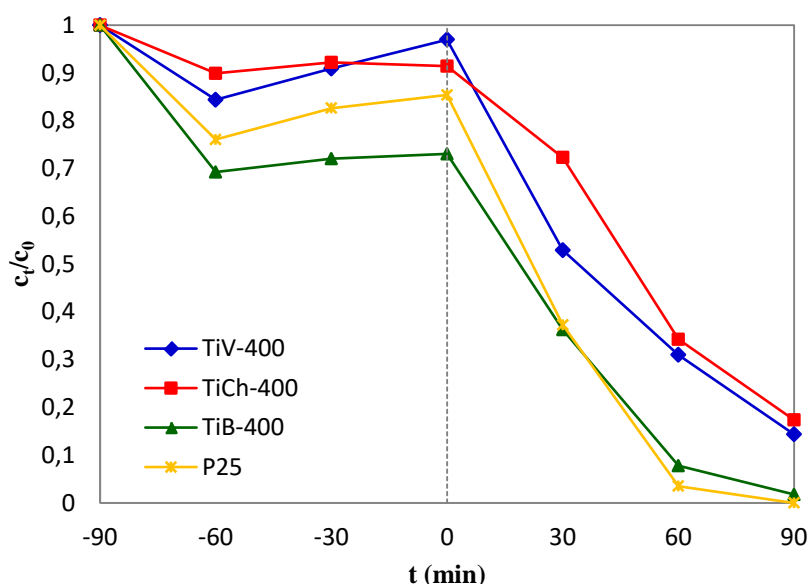
Vrijednosti obezbojenja ukazuju da je komercijalni  $TiO_2$  najefikasniji u razgradnji bojila, ali se može vidjeti da nakon 60 minuta i sintetizirani  $TiO_2$  postiže jednaki stupanj razgradnje bojila do potpunog obezbojenja. Nakon procesa fotokatalize određene su vrijednosti TOC-a koje daju uvid u mineralizaciju bojila, slika 4.19.



**Slika 4.19.** TOC vrijednosti nakon adsorpcije i fotokatalize za RR45 bojilo nakon 90 min pri UVA zračenju s TiB400, TiCh400, TiV400 katalizatorima.

Vrijednosti TOC-a opisuju stupanj mineralizacije organskih spojeva, tj. ukazuju na koncentraciju preostalih spojeva ili njegovih produkata razgradnje. Rezultati ukazuju da je

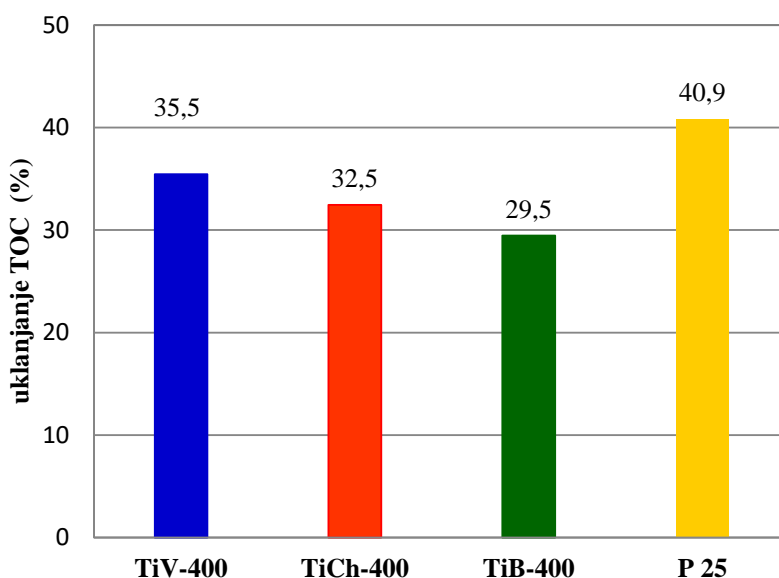
komercijalni  $\text{TiO}_2$  (P25) pokazao znatno viši stupanj mineralizacije RR45 jer je mineralizirao 59,5 % bojila u vodi dok je uzorak TiV 400 pokazao upola manju mineralizaciju, TOC vrijednost iznosi 30,7 %. Katalizator TiB 400 koji je jednako učinkovito razgradio kromofornu skupinu RR45 bojila tijekom obezbojenja, kao i komercijalni P25  $\text{TiO}_2$ , postigao je za 43 % manju mineralizaciju bojila u odnosu na komercijalni P25 uzorak. Fotokatalitička efikasnost sintetiziranih  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora, kalciniranih na 400 °C ispitana je i tijekom razgradnje drugog onečišćivala, tj. Acid Blue bojila (AB25), a rezultati su dani na slici 4.20. Iz rezultata je vidljivo da se proces adsorpcije-desorpcije razlikuje od onog za RR45 bojilo. Tijekom 90 minuta uspostavila se adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža gdje je uzorak TiB400 adsorbirao 27 %, a P25 15 %, katalizatori TiCh400 i TiV400 9 %, odnosno 1 % AB25 bojila.



**Slika 4.20.** Koncentracija AB25 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalitičke razgradnje s TiB 400, TiCh 400, TiV 400 katalizatorima pri UVA zračenju ( $\gamma_{\text{RR45}}=30$  mg/l,  $\gamma_{\text{kat}}=1$  g/l, pH =6,8).

Pretpostavlja se da je visoka adsorpcija AB25 bojila rezultat privlačenja negativno nabijenih sulfatnih skupina iz bojila i pozitivno nabijenih  $\text{TiO}_2$  čestica. U preliminarno provedenim eksperimentima, izmjerena je točka nultog naboja odnosno pH PZC  $\text{TiO}_2$  uzorka te je utvrđeno da iznosi 6,6 što je u skladu s literaturnim podacima [128]. Tako je pH vrijednost vodene suspenzije RR45 kod fotokatalize iznosila 6,2 dok je za AB25 bojilo iznosila 5,5. Poznato je iz literature da kad je pH vrijednost ispod pH PZC vrijednosti  $\text{TiO}_2$  tada on pokazuje pozitivan naboj [129]. Elektrostatske interakcije koje favoriziraju adsorpciju bojila na površinu katalizatora zapravo omogućuju razgradnju AB25 na katalizatoru. Najbolja

fotokatalitička razgradnja i najveća brzina razgradnje AB25 bojila primijećena je za TiB 400 katalizatorom koji postigne obezbojenje od 64 % za 30 minuta što je čak neznatno bolje od komercijalnog P25 katalizatora. Nakon 90 minuta uzorak TiB 400 razradio je 92 % bojila dok su uzorci TiV 400 i TiCh 400 pokazali nižu brzinu i nižu učinkovitost razgradnje AB25 bojila u odnosu na razgradnju RR45 bojila. Tako su fotokatalizatori TiV 400 i TiCh 400 razgradili samo 28 % odnosno 47 % AB25 bojila za 30 min, a nakon 90 minuta fotokatalize oko 83 % odnosno 85 %. Ovako dobra razgradnja AB25 bojila TiB 400 fotokatalizatorom objašnjava se prisustvom vrlo malih kristalita, koji su određeni Scherrerovom jednadžbom, što je i dokazano povećanim procesom adsorpcije (27 %), Slika 4.20. Rezultati razgradnje AB25 bojila nakon fotokatalize prikazani su na slici 4.21. kao postotak uklonjenog TOC-a. Iz rezultata se može vidjeti da je brzina razgradnje molekula AB25 bojila znatno veća nego kod RR45 bojila istim katalizatorima jer su vrijednosti uklanjanja TOC-a veće.



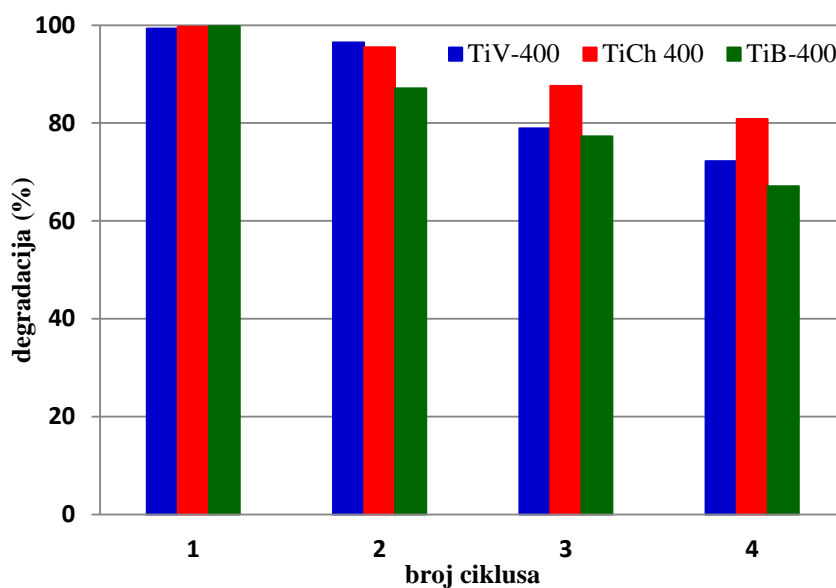
**Slika 4.21.** TOC vrijednosti nakon adsorpcije i fotokatalize (90 min) za AB25 bojilo pri UVA zračenju s TiB 400, TiCh 400, TiV 400 katalizatorima.

To se može objasniti povećanom interakcijom između  $\text{TiO}_2$  katalizatora i AB25 bojila što je vidljivo iz procesa adsorpcije. Adsorpcija bojila na površinu katalizatora može poboljšati fotokatalitičku razgradnju onečišćujućih tvari. Na taj način može se povećati brzina kinetičke razgradnje što rezultira višim stupnjem degradacije i mineralizacije. Kao što je vidljivo iz dobivenih rezultata, na brzinu razgradnje bojila mogu utjecati različiti parametri kao što su veličine kristala i kristalita, interakcije bojila i katalizatora, koncentracije katalizatora, koncentracije onečišćenja i prisutnost elektron akceptora npr. molekule kisika. Nadalje, može se zaključiti da je katalizator TiB 400 uspješniji u razgradnji antrakinonskog

AB25 bojila koje sadrži C=O skupinu, za razliku od azo RR45 bojila koje sadrži N=N kromofornu skupinu. Nasuprot tome, katalizatori Ti V400 i TiCh 400 djelotvorniji su kod degradacije azo bojila RR45. Kada se promatra razgradnja kompletnih molekula bojila i njihovih razgradnih produkata s obzirom na dobivene vrijednosti ukupnog organskog ugljika, očito je da su sintetizirani TiO<sub>2</sub> katalizatori učinkovitiji u razgradnji AB25 bojila, dok je komercijalni TiO<sub>2</sub> katalizator učinkovitiji u razgradnji RR45 bojila. Može se zaključiti da su, osim uvjeta fotokatalitičkog procesa (pH, koncentracija katalizatora, koncentracije onečišćenja), vrlo važni parametri struktura i sastav TiO<sub>2</sub> katalizatora, ali i onečišćenja [130]. Pretpostavlja se da se TiO<sub>2</sub> uzorci koji su sintetizirani različitim metodama, malo razlikuju u kemijskom sastavu. Pretpostavlja se da postoje male koncentracije zaostalog prekursora, koje iako prisutne u vrlo niskim koncentracijama, utječu na interakcije između katalizatora i onečišćenja.

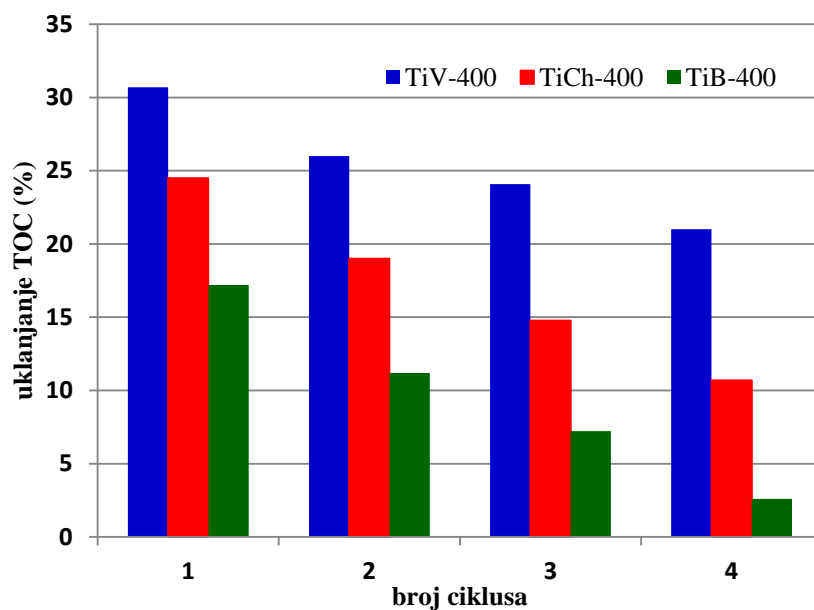
#### 4.3.5.1 Uzastopni ciklusi fotokatalize

Fotokatalitička učinkovitost sintetiziranih TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora, kalciniranih na 400°C, ispitana je tijekom nekoliko uzastopnih ciklusa fotokatalize. Proces fotokatalize vođen je pri istim uvjetima kao i u prvom ciklusu. Nakon svakog ciklusa fotokatalizatori su isprani malom količinom destilirane vode, a potom su 6 sati sušeni na 60 °C. Dakle, fotokatalizatori nisu dodatno kemijski ili termički oporavljeni. Pretpostavlja se da su fotokatalizatori u svakom novom ciklusu djelomično opterećeni bojilom iz prethodnog ciklusa. Dobiveni rezultati daju informaciju o stabilnosti fotokatalizatora i njegovoj sposobnosti višestruke upotrebe bez daljnjih troškova obrade. Postotak razgradnje RR45 bojila nakon 90 minuta fotokatalize tijekom četiri uzastopna ciklusa prikazan je na slici 4.22. Iz rezultata je opaženo da je TiCh 400 najstabilniji fotokatalizator tijekom četiri uzastopna fotokatalitička ciklusa jer je njegova učinkovitost smanjena za samo 19 %. Isti je katalizator pokazao najveću brzinu razgradnje RR45 bojila u prvom ciklusu fotokatalize, a sad pokazuje najveću stabilnost i najveću efikasnost nakon više ciklusa. Nasuprot tome, TiB400 fotokatalizator ima najnižu efikasnost razgradnje bojila nakon svakog ciklusa, a nakon četvrtog ciklusa efikasnost je iznosila svega 67 %.



**Slika 4.22.** Postotak degradacije bojila nakon svakog ciklusa fotokatalize s TiB400, TiCh400, TiV400 katalizatorom pri UVA zračenju ( $\gamma_{RR45}=30$  mg/l,  $\gamma_{kat}=1$  g/l, pH =6,8).

Nakon svakog uzastopnog ciklusa fotokatalize određene su vrijednosti TOC-a, rezultati su prikazani na slici 4.23. Vidljivo je da se vrijednosti kontinuirano smanjuju kod svakog ciklusa za sve ispitivane  $TiO_2$  fotokatalizatore. Fotokatalitička aktivnost i učinkovitost razgradnje najniža je za TiB 400 katalizator te u četvrtom ciklusu iznosi samo 2,6 %. Može se zaključiti da TiB 400 nije efikasan fotokatalizator za uklanjanje RR45 bojila iz vode jer već u prvom ciklusu ukupni organski ugljik iznosi 17,2 % dok katalizator TiV 400 ima učinkovitost s najvećom stopom mineralizacije i uklanjanjem bojila od oko 30 %.



**Slika 4.23.** TOC vrijednosti nakon svakog uzastopnog ciklusa fotokatalize za RR45 bojilo s TiB 400, TiCh 400, TiV 400 katalizatorima pri UVA zračenju.

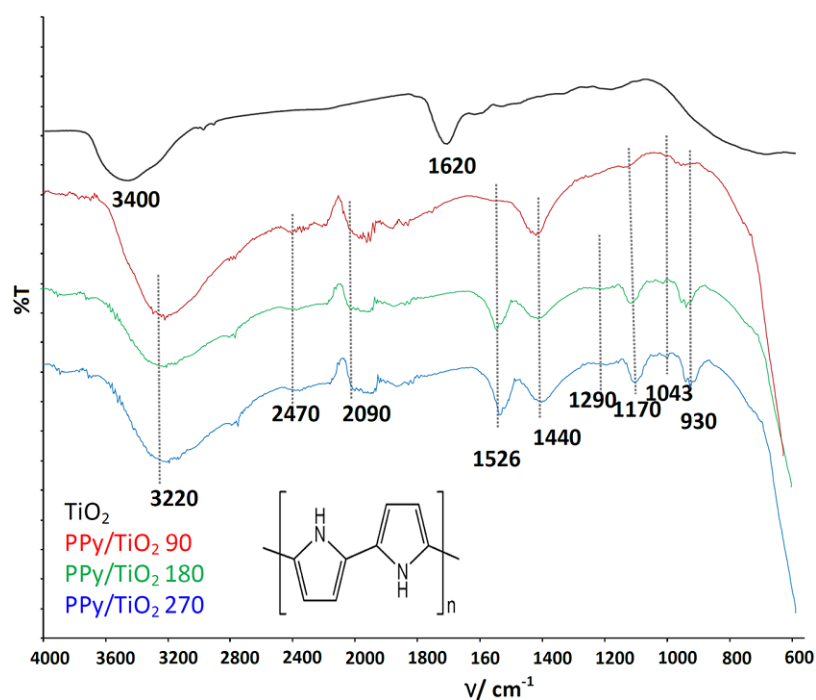


#### 4.4 ANALIZA REZULTATA PPy/TiO<sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA

Istraživanje nanokompozitnih fotokatalizatora s proširenim djelovanjem u području vidljivog dijela spektra Sunčeva zračenja provedeno je kroz pripremu i karakterizaciju PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora. Kao osnovni fotokatalizator, odabran je TiO<sub>2</sub> budući da je iznimno dobrih fotokatalitičkih i drugih svojstva, no uz nedostatak da je za njegovu aktivaciju neophodno UVA zračenje.

##### 4.4.1 Rezultati i rasprava FTIR analize

FTIR spektroskopijom okarakterizirani su uzorci čistog TiO<sub>2</sub> katalizatora te in-situ sintezom pripremljenih kompozita polipirrol/titanijev dioksid (PPy/TiO<sub>2</sub>) koji se međusobno razlikuju s obzirom na vrijeme polimerizacije: 90, 180 i 270 minuta. Dobiveni spektri prikazani na slici 4.24. sadrže karakteristične vibracijske vrpce za polipirrol i TiO<sub>2</sub> koji su u skladu s literaturnim podacima [131].



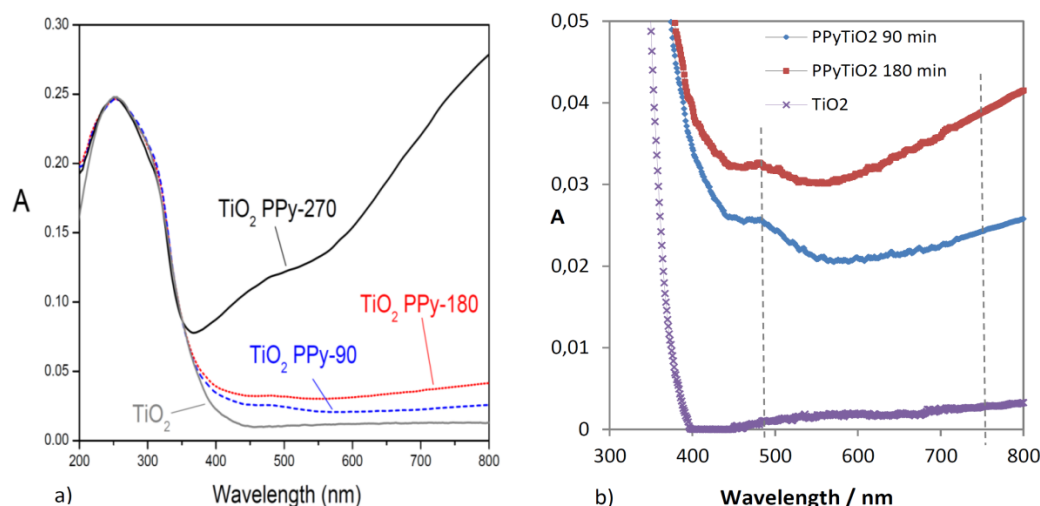
**Slika 4.24.** FTIR spektri PPy/TiO<sub>2</sub> kompozita sintetiziranih u trajanju od 90, 180 i 270 minuta.

Široko područje na 3400 cm<sup>-1</sup> karakteristično je za vibracijske vrpce istezanja hidroksilne skupine (-OH), a vibracijska vrpca na 1620 cm<sup>-1</sup> odgovara deformaciji Ti-OH veze iz adsorbirane vode na površini TiO<sub>2</sub>. Široke apsorpcijske vrpce koje se pojavljuju u

području niže frekvencije u rasponu od  $450\text{ cm}^{-1}$  do  $850\text{ cm}^{-1}$  karakteristične su vibracije simetričnog istezanja Ti-O-Ti veza s maksimumom na  $520\text{ cm}^{-1}$  što odgovara vibracijama istezanja Ti-O veza, a nisu vidljive zbog ograničenja instrumenta. FTIR spektri PPy/TiO<sub>2</sub> kompozita sadrže karakteristične vibracije koje dokazuju prisutnost vodljivog polimera pirola kao što su C=C i C=N vibracije istezanja prstena polipirola na  $1526\text{ cm}^{-1}$ . Također, na  $1440\text{ cm}^{-1}$  vidljive su vibracije =C-CH veze i -CH deformacije u ravnini te na  $930\text{ cm}^{-1}$  deformacije izvan ravnine. Apsorbancija na  $1043\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji C-N veze u ravnini, a na  $1290$  i  $1170\text{ cm}^{-1}$  deformacijama izvan ravnine. Vibracije N-H veza vidljive su na  $3220\text{ cm}^{-1}$  dok je dopirano stanje polipirola karakterizirano apsorpcijskim maksimumima na  $2100$ ,  $1170$  i  $930\text{ cm}^{-1}$ . Prisutnost vrpce u rasponu valnih brojeva od  $2000$  do  $2500\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama N-C=O veza iz Ti-O-C=N i Ti-O=C-N struktura koje nastaju kao rezultat interakcija između PPy i TiO<sub>2</sub> [132]. Rezultat interakcija između TiO<sub>2</sub> i PPy pomicanje je vibracijskih vrpce prema većim valnim brojevima kao što su  $3220$ ,  $1526$ ,  $1440$  i  $1290\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na njihovu jaku interakciju na površini [133].

#### 4.4.2 Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize

UV/Vis spektri komercijalnog TiO<sub>2</sub> i PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita koji su pripremljeni in-situ polimerizacijom u trajanju od 90, 180 i 270 minuta, kako bi se utvrdila njihova fotoaktivnost u vidljivom dijelu spektra, prikazani su na slici 4.25.

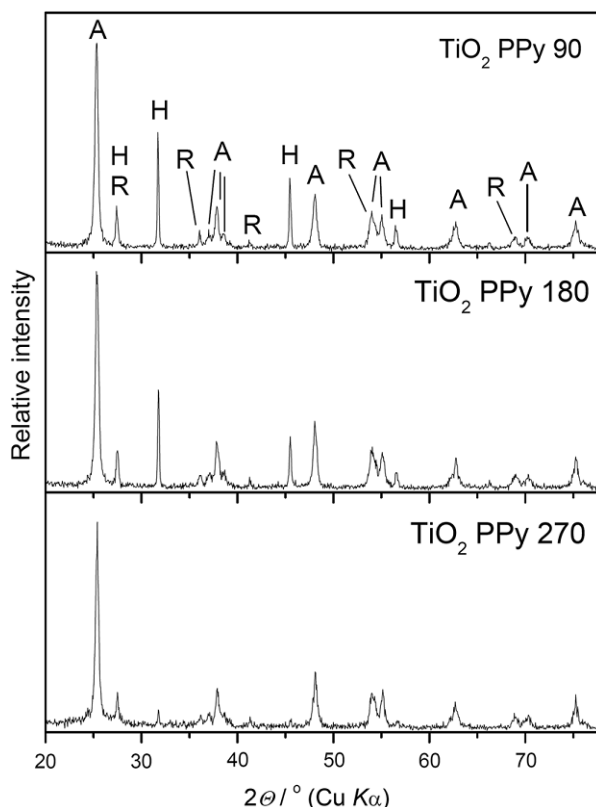


**Slika 4.25.** a) UV/Vis spektri komercijalnog TiO<sub>2</sub> i PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita sintetiziranih u trajanju od 90, 180 i 270 minuta b) uvećani segment UV/Vis spektra.

Spektri pokazuju snažni maksimum apsorpcije u UV dijelu zračenja na oko 250 nm koji je karakterističan za komercijalni TiO<sub>2</sub> katalizator te dva široka maksimuma u području zračenja između 480 i 750 nm koji se odnose na PPy. Vrpce koje se javljaju u tom području odnose se na dopirani PPy koji je posljedica prisutnog polarona i bipolarona. Također je kod nanokompozitnih uzoraka u rasponu od 400 do 550 nm prisutan apsorpcijski maksimum koji potvrđuje prijelaze polarona iz veznog u protuvezno stanje. Na spektru je vidljiv kontinuirani rast apsorpcijskog spektra koji se proteže od 600 nm do 800 nm te potvrđuje nastajanje polarona te prijelaza bipolarona u polipirolu [134]. -NH- grupe su odgovorne za interakcije TiO<sub>2</sub> katalizatora s vodljivim polimerom. Interakcije između dopiranog PPy i TiO<sub>2</sub> katalizatora u obliku N-Ti<sup>2+</sup> veze uzrok su zbog kojeg je došlo do pomicanja aktivnosti fotokatalizatora i u vidljivi dio spektra. Može se primijetiti da se apsorpcija u vidljivom dijelu spektra povećava s produženim vremenom, a posljedica je većeg sadržaja polipirola u kompozitu odnosno na površini TiO<sub>2</sub>. Samim time, ovakav rezultat može se objasniti činjenicom da veći udio polipirola u kompozitu omogućuje veću apsorpciju u vidljivom dijelu spektra te nastanak više parova elektron-šupljina što može imati utjecaja i na povećanu fotokatalitičku aktivnost kompozita PPy/TiO<sub>2</sub> na vidljivom svjetlu.

#### 4.4.3 Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize

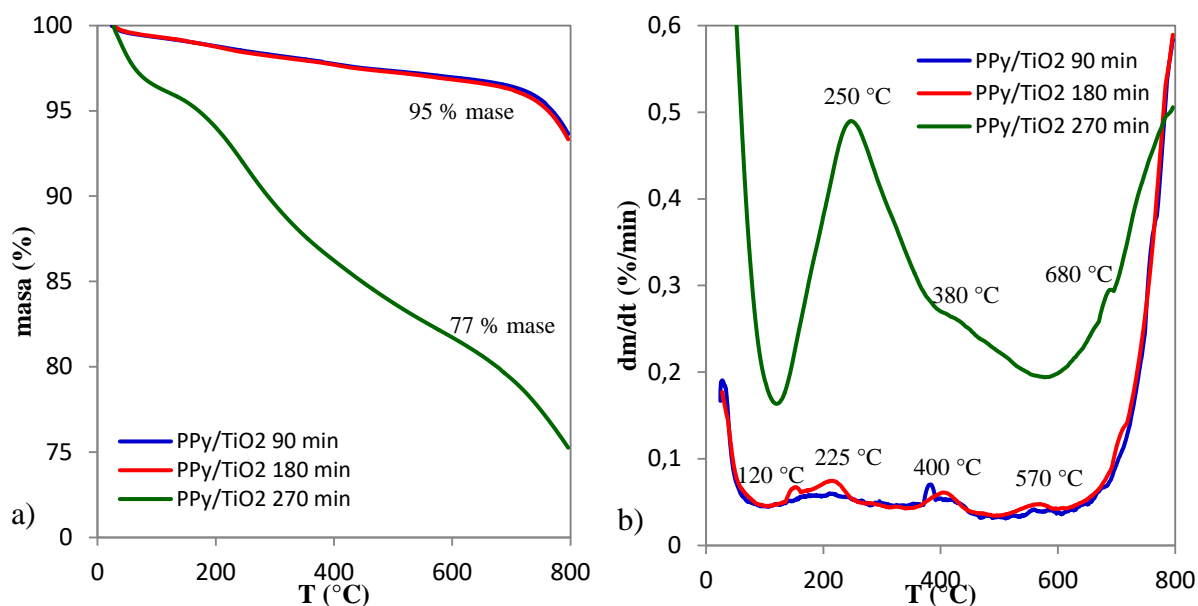
Rezultati rendgenske difrakcijske analize snimljenih TiO<sub>2</sub> i PPy/TiO<sub>2</sub> kompozitnih uzoraka prikazani su na slici 4.26. Da bi se odradila čistoća i količina pojedinih kristalnih faza anatasa i rutila u kompozitnim uzorcima s TiO<sub>2</sub>, korištena je Rietveldova metoda. Rezultati pokazuju da maseni udio anatasa u TiO<sub>2</sub> uzorku iznosi 87,6 %, a maseni udio rutila je 12,4 %. Prosječna veličina kristalita u TiO<sub>2</sub> uzorku izračunata je korištenjem Scherrerove jednadžbe iz širine difrakcijskog maksimuma linije anatasa (101) te iznosi oko 24 nm. Rendgenskom difrakcijskom analizom PPy/TiO<sub>2</sub> kompozita potvrđena je prisutnost TiO<sub>2</sub> kristalnih faza anatasa (A) i rutila (R) u svim uzorcima (Slika 43). Može se primijetiti da modifikacija TiO<sub>2</sub> katalizatora pomoću polipirola ne mijenja kristalne faze čistog TiO<sub>2</sub>. Analizom je također utvrđena prisutnost kristalne faze halita (H) koji potječe od natrijeva klorida. Njegova prisutnost je posljedica njegove uporabe u pripremi otopine oksidansa FeCl<sub>3</sub> tijekom sinteze polimera.



**Slika 4.26.** XRD difraktogrami za PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozite sintetizirane u trajanju od 90, 180 i 270 minuta.

#### 4.4.4 Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize

Za analizu toplinske stabilnosti te za određivanje udjela polimera u PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitima, korištena je termogravimetrijska analiza (TGA). Iz rezultata je vidljivo da se razgradnja svih nanokompozitnih uzoraka odvijala u više stupnjeva što je dobro vidljivo iz dTG krivulja prikazanih na slici 4.27. a). Ispitivanja su provedena u inertnoj atmosferi dušika, brzina razgradnje bila je 10 °C/min, a rezultati maksimalne temperature brzine razgradnje za svaki pojedini stupanj razgradnje ( $T_{\max}$ ) dani su u tablici 4.5. Prvi stupanj razgradnje odgovara isparavanju zaostale vode ( $T_{\max 1} < 100$  °C), drugi stupanj odgovara razgradnji lanaca polipirola niže molekulske mase tj. oligomerima ( $T_{\max 2} = 200-260$  °C). Treći stupanj predstavlja razgradnju lanaca polipirola viših molekulskih masa ( $T_{\max 3} \approx 400$  °C), a četvrti stupanj razgradnju polimernih lancima veće molekulske mase ili čak umreženih lanaca koji onda imaju veću temperaturnu stabilnost ( $T_{\max 4} = 720-800$  °C). Termogravimetrijske krivulje razgradnje (TG krivulje) PPy/TiO<sub>2</sub> kompozitnih uzoraka prikazane su na slici 4.27. b). TG krivulje upućuju na to da je do gubitka mase PPy polimera došlo u temperaturnom rasponu od 120 °C do 680 °C.



**Slika 4.27.** a) TG i b) dTG krivulje PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita sintetiziranih u trajanju od 90, 180 i 270 minuta.

Nadalje, također se može vidjeti da se ugljenizirani ostatak smanjuje s povećanjem koncentracije PPy jer je PPy sadržaj potpuno izgorio tijekom procesa degradacije, a ostao je anorganski dio odnosno TiO<sub>2</sub>. Na slici 4.27. b) prikazane su dTG krivulje koje prikazuju derivirani gubitak mase u vremenu s obzirom na porast temperature. Tako se kod uzorka PPy/TiO<sub>2</sub> 270 može vidjeti gubitak mase u iznosu od 3 % prilikom zagrijavanja do 120 °C što je posljedica gubitka vlage dok sljedeća dva gubitka mase u iznosu od 10 % identificirana na oko 250 °C i 380 °C ukazuje na degradaciju oligomera i polimera niske molekulske mase.

**Tablica 4.5.** Rezultati Temperature pri maksimalnoj brzine razgradnje ( $T_{max}$ ) i ugljenizirani ostatak ( $m_f$ ).

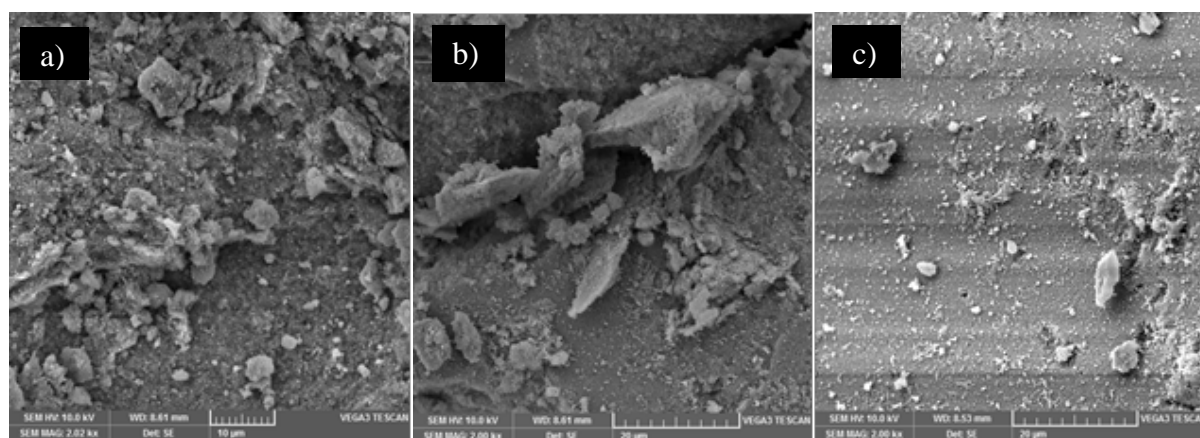
Uzorak	$T_{max1}$	$T_{max2}$	$T_{max3}$	$T_{max4}$	$m_f$
	°C				%
<b>PPy/TiO<sub>2</sub> 90 min</b>	24,5	208,07	401,38	717,09	5
<b>PPy/TiO<sub>2</sub> 180 min</b>	28,11	210,36	407,51	786,91	5
<b>PPy/TiO<sub>2</sub> 270 min</b>	38,24	259,94	380,53	794,68	13

Razgradnja polipirola veće molekulske mase u iznosu od 10 % postiže se na temperaturi od 680 °C i pripisuje se pojačanoj kristaliničnosti i umrežavanju polimernih lanaca [135]. Za uzorke PPy/TiO<sub>2</sub> 90 i PPy/TiO<sub>2</sub> 180, dobiveni su slični rezultati termogravimetrijske analize. Iz rezultata ugljeniziranog ostatka može se zaključiti da navedeni

uzorci imaju 5 % manji maseni udio PPy polimera u odnosu na uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 270. Nadalje, nanočestice TiO<sub>2</sub> mogu imati "aktivna" mjesta s različitom katalitičkom sposobnošću koja mogu inducirati i inicirati toplinsku degradaciju PPy. Međutim, učinak raznih TiO<sub>2</sub> aktivnih mjesta može se zanemariti jer se pretpostavlja da utjecaj na brzinu razgradnje uglavnom ima koncentracija i kemijska struktura PPy koja prekriva površini TiO<sub>2</sub> čestica. Na slici 4.27. 4b može se vidjeti da najveću brzinu razgradnje u iznosu od 0,48 %/min ima uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 270 dok druga dva kompozita imaju značajno nižu brzinu razgradnje od 0,07 %/min.

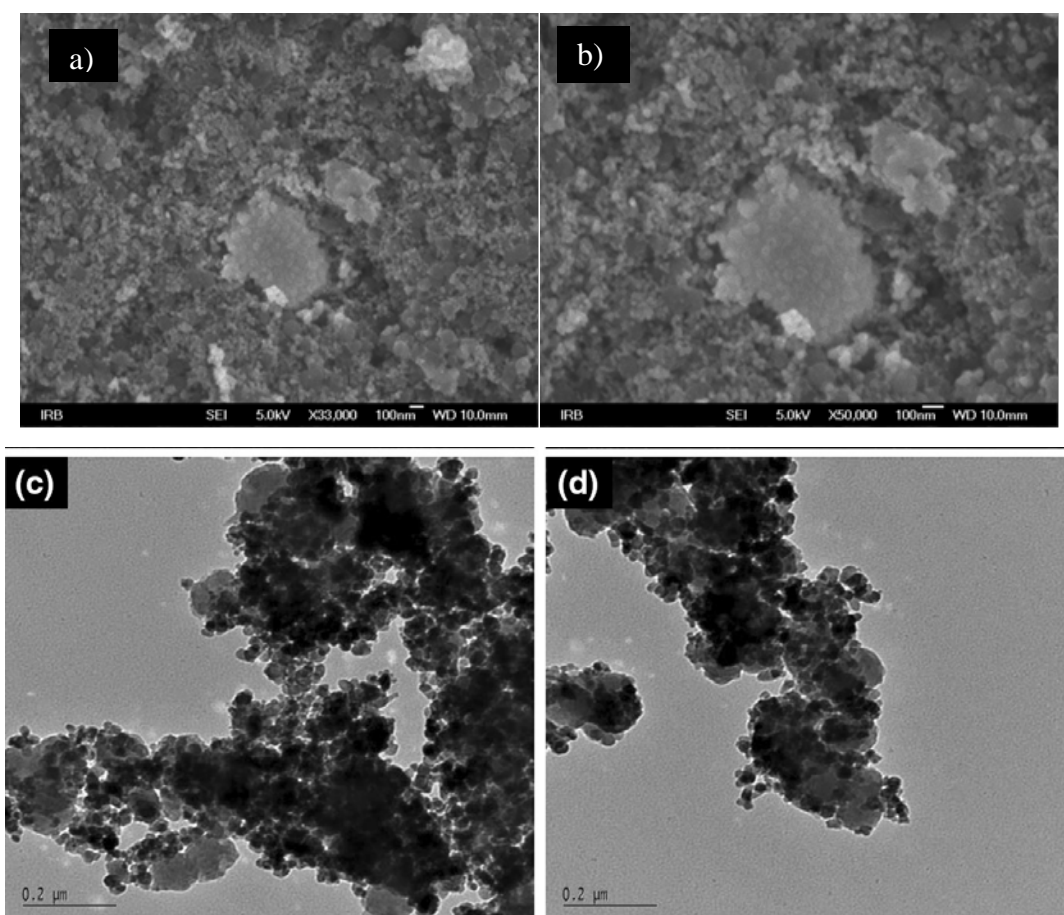
#### 4.4.5 Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije

Analiza morfologije sintetiziranih PPy/TiO<sub>2</sub> kompozita provedena je pomoću skenirajuće i transmisijske elektronske mikroskopije, a rezultati su prikazani na slici 4.28. i 4.29. Na mikrografima kompozita PPy/TiO<sub>2</sub> vidljive su čestice TiO<sub>2</sub> na kojima polipirol čini površinski sloj. SEM mikrografi uzorka PPy/TiO<sub>2</sub> 90 na slici 4.28. prikazuju agregate promjera od oko 10 µm dok su za uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 180 nešto veći i iznose 20 µm.



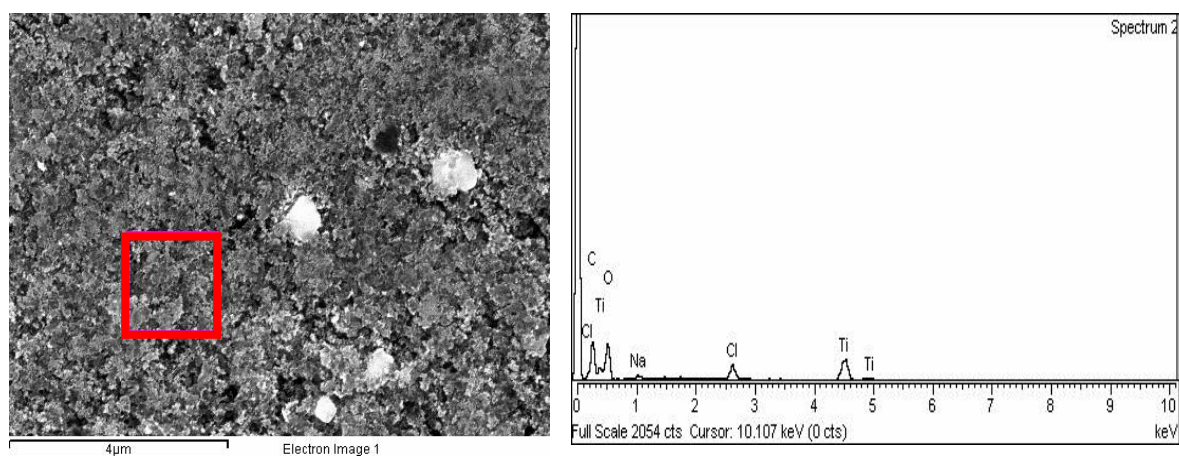
**Slika 4.28.** SEM mikrografi kompozitnih uzoraka pri povećanju od 2000 puta: a) PPy/TiO<sub>2</sub> 90, b) PPy/TiO<sub>2</sub> 180 i c) PPy/TiO<sub>2</sub> 270.

Na slici 4.29. prikazani su SEM i TEM mikrografi PPy/TiO<sub>2</sub> 270 uzorka gdje je vidljivo da nisu prisutni agregati, već je morfologija čestica ujednačena i nanometarskih dimenzija. Stoga se može zaključiti da koncentracija PPy u kompozitu ima utjecaj na morfologiju zbog veće interakcije između PPy i TiO<sub>2</sub> kao što je opaženo za uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 270. Za navedeni uzorak provedena je i analiza kemijskog sastava (EDX analiza) što je prikazano na slici 4.30.



**Slika 4.29.** SEM mikrografi uzorka PPy/TiO<sub>2</sub> 270: a) povećanje 33000 puta b) povećanje 50000 TEM c) -d) TEM mikrografi uzorka PPy/TiO<sub>2</sub> 270.

Rezultati analize (Slika 4.30.) pokazali da kompozit PPy/TiO<sub>2</sub> 270 sadrži 40,11 % titanija, 31,42 % kisika i 20,90 % ugljika izraženih u masenim udjelima. Osim toga, prisutna je i vrlo mala koncentracija natrija (0,63 % što potječe od natrijevog klorida korištenog pri pripremi otopine pirola) i klora (6,93 % što potječe od oksidansa željezovog klorida).



Kemijski element	Maseni udio (mas. %)
C	20,90
O	31,42
Na	0,63
Cl	6,93
Ti	40,11

**Slika 4.30.** Analiza kemijskog sastava PPy/TiO<sub>2</sub> 270 nanokompozita provedena skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

#### 4.4.6 Rezultati i rasprava električne provodnosti

Polipirol je vodljivi polimer te je PPy/TiO<sub>2</sub> 270 nanokompozitu određena električna provodnost. Za fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora važno je odrediti koji je od sintetiziranih uzoraka kompozita PPy/TiO<sub>2</sub> najviše prekriven polipirolom. Postoji mogućnost da, tijekom sinteze polimera kod nekih koncentracija, nije u potpunosti došlo do imobilizacije vodljivog polimera na površinu metalnog oksida, već dio zaostaje u otopini. Otpor ( $R$ ) je dobiven višestrukim uzastopnim mjerenjem te je izračunata električna provodnost ( $\kappa$ ) koja je dana u tablici 4.6.

**Tablica 4.6.** Vrijednosti električne provodnosti ( $\kappa$ ) za uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> sintetiziran 270 minuta.

Uzorak	Električna provodnost $\kappa$ (S/cm)
PPy/TiO <sub>2</sub> 270 min	15,09
PPy/TiO <sub>2</sub> 180 min	13,42
PPy/TiO <sub>2</sub> 90 min	9,51

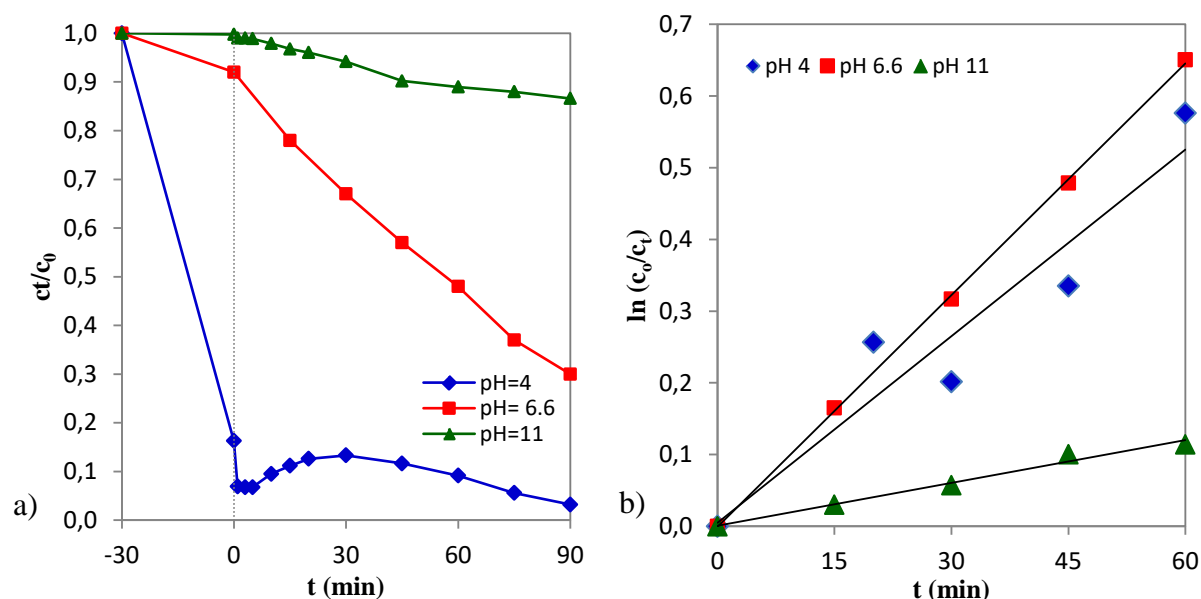
Iz rezultata danih u tablici 4.6., vidljivo je da uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> sintetiziran 270 minuta ima najveću električnu provodnost što ukazuje na dobru raspodjelu polimera polipirola na površini TiO<sub>2</sub>.

#### 4.4.7 Rezultati i rasprava rezultata fotokatalitičke aktivnosti

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih PPy/TiO<sub>2</sub> kompozita ispitana je razgradnjom azo bojila Reactive Red 45 (RR45), slika 4.31. U cilju određivanja optimalnih uvjeta fotokatalitičke razgradnje, provedeno je nekoliko fotokatalitičkih procesa s PPy/TiO<sub>2</sub> 90 fotokatalizatorom pri djelovanju UV zračenja uz modificiranje pH vrijednosti. Proces



adsorpcije proveden je u mraku u trajanju od 30 minuta da bi se postigla adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža, a potom je provedena fotokataliza u trajanju od 90 minuta.



**Slika 4.31.** a) Koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize PPy/TiO<sub>2</sub> 90 fotokatalizatorom pri UV zračenju, pri pH od 4; 6,6 i 11 te b) brzine razgradnje RR45 bojila s vremenom fotokatalize ( $\gamma_{kat} = 1 \text{ g/dm}^3$ ,  $\gamma_{RR45} = 30 \text{ mg/dm}^3$ ).

Rezultati pokazuju da pri pH 4 (kiseli medij) katalizator adsorbira više od 90 % RR45 bojila. Takva jaka adsorpcija bojila na površinu fotokatalizatora može se objasniti kemijskom interakcijom negativne anionske sulfonske skupine koju ima RR45 bojilo (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Slika 3.2., s pozitivno nabijenim česticama TiO<sub>2</sub> i lanaca polipirola u kiselim medijima. Na početku fotokatalize dolazi do desorpcije zbog previsoke koncentracije bojila na površini katalizatora. Ukoliko su uvjeti fotokatalitičkog procesa alkalni (pH= 11), katalitički proces je potpuno neučinkovit, u 90 minuta degradira se svega 3,5 % bojila. Najbolja fotokatalitička aktivnost PPy/TiO<sub>2</sub> kompozita dobivena je pri pH 6,6 (gotovo neutralni medij) jer je adsorpcija bojila svega 8 %, a učinkovitost fotokatalitičke razgradnje bojila u trajanju od 90 minuta iznosi 70 %. Za navedene procese, promatrana je i kinetika razgradnje bojila, a konstanta brzine degradacije određena je korištenjem Langmuir-Hinshelwood modela prema izrazu  $\ln(C_0/C_t) = k_{app} t$ , gdje je  $k_{app}$  prividna konstantna brzine reakcije,  $C_0$  koncentracija bojila nakon adsorpcije u mraku, a  $C_t$  koncentracija bojila u vremenu  $t$ . Na slici 4.31 b), vidljivo je da odnos između duljine trajanja osvjetljavanja i brzine degradacije RR45 bojila pod UVA svjetlom daje linearnu korelaciju te prikaz  $\ln(C_0/C_t)$  u odnosu na vrijeme ukazuje da se radi o reakciji pseudo-prvog reda. Fotokatalitička aktivnost kompozitnog fotokatalizatora pri različitim pH vrijednostima ukazuje da optimalna pH vrijednost iznosi 6,6 jer uzorak

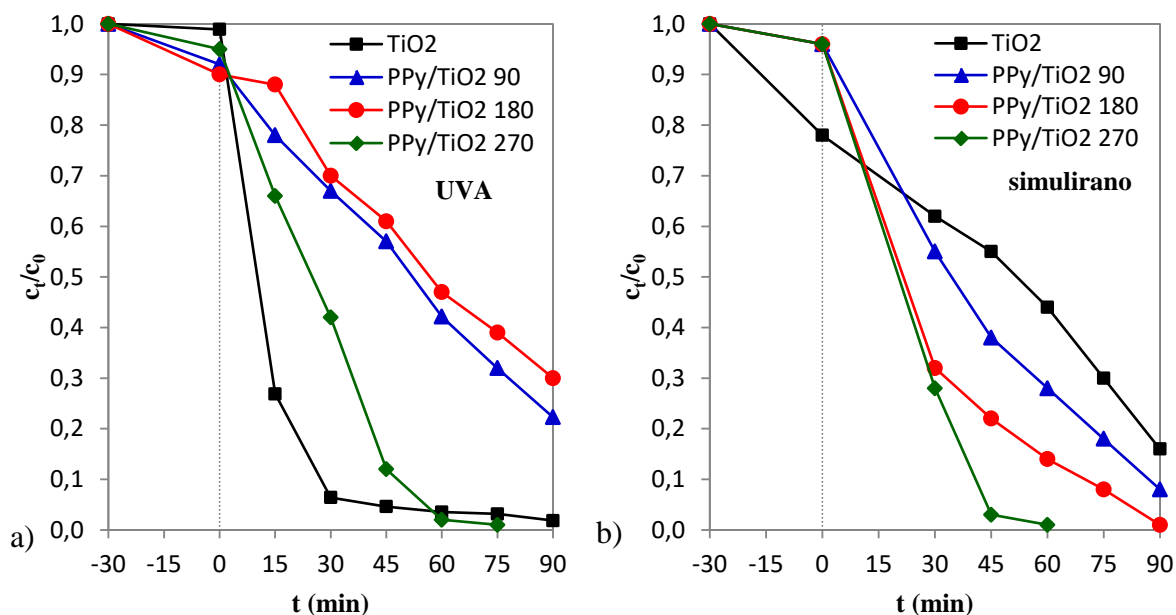
PPy/TiO<sub>2</sub> 90 tada ima najveću brzinu razgradnje koja iznosi 0,0108 min<sup>-1</sup>, zaključeno je iz prividnih konstanti brzina reakcije ( $k_{app}$ ), prikazanih u tablici 4.7.

**Tablica 4.7.** Vrijednosti prividnih konstanti brzine reakcije ( $k_{app}$ ) razgradnje RR45 bojila pri različitim pH vrijednostima medija i regresijski koeficijenti iz grafa  $\ln(C_0/C_t) = k_{app} t$ , za PPy/TiO<sub>2</sub> 90 uzorak.

PPy/TiO <sub>2</sub> 90 min	pH 4	pH 6,6	pH 11
$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	0,0097	0,0108	0,0020
$R^2$	0,9067	0,9996	0,9838

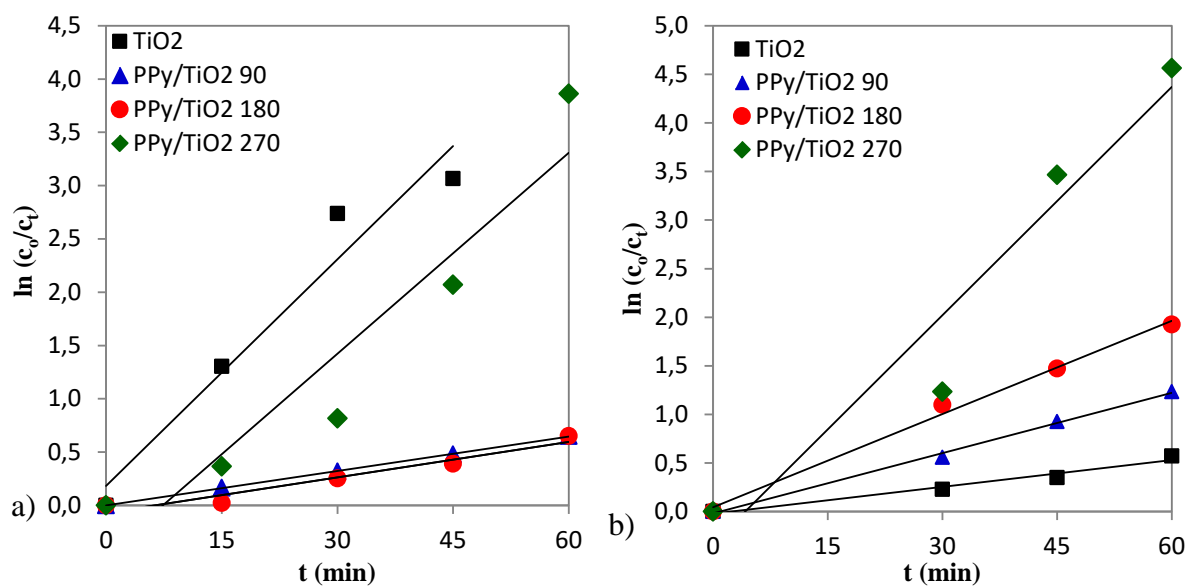
#### 4.4.7.1 Rezultati fotokatalize PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita

Blago kisela pH vrijednost ekološki je najprihvatljivija jer ne zahtijeva daljnju neutralizaciju otpadne vode na kraju procesa pročišćavanja. U ovom istraživanju, svi daljnji fotokatalitički eksperimenti izvedeni su pri pH 6,6. Na slici 4.32. a) prikazani su rezultati fotokatalitičkog procesa pri UVA zračenju s PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorima sintetiziranim u trajanju od 90, 180 i 270 minuta te komercijalnog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora. Iz rezultata se primjećuje da je najefikasniji nanokompozitni fotokatalizator PPy/TiO<sub>2</sub> 270 i može se zaključiti da ima gotovo jednaku fotokatalitičku aktivnost kao i komercijalni TiO<sub>2</sub> budući da je obezbojenje postignuto za 60 minuta (96 % za TiO<sub>2</sub> i 98 % za nanokompozit). Vidljivo je da TiO<sub>2</sub> fotokatalizator postiže veću brzinu razgradnje RR45 bojila u prvih 45 minuta. Iz određenih prividnih konstanti brzine reakcije razgradnje ( $k_{app}$ ), tablica 4.8. i slika 4.32., može se zaključiti da najveću brzinu razgradnje postiže komercijalni TiO<sub>2</sub> dok je brzina razgradnje za PPy/TiO<sub>2</sub> 270 nanokompozitni fotokatalizator neznatno niža. Ovako dobri rezultati fotokatalitičke razgradnje očekivani su za TiO<sub>2</sub> katalizator jer je on najefikasniji katalizator pri UVA zračenju. Ovako visoka aktivnost PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora tumači se malim udjelom PPy u kompozitu i na površini TiO<sub>2</sub> koji sprečava agregiranje nanočestica. Kada raste specifična površina fotokatalizatora, povećava se i broj aktivnih mjesta na katalizatoru koja predstavljaju kontakt s onečišćenjem budući da se fotodegradacija odvija na površini katalizatora.



Slika 4.32. Koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize s PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorima pri a) UVA zračenju i b) pri simuliranom Sunčevu zračenju ( $\gamma_{\text{kat}} = 1 \text{ g/dm}^3$ ,  $\gamma_{\text{RR45}} = 30 \text{ mg/dm}^3$ , pH= 6,6).

Fotokataliza je provedena i pri simuliranom Sunčevu zračenju za ispitivane uzorke fotokatalizatora, slika 4.32. b). Iz rezultata obezbojenja može se vidjeti da svi nanokompozitni fotokatalizatori pokazuju veću efikasnost od komercijalnog TiO<sub>2</sub> katalizatora pri simuliranom Sunčevom zračenju. Posebno visoku fotokatalitičku aktivnost pokazao je PPy/TiO<sub>2</sub> 270 nanokompozitni fotokatalizator budući da je potpuno obezbojenje postignuto (99 %) za 60 minuta.



Slika 4.33. Graf linearne ovisnosti  $C/C_0$  o vremenu razgradnje RR45 bojila tijekom fotokatalize PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom a) pri UVA zračenju i b) pri simuliranom Sunčevom zračenju.

Druga dva nanokompozitna fotokatalizatora također su pokazala dobru razgradnju RR45 bojila budući da su razgradili 86 % (PPy/TiO<sub>2</sub> 90) i 70 % (PPy/TiO<sub>2</sub> 180) za 60 minuta. Može se zaključiti da su sintetizirani nanokompozitni fotokatalizatori fotoosjetljivi u UVA i u Vis području zračenja kako su to pokazali UV/Vis rezultati. Nadalje, na međupovršini TiO<sub>2</sub> i polipirola postoje jake međusobne interakcije tako da konjugirana struktura polipirola i njegova električna provodnost mogu lako pridonijeti prijenosu elektrona u vodljivu vrpce TiO<sub>2</sub>. Ukoliko se PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozit izloži Sunčevom zračenju, PPy apsorbira foton svjetla i započinje prijenos elektrona iz valentne u vodljivu vrpce polipirola. Nakon toga elektroni iz vodljive vrpce polipirola prelaze u vodljivu vrpce TiO<sub>2</sub> katalizatora, a potom se nastavlja proces fotokatalitičke razgradnje organskog bojila u vodi prema mehanizmu djelovanja TiO<sub>2</sub>. Nastaju parovi elektron-šupljina koji reagiraju s vodom i nastaju hidroksilni (OH<sup>•</sup>) i superoksidni (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) radikali koji dalje oksidiraju organsku molekulu onečišćenja. Usporedbom fotokatalitičke aktivnosti pri UVA i Sunčevom zračenju nakon 60 minuta fotokatalize, rezultati pokazuju da TiO<sub>2</sub> katalizator pokazuje značajno veću aktivnost pri UVA zračenju jer je 95 % RR45 bojila razgrađeno za 45 minuta. Istovremeno PPy/TiO<sub>2</sub> 90 i 180 nanokompozitni fotokatalizatori razgradili su manje od 50 % bojila. Pri djelovanju Sunčevog zračenja efikasnost TiO<sub>2</sub> znatno je niža u usporedbi s nanokompozitnim fotokatalizatorima čija efikasnost značajno raste. Navedene rezultate potvrđuju i rezultati prividnih konstanti brzine reakcije ( $k_{app}$ ) razgradnje RR45 bojila, slika 4.33.i tablica 4.8. Iz rezultata se može vidjeti da najveću brzinu razgradnje pod djelovanjem UVA zračenja ima TiO<sub>2</sub> fotokatalizator dok je pod djelovanjem Sunčevog svjetla ima PPy/TiO<sub>2</sub> 270. Vidljivo je da svi nanokompozitni fotokatalizatori s PPy imaju veću brzinu razgradnje kad je fotokataliza provedena pri djelovanju Sunčevog zračenja.

**Tablica 4.8.** Vrijednosti prividnih konstanti brzine reakcije ( $k_{app}$ ) razgradnje RR45 bojila pri UVA i Sunčevu zračenju i regresijski koeficijenti iz grafa  $\ln(C_0/C_t) = k_{app} t$ , za ispitivane uzorke.

	PPy/TiO <sub>2</sub> 90 min	PPy/TiO <sub>2</sub> 180 min	PPy/TiO <sub>2</sub> 270 min	TiO <sub>2</sub>
<b>UVA zračenje</b>				
$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	0,0108	0,0111	0,0628	0,0790
R <sup>2</sup>	0,9996	0,9486	0,9345	0,9474
<b>Sunčevo zračenje</b>				
$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	0,0207	0,0321	0,0783	0,0092
R <sup>2</sup>	0,9968	0,9981	0,9349	0,9725

Rezultati pokazuju da produženo vrijeme sinteze i veća frakcija polipirola odgovarajuće molekulske strukture u nanokompozitu pridonosi većoj učinkovitosti fotokatalizatora. Međutim, to ne znači da će daljnje produljenje vremena sinteze povećati fotokatalitičku djelotvornost kompozita. Povećanje koncentracije polipirola tijekom sinteze, odnosno priprema uzorka s debljim slojem polipirola od monomolekulskog, mogla bi negativno djelovati na fotokatalitičku aktivnost jer vodljivi polimer ne bi bio u bliskom kontaktu s površinom TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora [136]. U tom slučaju, apsorpcija fotona te prijenos elektrona iz vodljive vrpce polimera na TiO<sub>2</sub> bio bi otežan, a njegova fotokatalitička djelotvornost bila bi smanjena. Očito je da fotokatalitička aktivnost značajno ovisi o koncentraciji vodljivog polimera PPy, a njegova svojstva prvenstveno ovise o stupnju oksidacije tijekom sinteze, omjeru monomera i oksidansa, vrsti oksidansa kao i temperaturi sinteze. Kao što su pokazali rezultati provedenih fotokatalitičkih procesa, sinergijski učinak vodljivog polimera i TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora ovisi o pokretljivosti naboja u polimeru što posljedično utječe na fotokatalitičku efikasnost kompozita.

#### 4.4.7.2 Rezultati mjerenja ukupnog organskog ugljika

Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila provedena je pomoću sintetiziranih PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora, a potom je određen sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC). TOC vrijednost RR45 bojila prije fotokatalize iznosi 9,16 mg/l, a izmjerene vrijednosti nakon procesa fotokatalize odnose se na preostale degradacijske produkte RR45 bojila u vodi te su prikazane u tablici 4.9. Nakon fotokatalize na osnovi preostalog sadržaja organskog ugljika, vidljivo je da su uzorci kompozita PPy/TiO<sub>2</sub> sintetizirani 90, 180 i 270 minuta učinkoviti pri UVA zračenju iz razloga što je TOC vrijednost RR45 bojila manja u usporedbi s vrijednošću prije fotokatalize.

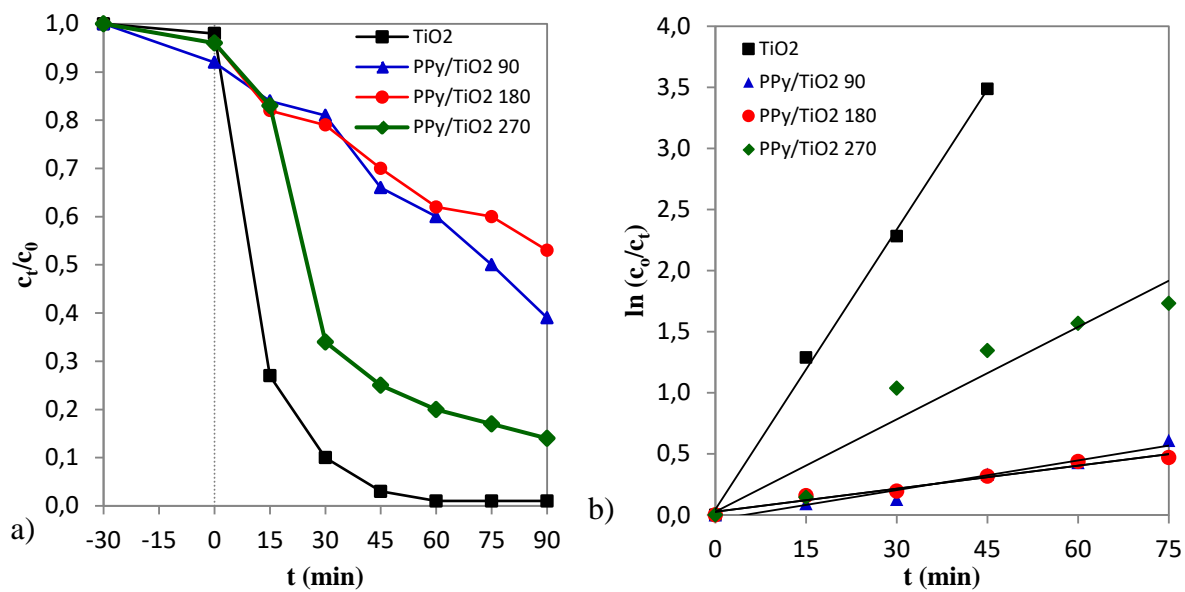
**Tablica 4.9.** Ukupni organski ugljik (TOC) RR45 bojila prije i nakon fotokatalize pri UVA i simuliranom Sunčevom zračenju.

Uzorak	TOC (mg/l)	
	UVA zračenje	Sunčevo zračenje
TiO <sub>2</sub>	3,18	6,63
PPy/TiO <sub>2</sub> 90 min	7,43	7,38
PPy/TiO <sub>2</sub> 180 min	7,18	6,10
PPy/TiO <sub>2</sub> 270 min	1,82	1,69

Također, vidljivo je da je RR45 bojilo u potpunosti uklonjeno u iznosu od 65,3 do 80,1 %. Pri simuliranom Sunčevu zračenju dobru učinkovitost pokazali su svi PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitni fotokatalizatori jer su postignute još niže TOC vrijednosti. Vrlo visoku učinkovitost razgradnje ima PPy/TiO<sub>2</sub> 270 nanokompozitni fotokatalizator jer je TOC vrijednost nakon fotokatalize najniža i iznosi 1,69 mg/l. Može se zaključiti da uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> ima veću fotoaktivnost pri djelovanju simuliranog Sunčevog u odnosu na UVA zračenje što ujedno dokazuje sinergijsko djelovanje PPy i TiO<sub>2</sub> budući da je TOC vrijednost komercijalnog TiO<sub>2</sub> gotovo četiri puta veća te iznosi 6,63 mg/l. Na temelju toga se može zaključiti da su rezultati dobiveni određivanjem fotokatalitičke aktivnosti pri vidljivom svjetlu u skladu s rezultatima dobivenim određivanjem TOC vrijednosti. Dakle, najučinkovitiji uzorak upravo je PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozit sintetiziran 270 minuta.

#### 4.4.7.3 Uzastopni ciklusi fotokatalize

Fotokatalitička aktivnost istraživanih nanokompozitnih fotokatalizatora ispitana je tijekom dva uzastopna ciklusa fotokatalize pri UVA zračenju kako bi se utvrdila njihova stabilnost tijekom procesa. Nakon prvog ciklusa fotokatalize katalizatori nisu reaktivirani dodatnim tretiranjem već su samo osušeni i ponovo korišteni. Rezultati obezbojenja RR45 bojila nakon drugog ciklusa fotokatalize prikazani su na slici 4.34. Iz rezultata je vidljivo smanjenje fotokatalitičke efikasnosti iz vrijednosti brzine razgradnje RR45 bojila budući da su vrijednosti prividnih konstanti brzine razgradnje ( $k_{app}$ ) niže od onih iz prvog ciklusa, tablica 4.8. Može se zaključiti da je njihova efikasnost razgradnje još uvijek zadovoljavajuća jer je u drugom ciklusu fotokatalize s PPy/TiO<sub>2</sub> 270 katalizatorom uklonjeno 84 % bojila dok je u prvom ciklusu uklonjeno 98 %, slika 4.34. Smanjenje efikasnosti fotokatalizatora može se objasniti opterećenjem katalizatora bojilom koje je zaostalo iz prvog ciklusa. Također se može vidjeti da su nanokompozitni fotokatalizatori postojani te da nije potrebna kemijska ili termička obrada kako bi se ponovno koristili [137,138].



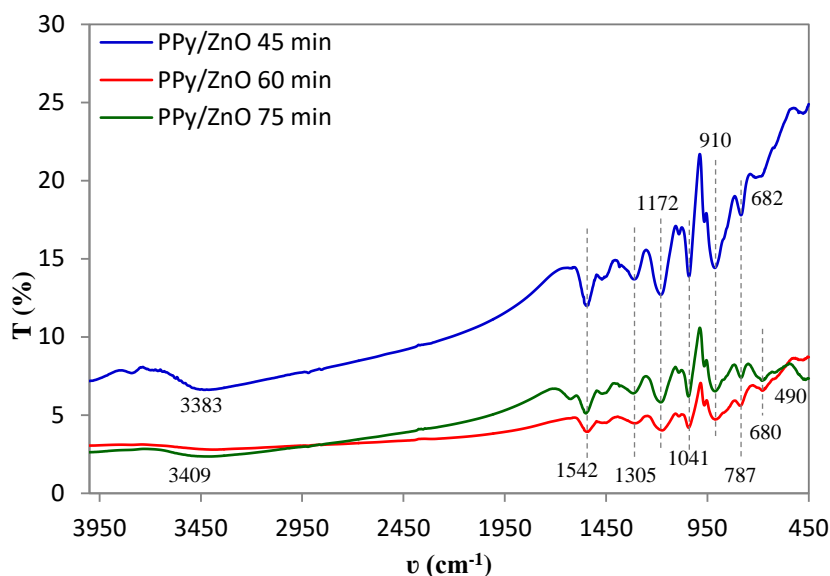
**Slika 4.34.** a) koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize i b) ovisnost  $C/C_0$  o vremenu razgradnje  $\text{PPy}/\text{TiO}_2$  fotokatalizatorima pri UVA zračenju u drugom ciklusu fotokatalize ( $\gamma_{\text{kat}} = 1 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $\gamma_{\text{RR45}} = 30 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ,  $\text{pH} = 6,6$ ).

## 4.5 ANALIZA REZULTATA PPy/ZnO FOTOKATALIZATORA

Istraživanje nanokompozitnih fotokatalizatora s proširenim djelovanjem u području vidljivog dijela spektra Sunčeva zračenja provedeno je vodljivim polimerom polipiroлом (PPy). Istraživani su i PPy/ZnO nanokompozitni fotokatalizatori gdje je kao osnovni katalizator odabran cinkov oksid (ZnO) budući da je jednako dobrih fotokatalitičkih svojstva kao i  $\text{TiO}_2$ , uz neke nedostatke kao što je topljivost u kiselom i lužnatom mediju.

### 4.5.1 Rezultati i rasprava FTIR analize

FTIR spektroskopijom karakterizirani su uzorci nanokompozita polipirolo/cinkov oksid (PPy/ZnO) dobiveni in-situ sintezom. FTIR spektri PPy/ZnO kompozita polimera polipirola s ZnO, sintetizirani su u trajanju 45, 60 i 75 minuta u molarnom omjeru monomer:oksidans koji je iznosio 1:1, slika 4.35. Spektri PPy/ZnO nanokompozita pokazuju karakteristične vrpce za polipirolo te za ZnO katalizator [139].



**Slika 4.35.** FTIR spektri PPy/ZnO nanokompozita sintetiziranih: 45, 60 i 75 minuta.

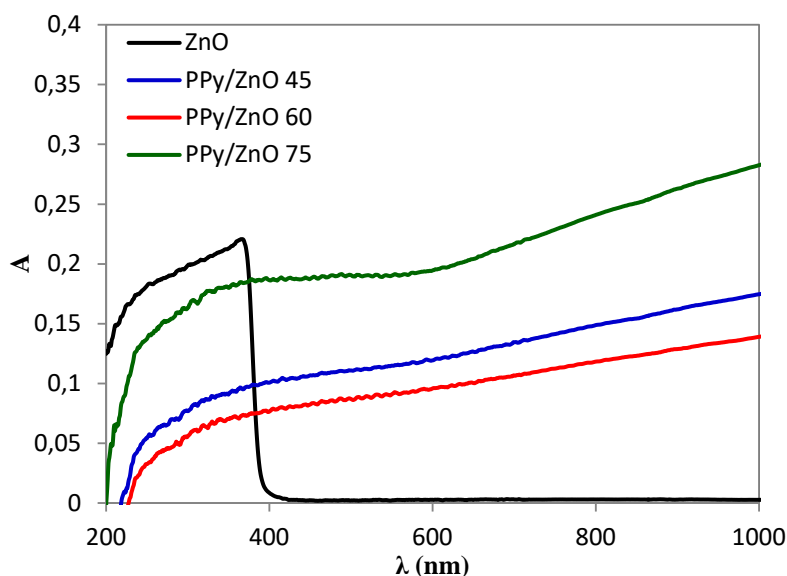
Karakteristične vrpce za PPy primjećuju se na  $1542\text{ cm}^{-1}$  te prikazuju C=C vibracije istezanja prstena pirola, a na  $1041\text{ cm}^{-1}$  nalaze se N-H vibracije. Vrpce koje su vidljive na  $910\text{ cm}^{-1}$  i  $787\text{ cm}^{-1}$  pripadaju =CH i -CH vibracijama deformacije izvan ravnine dok vibracijske vrpce na  $1305\text{ cm}^{-1}$  i  $1172\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju deformacijama C-N veze izvan ravnine. Prisustvo navedenih vibracijskih vrpca ukazuje na uspješnu sintezu polimera i prisustvo PPy u nanokompozitu. Vibracijske vrpce na  $490\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama Zn-O istezanja u



molekuli te vibracije istezanja Zn-O-Zn na oko  $680\text{ cm}^{-1}$  u kristalnoj rešeci ZnO. Općenito, metalni oksidi imaju većinu karakterističnih vibracijskih vrpca u području ispod  $1000\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju međuatomskim interakcijama. Mali pomaci u valnim brojevima k većim vrijednostima upućuju na nastanak interakcija između ZnO i polipirola u nanokompozitu [140]. Široki maksimum u području od  $3550$  do  $3250\text{ cm}^{-1}$  prikazuju vibracije istezanja OH skupina zbog adsorbirane vode na površini ZnO.

#### 4.5.2 Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize

Na slici 4.36. prikazani su UV/Vis spektri komercijalnog ZnO koji je korišten u sintezi kompozita te spektri PPy/ZnO kompozita. Iz prikazanih spektara može se vidjeti da komercijalni ZnO ne apsorbira svjetlost u vidljivom dijelu spektra ( $>400\text{ nm}$ ) što podrazumijeva da je fotoaktivan samo u ultraljubičastom dijelu zračenja.

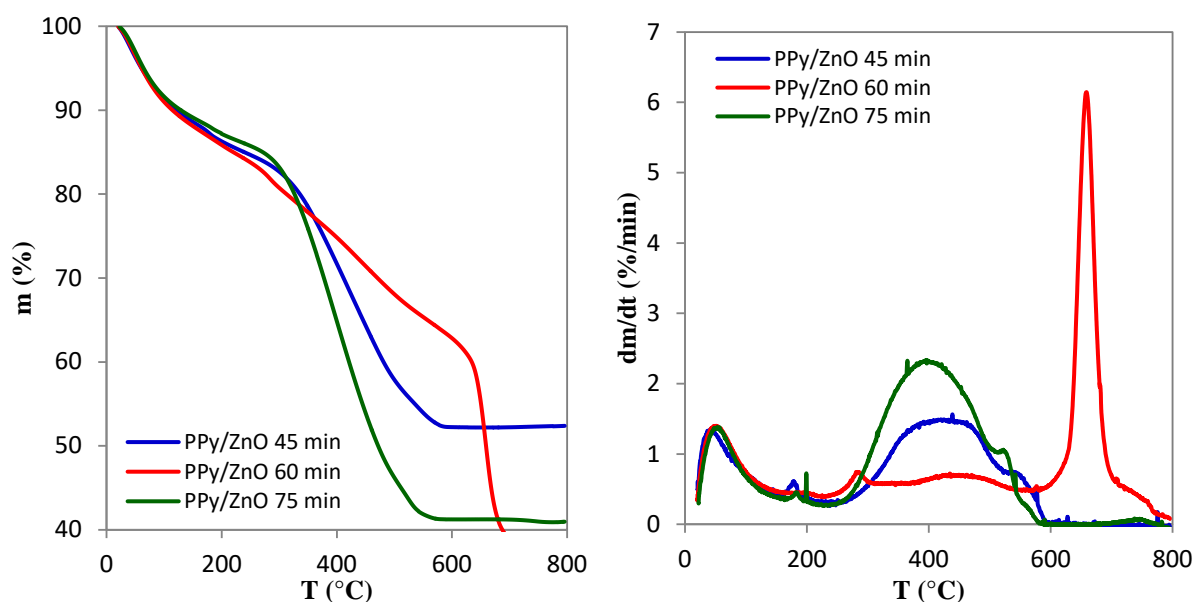


**Slika 4.36.** UV/Vis spektri komercijalnog ZnO i PPy/ZnO nanokompozita sintetiziranih: 45, 60 i 75 minuta.

Za razliku od čistog ZnO katalizatora, PPy/ZnO nanokompoziti fotokatalizatori apsorbiraju svjetlost u oba područja. Najveću apsorpciju pokazuje uzorak PPy/ZnO 75 što znači da je fotoosjetljiv i u vidljivom dijelu spektra i očekuje se da je moguća njegova aktivacija Sunčevim zračenjem tijekom fotokatalitičkog procesa. Može se zaključiti da modifikacija ZnO katalizatora pomoću vodljivog polimera polipirola omogućuje pomicanje fotoaktivnosti u vidljivi dio spektra. Vodljivi polimeri imaju široki UV/Vis apsorpcijski pojas zbog široke distribucije konjugiranih veza duž polimernog lanca koje omogućuju električnu provodnost.

### 4.5.3 Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost PPy/ZnO nanokompozitnih uzoraka sintetiziranih 45, 60 i 75 minuta, rezultati su prikazani na slici 4.37. i tablici 4.10. Iz rezultata prikazanih na TG krivuljama, vidljiva je višestupanjska razgradnja uzorka u temperaturnom području od 30 °C do 800 °C, slika 4.37. a). Analiza rezultata dTG krivulja (slika 4.37. b)) daje detaljniji uvid u sam proces razgradnje budući da svaki stupanj razgradnje pokazuje zaseban maksimum koji se karakterizira kao temperatura maksimalne brzine razgradnje ( $T_{\max}$ ).



**Slika 4.37.** TG i dTG krivulje kompozitnih uzoraka PPy/ZnO sintetiziranih u trajanju 45, 60 i 75 minuta.

Prvi stupanj s početnim gubitkom mase ispod 130 °C događa se zbog isparavanja molekula vode zaostalih u uzorku. Drugi stupanj razgradnje, od 160 °C do 300 °C, ukazuje na uklanjanje zaostalih nečistoća i oligomera. Treći stupanj u temperaturnom području od 250 °C do 600 °C pokazuje razgradnju oligomera odnosno lanaca manjih molekulskih masa. Za uzorke PPy/ZnO 45, PPy/ZnO 60 i PPy/ZnO 75, temperature maksimalne brzine razgradnje za navedeni stupanj ( $T_{\max3}$ ) iznose 424 °C, 459 °C i 359 °C. Uzorak sintetiziran 60 minuta ima pomaknut početak razgradnje prema puno višoj temperaturi od ostalih uzoraka, a zatim ga slijedi uzorak sintetiziran u trajanju od 30 minuta. U četvrtom stupnju razgradnje dugačkih lanaca polimera polipirola u temperaturnom području od 600 °C do 800 °C, najveću toplinsku postojanost ima uzorak PPy/ZnO 60.

Navedene razlike u stabilnosti uzoraka mogu se pripisati različitoj duljini i mjestu formiranja polimernih lanaca polipirola tijekom polimerizacije. Pretpostavlja se da zbog kraćeg vremena polimerizacije nastaju PPy lanci nižih molekulskih masa koji se formiraju i miješaju s nanočesticama ZnO koji se prilikom povećanja temperature razgrađuju teže i na višim temperaturama [141]. Dok se iz dobivenih rezultata za uzorak PPy/ZnO 75 primjećuje da s produljenim trajanjem sinteze nastaju PPy lanci većih molekulskih masa, ali manje toplinske postojanosti što se može objasniti depozicijom polipirola u obliku tankog sloja na površini ZnO nanočestica tijekom polimerizacije [142] koji se razgrađuje na nižoj temperaturi. Rezultati brzine razgradnje prikazani u tablici 4.10. također potvrđuju navedenu tvrdnju jer se prilikom toplinske razgradnje uzoraka odvijaju drugačiji mehanizmi pa tako uzorak PPy/ZnO 75 ima brzinu razgradnje 2,3 %/min, a uzorak PPy/ZnO 60 6,1 %/min. Pretpostavlja se da je razlog tome zataljivanje površine i nastajanje izolacijskog sloja na nanočesticama pri visokim temperaturama razgradnje pri čemu se usporava oslobađanje plinovitih pirolitičkih produkata, a time i razgradnja uzorka [142].

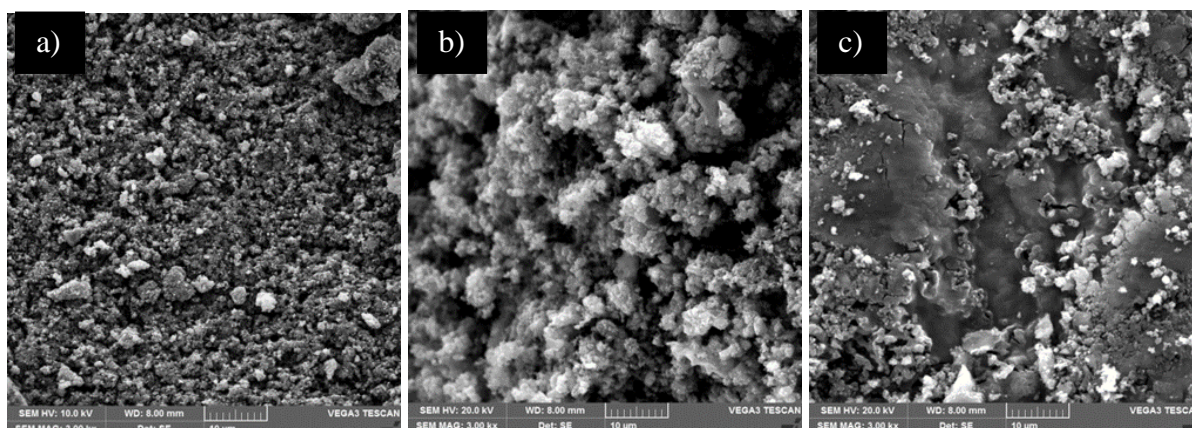
**Tablica 4.10.** Rezultati TG analize: temperatura pri kojoj se degradira 5 % mase uzorka ( $T_{95}$ ) temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ), brzina razgradnje ( $r$ ), ugljenizirani ostatak ( $m_r$ ).

Uzorak	$T_{95}/^{\circ}\text{C}$		$T_{max\ 1, 2, 3, 4}/^{\circ}\text{C}$			$r/\%/min$	$m_r/\%$
<b>PPy/ZnO 45</b>	122	196	424	543	-	1,5	52
<b>PPy/ZnO 60</b>	114	282	459	-	659	6,1	36
<b>PPy/ZnO 75</b>	129	181	395	525	-	2,3	41

Ugljenizirani ostatak koji zaostaje nakon toplinske razgradnje PPy, predstavlja anorganski dio nanokompozita, tj. uglavnom je to udio ZnO katalizatora. Najmanji ugljenizirani ostatak primijećen je kod uzorka sintetiziranog 60 minuta.

#### 4.5.4 Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije

Morfologija PPy/ZnO nanokompozita sintetiziranih in-situ kemijskom oksidacijskom polimerizacijom s različitim trajanjem polimerizacije (45 min, 60 min i 75 min) analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Mikrograf uzoraka PPy/ZnO 45 prikazan je na slici 4.38. a) gdje je vidljiva prisutnost jednolikih globularnih čestica koje su agregirane. Veća količina sintetiziranog PPy značajno je utjecala na morfologiju uzoraka. Na slici 4.38. b) može se primijetiti značajno izmijenjena morfologija, nastala zbog uspostavljenih interakcija PPy i ZnO nanočestica. Pretpostavlja se da prisutni vodljivi polimer PPy pridonosi smanjenju agregiranja ZnO katalizatora čime se povećava njegova specifična površina koja je značajna za proces fotokatalize. Nadalje, pretpostavlja se da dulji polimerni lanci povećavaju interakcije PPy-ZnO te da se struktura čestica mijenja iz sferične u pločastu, slika 4.38. c).



**Slika 4.38.** SEM mikrografi uzoraka a) PPy/ZnO 45, b) PPy/ZnO 60 c) PPy/ZnO 75 pri povećanju od 3 000x.

#### 4.5.5 Rezultati i rasprava električne provodnosti

U tablici 4.11. dani su rezultati izmjerene električne provodnosti PPy/ZnO nanokompozita i jasno je da je provodnost nanokompozita znatno veća od komercijalnog ZnO katalizatora ( $2,96 \times 10^{-7}$  S/cm) što ukazuje na povećanu mobilnost elektrona uzduž produžene konformacije polimernog. Uzorci PPy/ZnO sintetizirani 45 i 60 min imaju gotovo jednaku vrijednost električne provodnosti koja iznosi 0,62 S/cm odnosno 0,64 S/cm. Blago povećana provodnost uzorka PPy/ZnO 60 pripisuje se duljim PPy lancima nastalim tijekom in-situ polimerizacije te višem stupnju oksidacije polimera. Također je vidljivo da uzorak sintetiziran 75 minuta pokazuje nisku električnu provodnost, odnosno visoki otpor. Ukupna provodnost kompozita ovisi o mikroskopskoj i makroskopskoj provodnosti. Poznato je da mikroskopska

provodnost ovisi o interakciji molekula, duljini konjugacije ili duljini lanca dok makroskopska provodnost ovisi o homogenosti kompozita ili orijentaciji molekula [ 79].

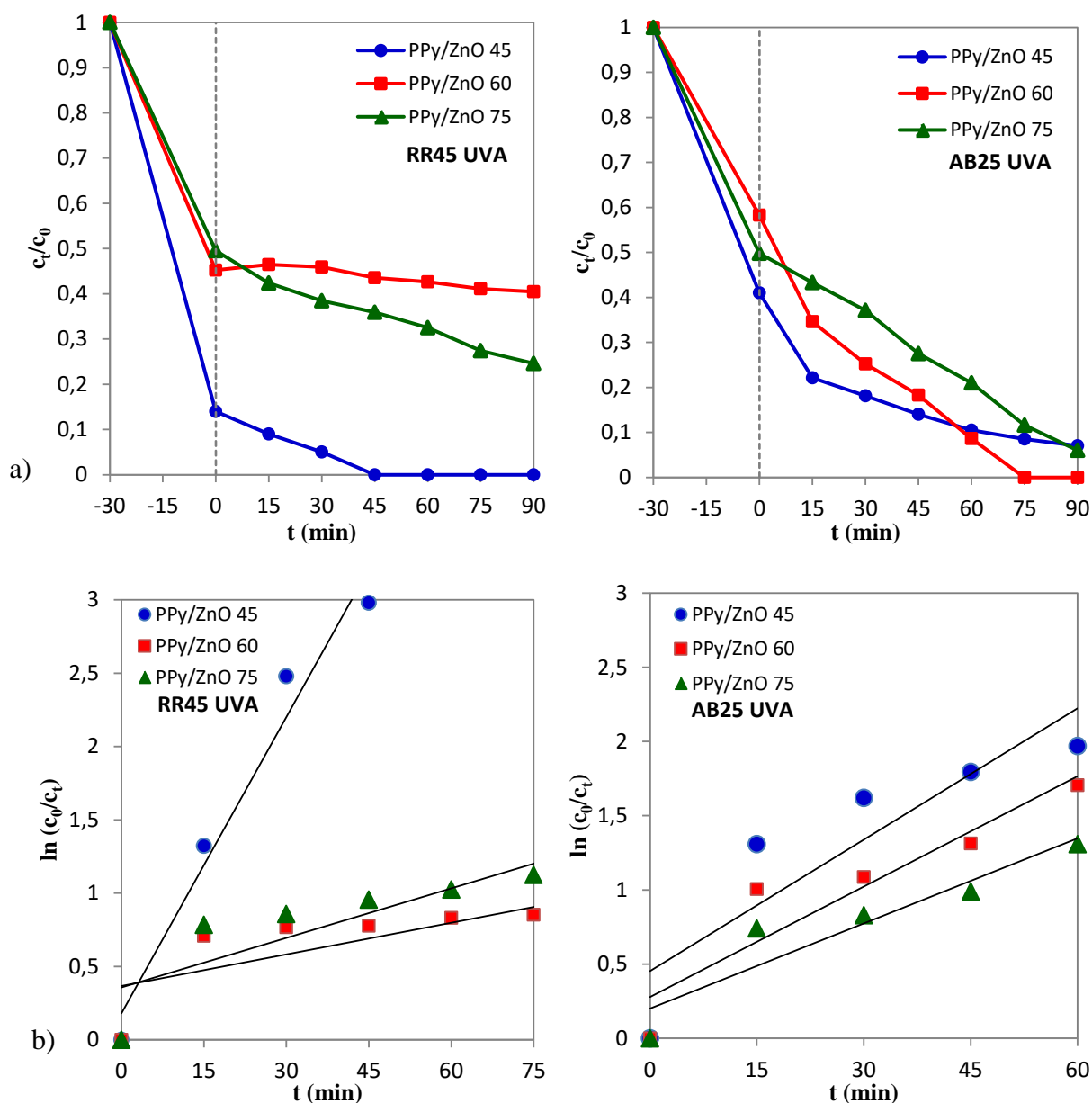
**Tablica 4.11.** Vrijednosti otpora ( $R$ ), električne otpornosti ( $\rho$ ) i električne provodnosti ( $\kappa$ ) PPy/ZnO 45, PPy/ZnO 60 i PPy/ZnO 75 nanokompozitnih fotokatalizatora.

Uzorak	Električna provodnost/ $\kappa$ (S/cm)
PPy/ZnO 45 min	0,62
PPy/ZnO 60 min	0,64
PPy/ZnO 75 min	0,12

#### 4.5.6 Rezultati i rasprava rezultata fotokatalitičke aktivnosti

U svrhu ispitivanja fotokatalitičke efikasnosti pripremljenih PPy/ZnO kompozita, provedena je fotokataliza pod djelovanjem UVA i simuliranog Sunčevog zračenja s dva različita bojila, RR45 i AB25. Koncentracija bojila u otpadnoj vodi bila je 30 mg/L, koncentracija korištenih katalizatora 1 g/L, a pH otopine postavljen je na 6,5. Adsorpcija je provedena u mraku u trajanju od 30 minuta, a potom je sljedećih 90 min nastavljen proces fotokatalize. Rezultati ispitivanja (pri UVA i simuliranim Sunčevim zračenjem) prikazani su na slici 4.39. i 4.40. Rezultati pokazuju da je adsorpcijski proces za oba bojila veoma velik jer se adsorbiralo 40 do 85 % bojila na površine katalizatora što znači da su katalizatori i bojila uspostavili dobru interakciju. To može biti prednost jer se proces razgradnje bojila odvija se na površini katalizatora, ali istodobno može biti nedostatak jer može dovesti do zagušenja katalizatora pa se usporava ili odgađa fotokatalitički proces. ZnO je fotokatalizator koji se aktiva pri djelovanju UVA zračenja zbog velike energije zabranjene zone koja iznosi 3,2 eV. S druge strane, PPy polimer fotoaktivan je u vidljivom dijelu spektra te je njegov maksimum apsorpcije pri valnoj duljini 430 nm. Iz literature je poznato da su vodljivi polimeri elektron donori, a aktiviraju se djelovanjem vidljivog svjetla i omogućavaju dobru pokretljivost nosioca naboja [143]. Vrlo je važno tijekom sinteze dobiti pogodnu strukturu vodljivog polimera koja će rezultirati dobrim interakcijama PPy-ZnO u nanokompozitu, ali i interakcijama onečišćenje-katalizator. Iz prethodno navedenih rezultata karakterizacija, promatran je utjecaj duljine trajanja sinteze na svojstva PPy i njegovu fotokatalitičku učinkovitost. Utjecaj strukture PPy vidljiv je u procesu adsorpcije budući da je PPy/ZnO 45 katalizator apsorbirao 85 % RR45 i 60 % AB25 bojila. Također se vidi da je visoka adsorpcija bojila na površinu katalizatora odgodila fotodegradaciju. Dobiveni rezultati objašnjavaju se

prisutnošću vrlo malih čestica PPy, nanometarskih dimenzija, koje su nastale zbog kratkog vremena polimerizacije (45 minuta).

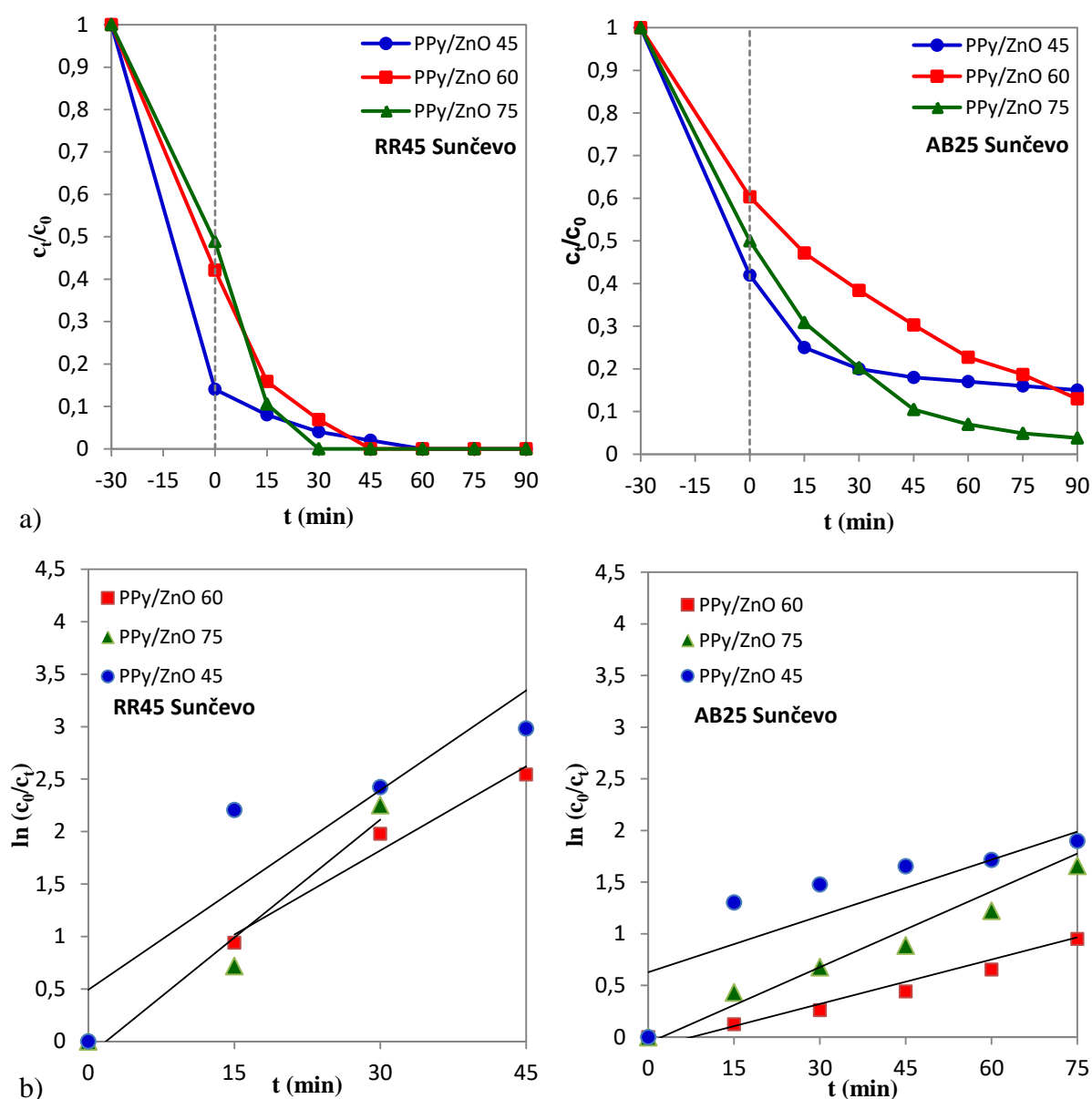


**Slika 4.39.** Koncentracija bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize pri UVA zračenju PPy/ZnO fotokatalizatorom a) RR45 i AB25 bojila i b) ovisnost  $c_t/c_0$  o vremenu razgradnje bojila tijekom fotokatalize ( $\text{pH} = 6,5$ ;  $\gamma_{\text{kat}} = 1 \text{ g/dm}^3$ ,  $\gamma_{\text{RR45}}$  i  $\gamma_{\text{AB25}} = 30 \text{ mg/dm}^3$ ).

**Tablica 4.12.** Vrijednosti prividnih konstanti brzine reakcije ( $k_{\text{app}}$ ) razgradnje RR45 i AB25 bojila te regresijski koeficijenti  $\ln(c_0/c_t) = k_{\text{app}} t$ , za PPy/ZnO uzorke pri UVA zračenju

Uzorci	RR45/ UVA		AB25/ UVA	
	$R^2$	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$
ZnO	0,9227	0,0185	0,9418	0,0427
PPy/ZnO 45	0,9658	0,0673	0,7902	0,0295
PPy/ZnO 60	0,5651	0,0072	0,8636	0,0248
PPy/ZnO 75	0,7684	0,0113	0,8784	0,0191

PPy/ZnO 45 fotokatalizator pri djelovanju oba zračenja (UVA i simulirano Sunčevo) pokazuje nižu katalitičku učinkovitost pri razgradnji AB25 bojila, slika 4.39. b) i slika 4.40. b). Iz rezultata je vidljivo da je u procesu razgradnje bojila Active Blue 25 pri UVA svjetlu, najučinkovitiji uzorak PPy/ZnO sintetiziran 60 min dok je pri djelovanju Sunčevog zračenja najučinkovitiji uzorak PPy/ZnO 75. Ukoliko se fotokatalitička efikasnost usporedi pri UVA i Sunčevom zračenju, može se vidjeti da je katalitička efikasnost lošija pod djelovanjem UVA svjetla za oba bojila. Rezultati brzine razgradnje prikazani su u tablici 4.12. i 4.13. pri čemu su konstante brzine razgradnje veće za uzorke ispitane pri Sunčevom zračenju, ponajprije kod razgradnje RR45 bojila.



**Slika 4.40.** Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pri simuliranim Sunčevim zračenjem PPy/ZnO fotokatalizatorom tijekom razgradnje a) RR45 i AB25 bojila i b) ovisnost  $c_t/c_0$  o vremenu razgradnje bojila tijekom fotokatalize ( $\text{pH} = 6,5$ ;  $\gamma_{\text{kat}} = 1 \text{ g/dm}^3$ ,  $\gamma_{\text{RR45}}$  i  $\gamma_{\text{AB25}} = 30 \text{ mg/dm}^3$ ).

**Tablica 4.13.** Vrijednosti prividnih konstanti brzine reakcije ( $k_{app}$ ) razgradnje RR45 i AB25 bojila te regresijski koeficijenti iz grafa  $\ln(C_0/C_t) = k_{app} t$ , za PPy/ZnO uzorke pri simuliranom Sunčevom zračenju.

	<b>R</b>	<b>K (min<sup>-1</sup>)</b>		<b>R</b>	<b>K (min<sup>-1</sup>)</b>
<b>Uzorci</b>	<b>RR45/ Sunčevo</b>		<b>Uzorci</b>	<b>AB25/ Sunčevo</b>	
<b>ZnO</b>	0,9736	0,0447	<b>ZnO</b>	0,9989	0,0531
<b>PPy/ZnO 45</b>	0,9041	0,0634	<b>PPy/ZnO 45</b>	0,7372	0,0181
<b>PPy/ZnO 60</b>	0,9716	0,0534	<b>PPy/ZnO 60</b>	0,9592	0,0143
<b>PPy/ZnO 75</b>	0,9578	0,0750	<b>PPy/ZnO 75</b>	0,9571	0,0244

Pretpostavlja se da je ZnO aktivnost smanjena zbog površine pokrivena PPy polimerom. S druge strane, bolja razgradnja bojila i viša vrijednost konstantne brzine pri Sunčevu zračenju ukazuju na sinergijski učinak PPy vodljivog polimera i ZnO katalizatora. Nadalje, važno je analizirati kemijski sastav RR45 i AB25 bojila kao i kemijski sastav katalizatora kako bi se dobio bolji uvid u učinkovitost fotokatalitičke razgradnje, slika 3.2. Poznato je da su kromoforne azo (N=N) i karbonilne (C=O) skupine odgovorne za pojavu boje ispitivanih bojila. Polarna amino skupina (-NH<sub>2</sub>) omogućuje bojilu da se veže na materijal za vrijeme bojanja dok hidrofilne skupine poput sulfonske kiseline (-SO<sub>3</sub>H) čine boju topljivom u vodi. Kao što se u rezultatima može vidjeti, razlika u kemijskom sastavu bojila može značajno doprinijeti interakciji PPy u nanokompozitnom katalizatoru. Nadalje, fotokatalitička razgradnja bojila ovisi o energiji potrebnoj za degradiranje kromoforne skupine. Viša energija potrebna je za razgradnju azo veze (-N=N-) u RR45 bojilu, nego za karbonilnu (C=O) u AB25. Konačno, glavni doprinos fotokatalitičkoj učinkovitosti ima katalizator jer njegova aktivnost rezultira formiranjem OH radikala u vodi, a koncentracija brzinu i mehanizam degradacije bojila u vodi.

Može se zaključiti da su PPy/ZnO nanokompozitni fotokatalizatori nešto učinkovitiji pri Sunčevu zračenju što se tumači mogućnošću apsorpcije vidljivog svjetla polimera polipirola, prisutnog u kompozitima PPy/ZnO. Ove rezultate potkrepljuju i rezultati analize uzoraka UV/Vis spektroskopijom (slika 4.36.) gdje, od svih ispitanih uzoraka, najveću apsorbanaciju u vidljivom području ima uzorak PPy/ZnO 75. Kod fotokatalizatora sintetiziranog 45 minuta vidljivo je da je učinkovitiji na UVA svjetlu, nego pri Sunčevom svjetlu. Njegova aktivnost može se objasniti rezultatima termogravimetrijske analize prikazane u tablici 4.10. gdje je vidljivo da je upravo taj uzorak imao najveći ugljenizirani ostatak od čak 52,24 % što ukazuje da ovaj uzorak sadrži najveću količinu ZnO, a manju količinu vodljivog polimera. Poznato je da ZnO puno jače adsorbira u UV dijelu zračenja te su stoga rezultati pod UV svjetlom puno bolji. Kod uzorka sintetiziranog 60 minuta, vidljiva



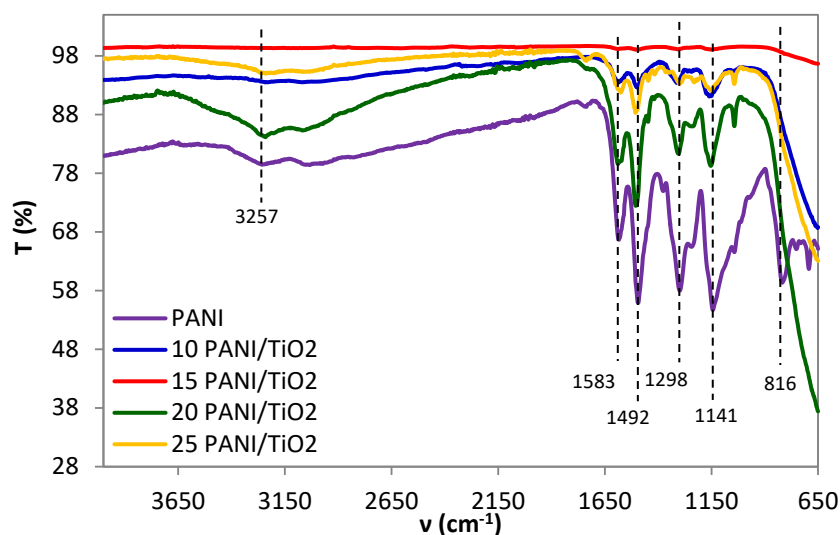
je suprotna situacija jer poprilično dobro razgrađuje bojila pri Sunčevom zračenju dok pri UVA svjetlu ne postiže zadovoljavajuće rezultate. Ostatak ovog kompozita, kako je pokazala TG analiza, najmanji je te iznosi 35,48 %. Ostatak predstavlja ZnO što ukazuje da je tijekom sinteze došlo do formiranja debljeg sloja polipirola na površini ZnO katalizatora. Uzorak stoga i pokazuje lošije rezultate pri UVA svjetlu, a povećana fotokatalitička aktivnost pri Sunčevu zračenju pripisuje se sinergijskom djelovanju polipirola.

## 4.6 ANALIZA REZULTATA PANI/TiO<sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA

Istraživanje nanokompozitnih fotokatalizatora s proširenim djelovanjem u području vidljivog dijela spektra Sunčeva zračenja, provedeno je upotrebom vodljivog polimera polianilina (PANI). Istraživanja su provedena PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnim fotokatalizatorima gdje je osnovni fotokatalizator također bio TiO<sub>2</sub>.

### 4.6.1 Rezultati i rasprava FTIR analize

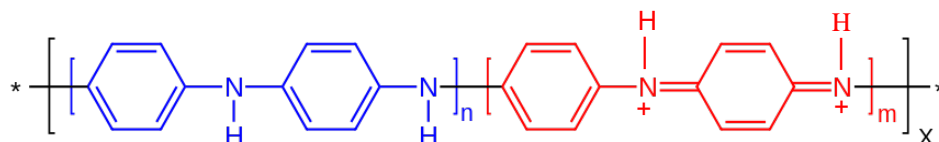
Osim čistog PANI polimera, sintezom su pripremljeni nanokompozitni fotokatalizatori (PANI/TiO<sub>2</sub>), in-situ sintezom PANI polimera u prisustvu titanijeva dioksida. Sintetizirani PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompoziti međusobno se razlikuju s obzirom na udio sintetiziranog polimera pa je tako udio polimera: 10 %; 15 %; 20 % i 25 %. Da bi se dobio PANI/TiO<sub>2</sub> kompozit koji ima dobru fotokatalitičku efikasnost, polianilin mora biti u oksidacijskom stanju emeraldina što je i uvjet za ostvarivanje PANI/TiO<sub>2</sub> sinergijskog efekta koji je potreban za dobru fotokatalitičku aktivnost. Uzorci su stoga analizirani FTIR spektroskopijom, a spektri su prikazani na slici 4.41.



**Slika 4.41.** FTIR spektri sintetiziranog PANI i PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora s udjelom PANI od 10 do 25 %.

Na FTIR spektrima PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita vidljive su karakteristične vrpce za čisti PANI. Čisti PANI karakterizira istezanje N-H i C-H veza koje se nalaze na 3257 cm<sup>-1</sup> i 3072 cm<sup>-1</sup>. Vibracijske vrpce na 1298 cm<sup>-1</sup> i 1238 cm<sup>-1</sup> pripisuju se C-N istezanju, dok su vibracije C-H istezanja izvan ravnine prisutne na 1141 i 816 cm<sup>-1</sup>. Analizom je utvrđeno da je

kod svih uzoraka došlo do sinteze polianilina jer su vidljive vibracijske vrpce C=N i C=C istezanja u području  $1575\text{-}1587\text{ cm}^{-1}$  i  $1492\text{-}1502\text{ cm}^{-1}$  koje su tipične za kinoidne i benzenoidne jedinice, slika 4.42 [144].



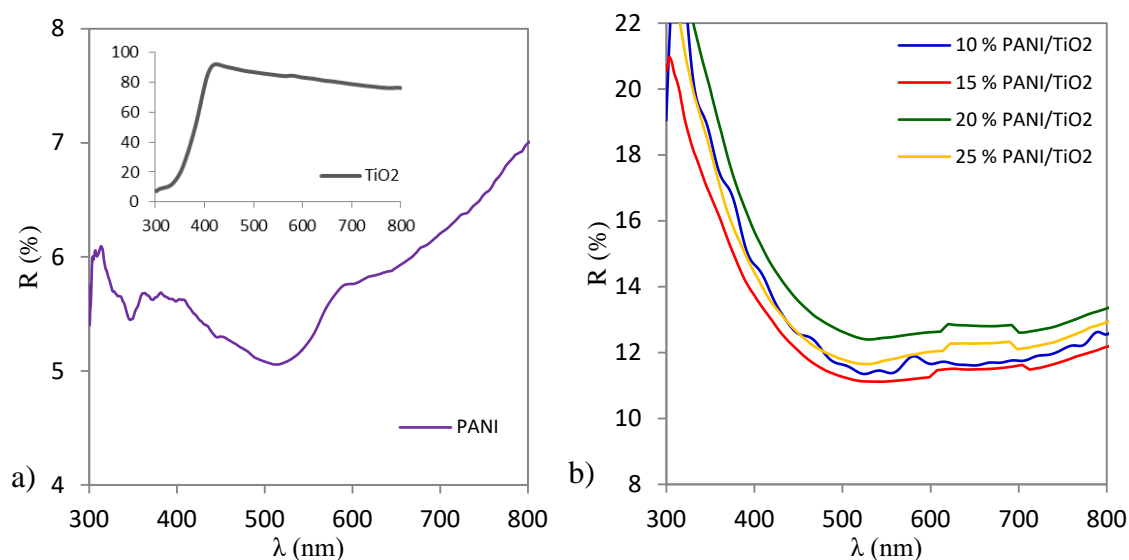
**Slika 4.42.** Strukturna formula molekule PANI polimera; benzenoidne i kinoidne jedinice,  $[(-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-)_x(-\text{B}-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-)]_{(1-x)}]_n$

Ovdje treba naglasiti da omjer intenziteta veza tipičnih za C=N i C=C istezanje podrazumijeva da je PANI u vodljivom obliku. Također svi uzorci imaju vibracijske vrpce u rasponu  $1041\text{-}1152\text{ cm}^{-1}$  koje su povezane sa stupnjem dopiranja i delokalizacijom naboja u polimernom lancu. Za sve PANI/TiO<sub>2</sub> kompozite vidljive su otprilike iste vibracijske vrpce kao i za čisti PANI polimer, ali slabijeg intenziteta što je objašnjeno niskom koncentracijom PANI polimera koji ukazuje na tanak sloj polianilina na površini TiO<sub>2</sub>. Prisutnost TiO<sub>2</sub> čestica u kompozitu vidljiva je pojavom vibracijskih vrpca na valnim brojevima nižim od  $900\text{ cm}^{-1}$  te vibracija na  $3630\text{-}3680\text{ cm}^{-1}$  i  $3500\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$  koje su tipične vibracije za istezanje i savijanje -OH skupine na površini TiO<sub>2</sub>, ali na spektrima nisu značajnije jer su ih prekrile vrpce na  $3257\text{ cm}^{-1}$ , koje potječu od N-H i C-H veza. Titanij kao prijelazni metal ima sklonost formiranju koordinacijskog spoja s dušikovim atomom (Ti-N) što može oslabiti intenzitet C=N, C=C i C-N veza zbog čega dolazi do pomicanja tipičnih vibracijskih vrpca C=N, C=C i C-N ( $1583$ ,  $1492$ ,  $1298\text{ cm}^{-1}$ ) u 15PANI/TiO<sub>2</sub> kompozitu k većim valnim brojevima ( $1587$ ,  $1496$  i  $1304\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.6.2 Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize

Karakterizacija površine sintetiziranih PANI/TiO<sub>2</sub> kompozitnih fotokatalizatora provedena je UV/Vis spektroskopijom, a snimljeni spektri prikazani su na slici 4.43. Iz spektara se može vidjeti da TiO<sub>2</sub> reflektira više od 80 % svjetlosti u vidljivom području (400-800 nm) dok čisti PANI polimer reflektira približno 6 %. Dakle, smanjenje intenziteta refleksije kod kompozitnih uzoraka upućuje na to da je u kompozitima povećan dio površine koji je prekriven PANI polimerom koji apsorbira vidljivo zračenje. Na temelju dobivenih spektara, može se vidjeti da je PANI polimer u dopiranom stanju jer se dopirano i nedopirano stanje može potvrditi apsorpcijskim spektrom. Promatrani apsorpcijski maksimum na

približno 340 nm odgovara  $\pi$ - $\pi^*$  prijelazu benzenoidnih jedinica. S druge strane, apsorpcijski maksimum na 510 nm pripisuje se  $\pi$ - $\pi^*$  prijelazu elektrona u slučaju kad su u strukturi polianilina prisutni kinoidni prstenovi odnosno polaroni i bipolaroni.

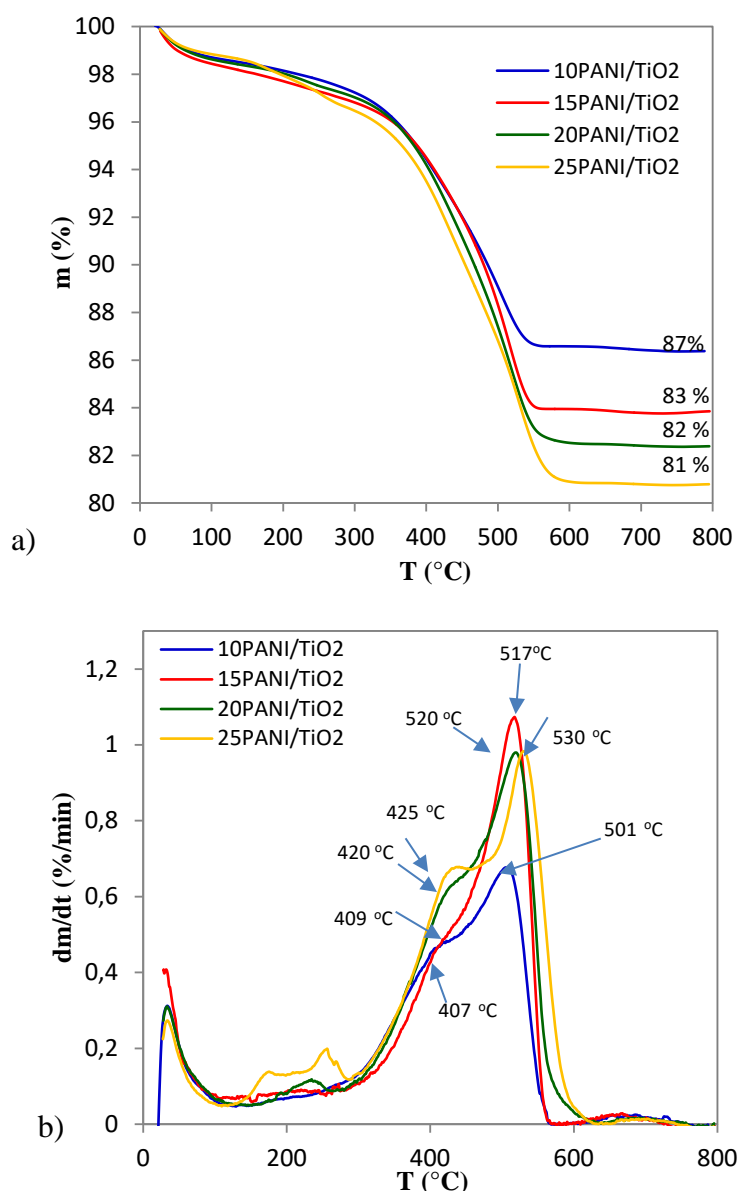


**Slika 4.43.** UV/Vis spektri a) komercijalnog  $\text{TiO}_2$  i sintetiziranog polianilina (PANI) te b) PANI/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitnih fotokatalizatora s udjelom PANI od 10 do 25 %.

Nadalje, blago povećanje apsorpcije u području od 590 nm do 800 nm ukazuje na električnu provodnost polianilina. Iz intenziteta reflektiranog zračenja, može se zaključiti da fotokatalizator 15PANI/ $\text{TiO}_2$  apsorbira najveći postotak vidljivog zračenja (oko 89 %) u odnosu na ostale kompozite što upućuje na formiranje tankog filma vodljivog polimera tijekom sinteze koji homogeno prekriva površinu  $\text{TiO}_2$  u kompozitu 15PANI/ $\text{TiO}_2$ . Pretpostavlja se da je tijekom in-situ sinteze PANI/ $\text{TiO}_2$  kompozita postignut optimalan omjer monomera anilina i  $\text{TiO}_2$  koji utječe na stupanj polimerizacije i interakcije između PANI i  $\text{TiO}_2$ . Slika 4.43. također pokazuje da povećanje početnog zadanog odnosa  $w(\text{ANI}/\text{TiO}_2)$  prilikom sinteze kompozita ne rezultira linearnim smanjenjem intenziteta refleksije što se objašnjava činjenicom da se dio monomera anilina polimerizira i zaostaje u otopini te da nije sastavni dio PANI/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita [138]. Također, primjećuje se da je najmanji intenzitet refleksije kompozita zamijećen kod 15PANI/ $\text{TiO}_2$  uzorka te se može zaključiti da je ovaj kompozit najviše prekriven PANI polimerom.

#### 4.6.3 Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize

PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatori karakterizirani su TG analizom kako bi se na osnovi toplinskih svojstva identificirale razlike u strukturi PANI in-situ sintetiziranih nanokompozita te udio polimera u nanokompozitu. TG krivulje prikazane na slici 4.44. a) upućuju da se toplinska razgradnja PANI polimera odvija u jednom koraku od 30 °C do 600 °C. Nadalje, može se vidjeti da se ugljenizirani ostatak smanjuje (87 %; 83 %; 82 %, 81 %) s porastom koncentracije PANI u nanokompozitima (25PANI/TiO<sub>2</sub>; 20PANI/TiO<sub>2</sub>; 15PANI/TiO<sub>2</sub>; 10PANI/TiO<sub>2</sub>), a uglavnom se sastoji od TiO<sub>2</sub> nanočestica.

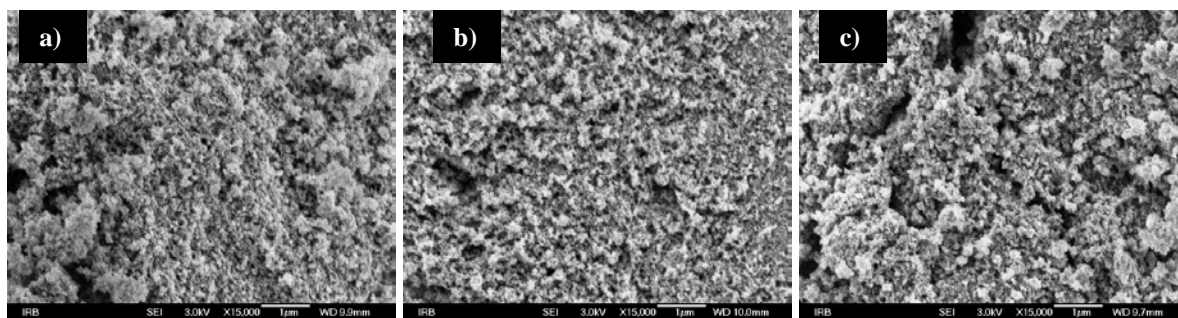


**Slika 4.44.** a) TG i b) dTG krivulje PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora s udjelom PANI od 10 do 25 %.

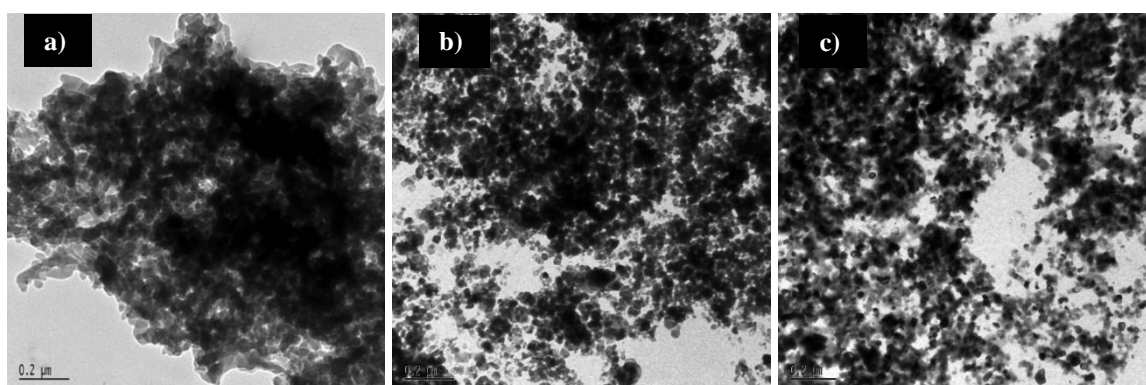
Rezultati dTG krivulja na slici 4.44. b) ukazuju na to da se procesi razgradnje odvijaju u tri različita stupnja. Prvi stupanj razgradnje do 160 °C može se pripisati gubitku vode. Drugi stupanj, od 160 °C do 400 °C, ukazuje na uklanjanje dopanta, oligomera i nečistoća, a treći, od 400 °C do 800 °C, karakterizira razgradnju PANI lanaca [145]. Poznato je da se vodljivi polimer PANI počinje razgrađivati na 370 °C ukoliko se ispitivanje provodi u struji zraka dok se u atmosferi dušika struktura PANI lanaca razgrađuje pri višim temperaturama [146]. Iz rezultata dTG krivulja, može se primijetiti da značajan gubitak masenog udjela u drugoj fazi ima uzorak 25 PANI/TiO<sub>2</sub> zbog prisutnosti veće koncentracije oligomera. Manji gubitak mase u drugom stupnju imaju uzorci 10 PANI/TiO<sub>2</sub> i 20 PANI/TiO<sub>2</sub> čiji se maksimumi brzine razgradnje nalaze na temperaturama 407 °C i 420 °C te na 501 °C, odnosno 520 °C. S druge strane, 15 PANI/TiO<sub>2</sub> kompozit karakterizira jedan maksimum temperature razgradnje na 517 °C te prošireni pik na 409 °C. Može se zaključiti da se PANI polimerni lanci niže molekulske mase razgrađuju u drugom temperaturnom području, dok polimerni lanci viših molarnih masa ukazuju na veću toplinsku stabilnost te se naknadno razgrađuju. Dakle, brzina i stupanj degradacije ovise o koncentraciji i kemijskoj strukturi PANI na površini nanočestica TiO<sub>2</sub>. Uzorak 10 PANI/TiO<sub>2</sub> ima najmanju konstantu brzine degradacije od 0,652 %/min, a najviša brzina degradacije od 1,075 %/min zabilježena je za 15 PANI/TiO<sub>2</sub> kompozit. Međutim, kada se koncentracija PANI dodatno poveća, smanjuje se brzina razgradnje za uzorke 20 PANI/TiO<sub>2</sub> i 25 PANI/TiO<sub>2</sub> (0,98 %/min). Pad brzine razgradnje od 1,075 %/min do 0,98 %/min može se objasniti prisustvom nepravilnosti u polianilinu koje su se dogodile zbog povećanja koncentracije oligomera.

#### 4.6.4 Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije

Morfologija 10-20 PANI/TiO<sub>2</sub> kompozita analizirana je FE-SEM i TEM mikroskopijom, a mikrografi su prikazani na slici 4.45. i 4.46. SEM mikrografi pokazuju agregate prosječne veličine 200-1000 nm (slika 4.45. a)-c)) dok su kod 15 PANI/TiO<sub>2</sub> kompozita čestice najmanje veličine i iznose ≈200 nm. Nadalje, TEM slike pokazuju nastanak agregata čija veličine doseže i 1000 nm, a prosječna veličina TiO<sub>2</sub> čestica koje ih izgrađuju je 10-20 nm (slika 4.46. a) -c)) [147]. Do agregiranja čestica najvjerojatnije je došlo zbog povećanog broja sudara između TiO<sub>2</sub> čestica te zbog prilično visoke koncentracije TiO<sub>2</sub> (20 g/l) u odnosu na malu koncentraciju anilina. Međutim, kod uzoraka koji imaju veću koncentraciju anilina, veličina agregata reducirana je na 200 nm (slika 4.45. b)) jer su molekule anilina uzrokovale nastajanje barijere koja sprečava agregaciju nanočestica TiO<sub>2</sub>.



**Slika 4.45.** SEM mikrografi uzoraka a) 10 % PANI/TiO<sub>2</sub>, b) 15 % PANI/TiO<sub>2</sub> i c) 20 % PANI/TiO<sub>2</sub> pri povećanju od 15 000x.



**Slika 4.46.** TEM mikrografi uzoraka a) 10PANI/TiO<sub>2</sub>, b) 15PANI/TiO<sub>2</sub> i c) 20PANI/TiO<sub>2</sub> pri povećanju od 15 000x.

Nadalje, pH vrijednost tijekom sinteze također je utjecala na proces agregacije TiO<sub>2</sub> čestica koje su u kiselom mediju pozitivno nabijene jer točka nultog naboja za TiO<sub>2</sub> iznosi 6,9. Treba napomenuti da u kiselom mediju (pH <2,5) oksidacijom anilina mogu nastati različite forme produkata kao što su granule, slojevi, oligomeri ili disperzije čistog polimera u otopini [148]. Zbog toga se može pretpostaviti da takvi različiti produkti mogu u određenoj mjeri smanjiti proces agregacije i utjecati na morfologiju kompozita. Mikrografi prikazani na slici 4.46. a)-c) pokazuju homogenu morfologiju uzorka 15 PANI/TiO<sub>2</sub> koji ima formiran sloj polianilina ujednačene debljine. S druge strane, niski udio polimera kao što je to vidljivo kod uzorka 10 PANI/TiO<sub>2</sub> i veća prisutnost oligomera u kompozitu 20 PANI/TiO<sub>2</sub>, rezultirali su nastajanjem nehomogene strukture s nedostacima [138]. Iz navedenog se može zaključiti da je 15 PANI/TiO<sub>2</sub> kompozit sintetiziran pri optimalnim uvjetima koji su omogućili formiranje ujednačenog sloja polianilina homogene morfologije.

#### 4.6.5 Rezultati i rasprava električne provodnosti

Rezultati električne provodnosti PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita prikazani su u tablici 4.14. gdje je vidljivo da rezultati ukazuju na blaga odstupanja u provodnosti za 10-20PANI/TiO<sub>2</sub> uzorak dok 25PANI/TiO<sub>2</sub> uzorak ima najnižu provodnost ( $1.70 \times 10^{-6}$  S/cm). Prema TGA rezultatima, najniža provodnost kompozita 25PANI/TiO<sub>2</sub> može se očekivati zbog najveće koncentracije oligomera u kompozitu koji nisu vodljivi (slika 4.44. b)). To ukazuje na činjenicu da je polimerni lanac u ovom kompozitu niske molekularne mase i manjeg stupnja uređenosti. Električna provodnost vodljivih polimera blisko je povezana sa stupnjem dopiranja i stupnjem uređenosti glavnog polimernog lanca.

**Tablica 4.14.** Električna provodnost ( $\kappa$ ) PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita %.

Uzorak	10PANI/TiO <sub>2</sub>	15PANI/TiO <sub>2</sub>	20PANI/TiO <sub>2</sub>	25PANI/TiO <sub>2</sub>
$\kappa$ (S/cm)	$2,76 \times 10^{-5}$	$3,74 \times 10^{-5}$	$6,33 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-6}$

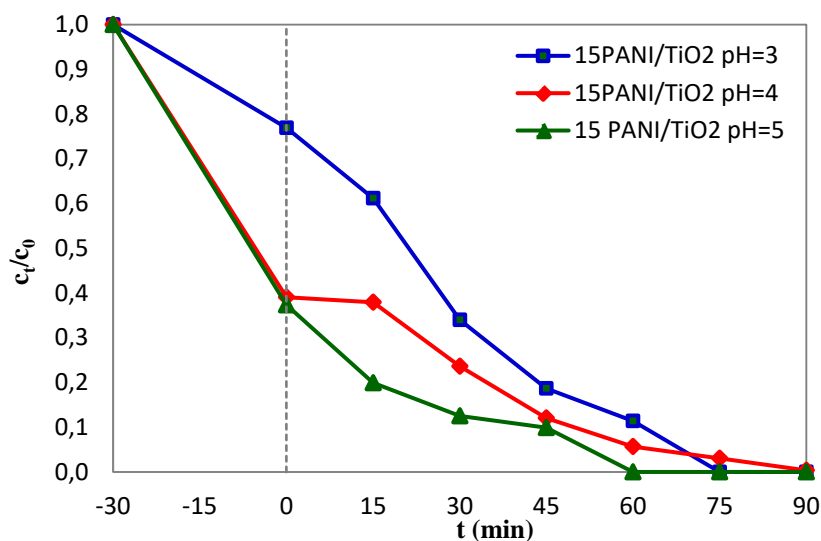
Stupanj dopiranja odnosi se na koncentraciju nosilaca naboja na dugom konjugiranom glavnom polimernom lancu. Obično vodljivi polimeri imaju amorfnu strukturu s djelomično uređenim područjima (kristalnosti). Zbog toga se nosioci naboja tada nalaze u energijskim nivoima (ograničene duljine konjugiranog polimernog lanca) ili u vrlo uskoj dopiranoj energijskoj vrpici kada se radi o uređenim domenama. Nosioci naboja lako se pomiču na glavnom lancu konjugiranog polimera, ali prijenos naboja između polimernih lanaca zahtijeva višu energiju aktivacije za „skok“. Očito je da je prijenos naboja u vodljivim polimerima ograničen prijelazima između konjugiranih polimernih lanaca. Uobičajena provodnost dopiranih vodljivih polimera nalazi se u rasponu  $10^{-3}$ - $10^3$  S/cm dok se provodnost konjugiranih polimera bez dopiranja kreće u rasponu  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  S/cm. Nadalje, uzorak 10PANI/TiO<sub>2</sub> ima najnižu koncentraciju PANI (oko 10 %) koja rezultira nižom električnom provodnosti u odnosu na uzorke 15PANI/TiO<sub>2</sub> i 20PANI/TiO<sub>2</sub>. Može se zaključiti da koncentracija monomera anilina i omjer monomera anilina i TiO<sub>2</sub> tijekom in-situ sinteze jako utječe na kinetiku polimerizacije i strukturu polimernog lanca. Električna provodnost polimera raste porastom koncentracije monomera zbog većeg broja ponavljajućih benzenoidnih i kinoidnih jedinica u nastalom polimeru u skladu s činjenicom da stupanj oksidacije raste sa stupnjem polimerizacije.



#### 4.6.6 Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti

##### 4.6.6.1 Ispitivanje fotokatalize pri različitim pH vrijednostima otopine

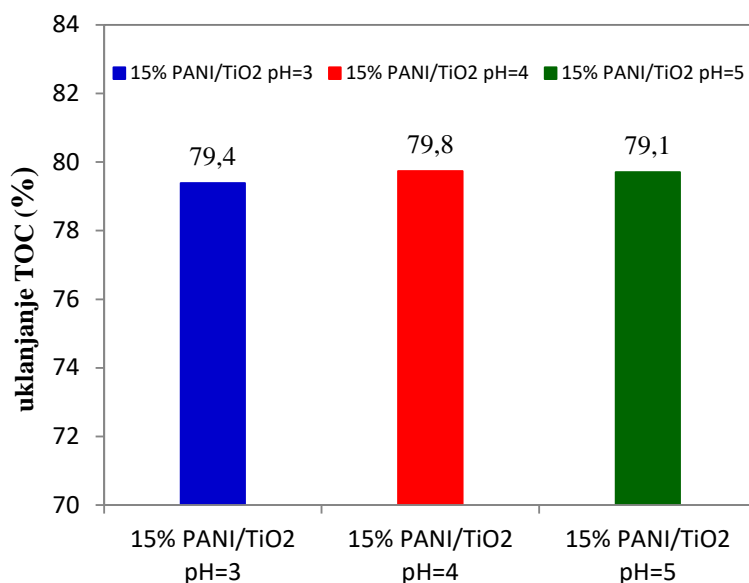
Promjena pH može mijenjati površinska svojstva katalizatora, organske komponente, kao i utjecati na formiranje hidroksilnih i superoksidnih radikala odgovornih za degradaciju onečišćenja. U radu su se željeli utvrditi optimalni uvjeti procesa fotokatalize nanokompozitnim katalizatorima kako bi se provela ocjena njihove efikasnosti te je iz tog razloga proveden proces pri različitim vrijednostima pH s 15PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnim fotokatalizatorom. Kao najpogodniji pH medij fotokatalize, odabran je pH 4 te su daljnja istraživanja provedena pri navedenim uvjetima.



**Slika 4.47.** Koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize s 15PANI/TiO<sub>2</sub> pri UVA zračenju, pri pH =3, 4, 5; ( $\gamma = 1 \text{ g/l dm}^3$  pri pH = 4;  $\gamma_{\text{RR45}} = 30 \text{ mg/ dm}^3$ ).

Na slici 4.47. prikazan je utjecaj promjene pH vrijednosti na fotokatalitičku razgradnju RR45 bojila 15PANI/TiO<sub>2</sub> katalizatorom. Pri pH vrijednosti 3, dobivena je najmanja adsorpcija bojila (33 %) jer je PANI najintenzivnije dopiran pri pH 3 pa, prema tome, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ioni, sprečavaju adsorpciju boje. Adsorpcija raste s porastom pH vrijednosti. Međutim, nakon 90 minuta izloženosti UV zračenju, potpuno obezbojenje je postignuto upotrebom fotokatalizatora 15PANI/TiO<sub>2</sub> neovisno o pH vrijednosti otopine što je potvrđeno i TOC vrijednostima prikazanim na slici 4.48. TOC rezultati gotovo su identični jer je oko 80 % RR45 bojila uklonjeno 15PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom neovisno o pH iako se stupanj degradacije neznatno razlikuje. Potpuno obezbojenje postignuto je pri pH vrijednosti 5 za 60

min, pri pH vrijednosti 3 za 75 min, a pri pH vrijednosti 4 za 90 min. Kao najpogodniji pH medij fotokatalize, odabran je za daljnje istraživanje pH 4.

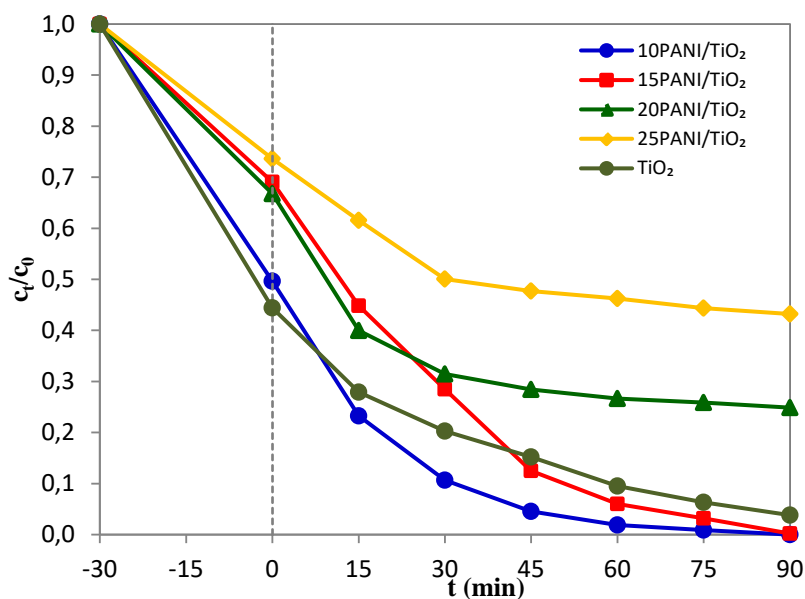


**Slika 4.48.** TOC vrijednosti nakon fotokatalize za RR45 bojilo pri UVA zračenju s 15PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnom pri pH 3, 4, 5 ( $\gamma_{\text{kat}} = 1 \text{ g/ dm}^3$ ,  $\gamma_{\text{RR45}} = 30 \text{ mg/ dm}^3$ ).

#### 4.6.6.2 Rezultati fotokatalize PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pri UVA zračenju

Postupak fotokatalize proveden je pod djelovanjem UVA zračenja da bi se odredila fotokatalitička aktivnost sintetiziranih PANI/TiO<sub>2</sub> kompozitnih fotokatalizatora.

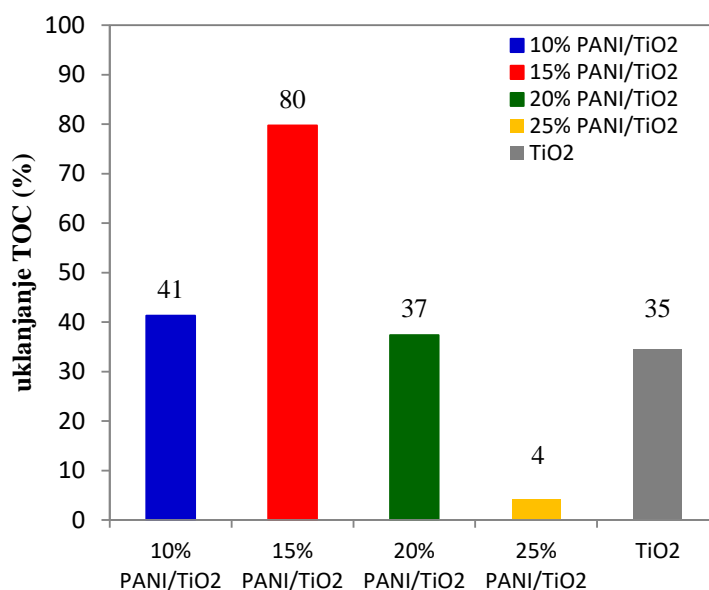
Koncentracija korištenog RR45 bojila bila je 30 mg/l, koncentracija katalizatora 1 g/l, a pH otopine postavljen je na 4. Adsorpcija je provedena u mraku u trajanju od 30 minuta, a potom je sljedećih 90 min nastavljen proces fotokatalize. Iz rezultata prikazanih na slici 4.49., vidljivo je da uzorak komercijalnog TiO<sub>2</sub> ima najveću sposobnost adsorpcije bojila zbog toga što ima najveću specifičnu površinu. Ukoliko se promatraju kompozitni fotokatalizatori, najveća adsorpcija primijećena je kod uzorka 10PANI/TiO<sub>2</sub> dok je najniža bila kod 25PANI/TiO<sub>2</sub>. Proces adsorpcije kompozita reguliran je kemijskom interakcijom između negativno nabijenih skupina na bojilu (pH= 4) s pozitivno nabijenim PANI lancem. Dakle, razlike u sposobnosti adsorpcije mogu se pripisati i različitoj strukturi PANI lanca i količini polimera PANI.



**Slika 4.49.** Koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize komercijalnim TiO<sub>2</sub> i PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnim fotokatalizatorima s udjelom PANI od 10 do 25 % pri UVA zračenju (pH = 4;  $\gamma_{\text{kat}} = 1 \text{ g/dm}^3$ ,  $\gamma_{\text{RR45}} = 30 \text{ mg/dm}^3$ ).

Vrlo visoki stupanj adsorpcije može biti ograničavajući faktor jer se blokiraju aktivna mjesta na površini katalizatora te je onemogućen proces aktivacije i fotokatalize. Kod takvih slučajeva, dolazi do odgađanja početka fotokatalize što je vidljivo kod uzorka 15PANI/TiO<sub>2</sub> jer se uklonila samo mala količina bojila tijekom 15 minuta fotokatalitičkog procesa. Nakon toga, brzina fotokatalize bila je veća te je u narednih 60 minuta uklonjeno 94 % bojila. Najbolje uklanjanje bojila postignuto je 10PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitom gdje se u 60 minuta uklonilo 98 % što je bolje u odnosu na komercijalni uzorak koji pri istim uvjetima ukloni 92 % bojila. Nadalje, fotokatalitička aktivnost 20-25PANI/TiO<sub>2</sub> značajno se razlikuje u usporedbi s uzorcima komercijalnog TiO<sub>2</sub>, 10PANI/TiO<sub>2</sub> i 15PANI/TiO<sub>2</sub> što se može pripisati sintezi različitih struktura PANI lanaca te prisutnošću nečistoća koje su spriječile deformaciju lanaca te utjecale na smanjenje električne provodnosti [149]. Osim toga, zbog visokih koncentracija anilina, može doći do sinteze amino skupina u orto položaju koje mogu pozitivno djelovati na strukturu polimera i interakcije između katalizatora i bojila [150]. Može se zaključiti da prisutnost nečistoća u polimernim lancima utječe na smanjenje fotokatalitičke efikasnosti uzorka 20-25PANI/TiO<sub>2</sub> dok manja koncentracija polianilina i sinergijsko djelovanje komponenti, kod uzorka 10PANI/TiO<sub>2</sub> i 15PANI/TiO<sub>2</sub>, pozitivno djeluje na fotokatalitičku aktivnost. Degradacija kromoforne skupine (-N=N-) kod azo RR45 bojila praćena je obezbojenjem otopine tijekom fotokatalize što ne znači nužno da je došlo i do

potpunog uklanjanja molekula bojila. Zato je provedena dodatna analiza djelotvornosti fotokatalitičkog procesa mjerenjem uklanjanja ukupnog organskog ugljika (TOC), slika 4.50.



**Slika 4.50.** TOC vrijednosti nakon fotokatalize komercijalnim TiO<sub>2</sub> i PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitima za RR45 bojilo s udjelom PANI od 10 do 15 % pri UVA zračenju ( $\gamma = 1 \text{ g/dm}^3$  pri pH= 4,  $\gamma_{\text{RR45}} = 30 \text{ mg/dm}^3$ ).

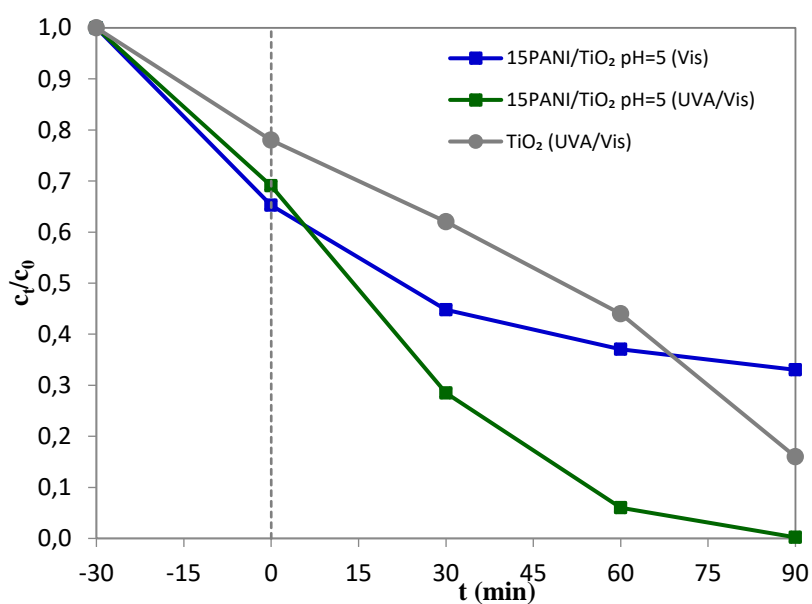
Rezultati su dani kao postotak uklonjenog ukupnog organskog onečišćenja, a maksimalno opterećenje prikazano je kao 100 %. Rezultati su pokazali da je uklonjeno 80 % RR45 bojila i njegovih razgradnih produkata nakon fotokatalize 15PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom što je znatno više u odnosu na komercijalni TiO<sub>2</sub> koji ukloni 35 %. S druge strane, iz rezultata je vidljivo da je 10PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizator uklonio svega 41 % RR45 bojila. Stupanj degradacije RR45 bojila ovisi o uvjetima fotokatalize (npr. pH, koncentraciji onečišćenja, koncentracija fotokatalizatora), ali i o sposobnosti fotokatalizatora.

Iz rezultata na slici 4.49. i 4.50. vidljivo je da je tijekom fotokatalize 10PANI/TiO<sub>2</sub> katalizatorom obezbojenje bilo najuspješnije dok su TOC rezultati pokazali kako je 15PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizator daleko učinkovitiji. Može se zaključiti da je 15PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizator najučinkovitiji u uklanjanju RR45 bojila u odnosu na TiO<sub>2</sub> i druge nanokompozitne fotokatalizatore.

#### 4.6.6.3 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pod djelovanjem Sunčevog svjetla

Poznato je da je TiO<sub>2</sub> fotokatalizator fotokatalitički posebno dobro aktivan pri djelovanju UVA zračenja, ali ne i ukoliko se koristi vidljivi dio spektra [151]. Kako bi se

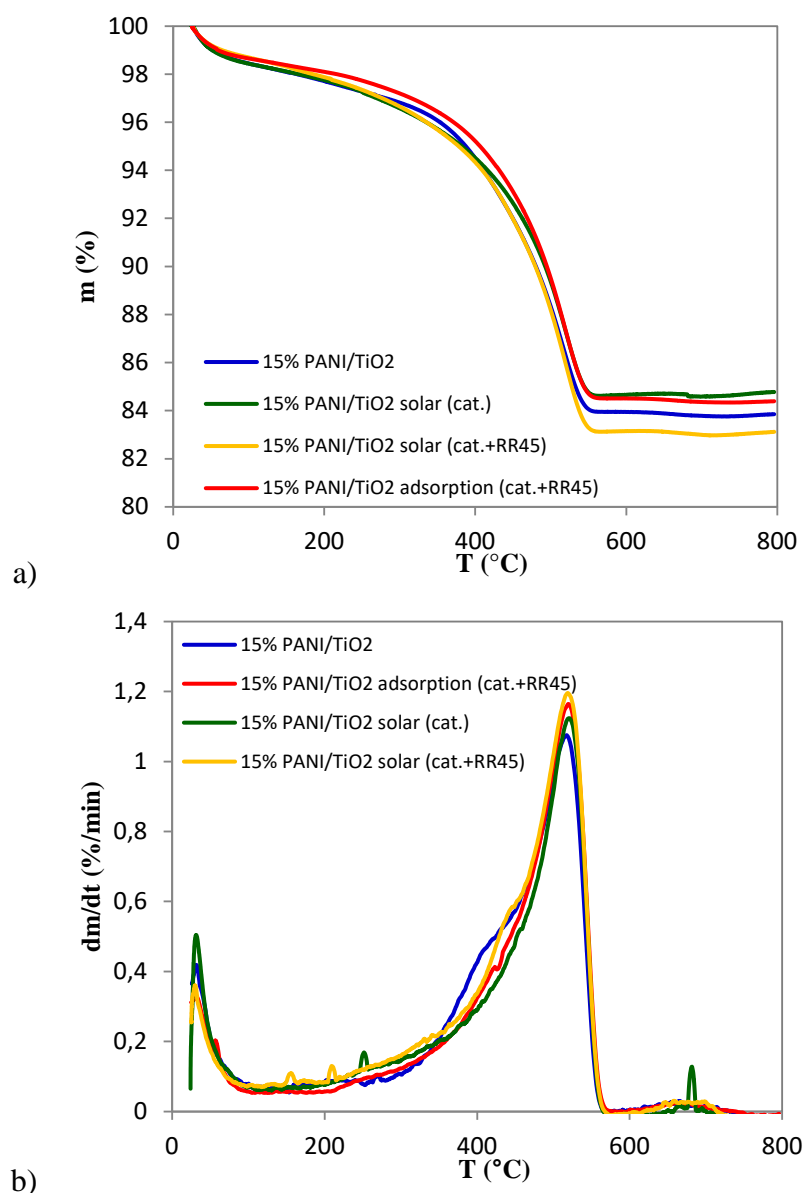
pokazalo da su pripremljeni kompoziti fotokatalitički bolji zbog sinergijskog djelovanja vodljivog polimera i  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora provedeno je ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pri Sunčevu zračenju sa i bez UVA dijela spektra. Za provedbu fotokatalize korišten je UV filtar koji blokira UVA zračenje kako bi se fotokataliza provela isključivo vidljivim (Vis) dijelom spektra. Tijekom fotokatalitičkog procesa razgradnje u trajanju od 90 min, 15PANI/ $\text{TiO}_2$  uzorak pokazao je izvrsnu fotokatalitičku aktivnost pod Sunčevim zračenjem s UVA dijelom zračenja jer je postignuto potpuno obezbojenje dok je uz djelovanje isključivo vidljivog dijela zračenja postignuto obezbojenje od 67 %, slika 4.51. Za razliku od katalizatora 15PANI/ $\text{TiO}_2$ , fotokataliza provedena upotrebom  $\text{TiO}_2$  nije bila toliko uspješna. Nakon 90 minuta fotokatalize pri djelovanju Sunčevog zračenja s UVA dijelom spektra,  $\text{TiO}_2$  je uklonio 84 % bojila. Dobiveni rezultati pokazuju da vodljivi polimer PANI povećava fotokatalitičku moć  $\text{TiO}_2$  pri UVA i Sunčevom zračenjem tijekom obrade otpadnih voda zbog uspostavljenih interakcija i sinergijskog djelovanja PANI i  $\text{TiO}_2$ .



**Slika 4.51.** Koncentracija RR45 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize s 15PANI/ $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  pri Sunčevu zračenju s UVA (UVA/Vis) i Sunčevu zračenju bez UVA (Vis) (pH = 5;  $\gamma_{\text{kat}} = 1 \text{ g/dm}^3$ ,  $\gamma_{\text{RR45}} = 30 \text{ mg/dm}^3$ ).

## 4.6.6.4 Rezultati stabilnosti fotokatalizatora

Provedeno je ispitivanje stabilnosti ispitivanih PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora tijekom procesa fotokatalize. Budući da je PANI vodljivi polimer, tj. organska tvar, željelo se utvrditi da li dolazi do njegove razgradnje ili djelomične razgradnje tijekom fotokatalize [152]. Zbog toga je proces fotokatalize proveden s 15PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom kod istih uvjeta (pH= 5;  $\gamma_{\text{kat}}$ = 1 g/l,  $\gamma_{\text{RR45}}$ = 30 mg/l, pri Sunčevu zračenju), a potom je katalizator karakteriziran termogravimetrijskom analizom.



**Slika 4.52.** a) TG i b) dTG krivulje 15PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora prije fotokatalize, nakon adsorpcije RR45 bojila (adsorption cat.+RR45), nakon fotokatalize pri Sunčevom zračenju (solar cat.+RR45) te nakon fotokatalize sa slijepom probom (suspenzija fotokatalizatora u vodi bez RR45 bojila (solar cat.)).

Nanokompozitni fotokatalizator karakteriziran je prije fotokatalize (15PANI/TiO<sub>2</sub>), nakon procesa adsorpcije RR45 bojila (adsorption cat.+RR45), nakon fotokatalize (solar cat.+RR45) te nakon fotokatalize provedene sa slijepom probom bez bojila (solar cat.). Rezultati su prikazani na slici 4.52. te pokazuju da nema značajnih promjena budući da su TG i dTG krivulje, kao i ugljenizirani ostaci, gotovo potpuno jednaki nakon svakog procesa. Time je utvrđeno da tijekom procesa fotokatalize ne dolazi do razgradnje PANI polimera. Na primjer, najviša vrijednost ugljeniziranog ostatka primijećena je kod slijepe probe (84,4 %) gdje je samo katalizator prisutan u vodi prilikom zračenja. Teorijski, TiO<sub>2</sub> potaknut zračenjem mogao bi, kada u vodi nema onečišćivala, razgrađivati bilo koju organsku tvar prisutnu u vodi. Međutim, utvrđeno je da je PANI u obliku PANI/TiO<sub>2</sub> kompozita stabilan na degradaciju i može poslužiti kao efikasan fotokatalizator.

## 4.7 ANALIZA REZULTATA PANI/ZnO FOTOKATALIZATORA

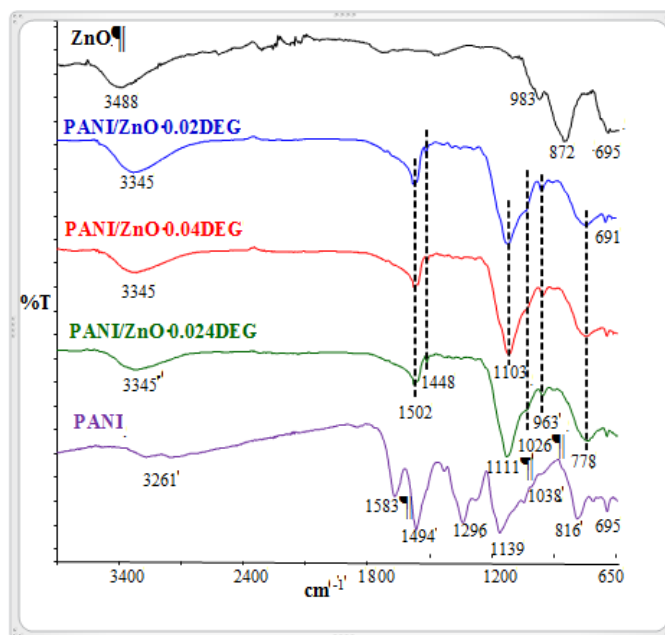
Istraživanje nanokompozitnih fotokatalizatora s proširenim djelovanjem u području vidljivog dijela spektra Sunčeva zračenja provedeno je s vodljivim polimerom polianilinom (PANI), a kao osnovni katalizator odabran je cinkov oksid (ZnO). ZnO je iznimno dobar fotokatalizator, ali je njegov nedostatak topljivost u kiselom i/ili lužnatom mediju. U ovom poglavlju istraženi su uvjeti *in-situ* sinteze PANI koji zahtijeva kiseli medij za pripremu vodljivog polimera te uvjeti pripreme kompozita s ZnO u neutralnom mediju s ciljem sprečavanja njegova otapanja. Prednosti pripreme kompozitnih PANI/ZnO fotokatalizatora u neutralnom mediju s dodatkom dietilen glikola (DEG) su: (i) poboljšana topljivost anilina u neutralnoj vodenoj otopini i stabilnija disperzija, (ii) sprečavanje otapanja ZnO tijekom *in-situ* sinteze, (iii) proširena aktivnost fotokatalizatora u vidljivom dijelu Sunčevog zračenja zbog smanjenja energije zabranjene zone ( $E_g$ ), (iv) sprečavanje otapanja i fotokorozije ZnO tijekom fotokatalize. Međutim, izazov je pronaći eksperimentalne uvjete koji dovode do oblaganja površine ZnO nanočestica vodljivim polimerom PANI da bi se spriječilo otapanje ZnO, a ujedno sintetizirao PANI u vodljivom obliku.

### 4.7.1 Rezultati i rasprava FTIR analize

FTIR spektri uzoraka ZnO, PANI i PANI/ZnO nanokompozitnih fotokatalizatora prikazani su na slici 4.53. Najizraženije vrpce odgovaraju vibracijama veza u polianilinu za N-H, C=N, C=C te vibracijama istezanja C-N, na 3261, 1583, 1494 i 1296  $\text{cm}^{-1}$ . Apsorpcijske vrpce koje se nalaze na 1583  $\text{cm}^{-1}$  i 1494  $\text{cm}^{-1}$  tipične su za kinoidne i benzenoidne jedinice, što potvrđuje da je PANI sintetiziran u vodljivom obliku [153].

Kod uzorka PANI, vidljive su vibracijske vrpce koje odgovaraju istezanju C-H veze na 1139 i 816  $\text{cm}^{-1}$ . Također se može vidjeti da su kod PANI/ZnO nanokompozita vibracijske vrpce N-H, C=N, C=C te vibracije istezanja C-N pomaknute prema većim valnim brojevima, 3345, 1054, 1448 i 1103  $\text{cm}^{-1}$ . Prisutnost dietilen glikola, koji je dodan da bi početni uvjeti sinteze bili neutralni, očituje se vibracijama na 1025 i 963  $\text{cm}^{-1}$  te vibracijama  $-\text{CH}_2$  veze na 778  $\text{cm}^{-1}$  iako su uzorci nakon sinteze bili nekoliko isprani vodom [154].





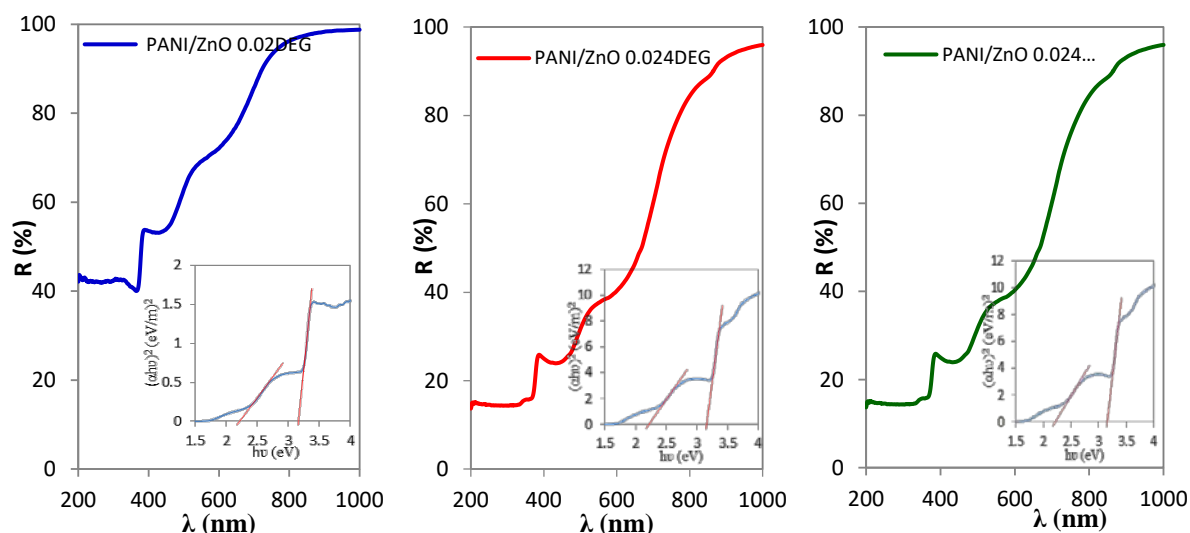
**Slika 4.53.** FTIR spektri uzoraka komercijalnog ZnO, PANI polimera i PANI/ZnO nanokompozitnih fotokatalizatora s različitim udjelom DEG.

Apsorbancije u nižem području spektra potvrđuju Zn-O-Zn i Zn-O vibracije istezanja u području 431-872 cm<sup>-1</sup>. Pomicanje vibracijskih vrpca, kao i nestanak vrpce na 872 cm<sup>-1</sup> koja je tipična za ZnO kompozite potvrđuje da je došlo do oblaganja čestica ZnO polianilinom.

#### 4.7.2 Rezultati i rasprava UV/Vis spektroskopske analize

Oksidacijsko stanje polianilina u kompozitu te širina energije zabranjene zone ispitani su pomoću UV/Vis spektrofotometrijske analize. Reflektancije sintetiziranih PANI/ZnO nanokompozita, snimljene u području 200-1000 nm, prikazane na Slici 71. Apsorpcijska vrpca u UV području opisuje optičku aktivnost ZnO fotokatalizatora (< 390 nm) i polianilina (353 nm) dok je u vidljivom području potvrđena samo aktivnost polianilina.

Energija zabranjene zone za PANI/ZnO nanokompozite određena je grafički iz UV/Vis spektara, slika 4.54. Određene su vrijednosti energija zabranjenih zona za pojedine komponente polianilina pri apsorpciji 423 nm te iznose od 2,13 eV do 2,22 eV dok energije zabranjene zone za ZnO iznose od 3,11 do 3,16 eV. Energija zabranjene zone za ZnO fotokatalizator u nanokompozitnim uzorcima niža je od teorijske vrijednosti [155] i ukazuje na uspostavljanje interakcija između polianilina i ZnO.



**Slika 4.54.** UV/Vis spektri sintetiziranih PANI/ZnO nanokompozita s različitim udjelom DEG tijekom sinteze, umanjene slike prikazuju određivanje energije zabranjene zone  $((\alpha h\nu)^2$  u odnosu na  $(h\nu)$ ).

Također, potvrđuje se da je polianilin uspješno sintetiziran u vodljivom obliku pri čemu nije došlo do otapanja ZnO fotokatalizatora. Prema literaturnim podacima, vodljivi polianilin ima apsorpcijsku vrpcu u vidljivom dijelu spektra te mu energija zabranjene zone iznosi 2,21 eV [155]. Rezultati u tablici 4.15. pokazuju da dodavanjem dietilen glikola dolazi do smanjenja energije zabranjenih zona s 2,22 na 2,13 eV što potvrđuje da je DEG poboljšao topljivost polianilina i stabilnost reakcijske suspenzije, a to je rezultiralo ostvarivanjem interakcija između PANI i ZnO.

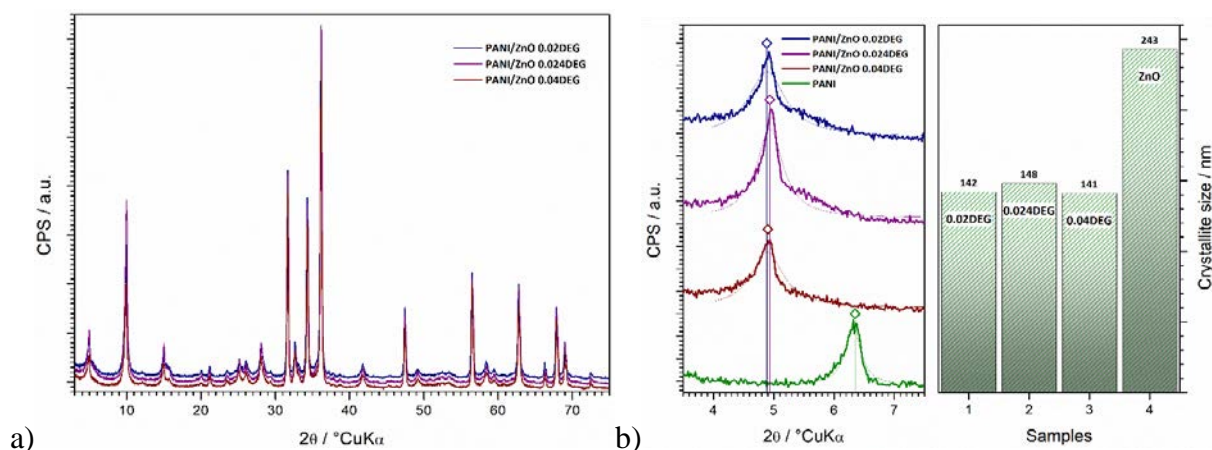
**Tablica 4.15.** Energija zabranjene zone ( $E_g$ ) određena iz UV/Vis spektara za ispitivane PANI/ZnO nanokompozite.

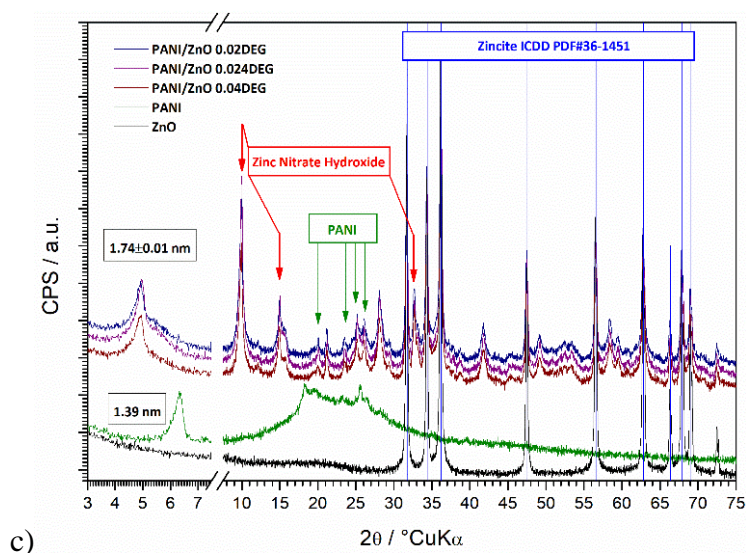
Uzorak	$E_g$ PANI (eV)	$E_g$ ZnO (eV)
PANI/ZnO 0.02 DEG	2,22	3,16
PANI/ZnO 0.024 DEG	2,16	3,16
PANI/ZnO 0.04 DEG	2,13	3,11

Manje vrijednosti energija zabranjenih zona povezane su s apsorbcijama u vidljivom dijelu svjetla kod sintetiziranih kompozita. Aktivnost pripremljenih kompozita u vidljivom dijelu Sunčevog zračenja utjecat će na povećanje fotokatalitičke djelotvornosti PANI/ZnO fotokatalizatora.

### 4.7.3 Rezultati i rasprava rendgenske difrakcijske analize

Rendgenska difrakcijska analiza pokazala je da se uzorci PANI/ZnO sastoje od kristalnih faza među kojima dominira cinkit, ZnO, u heksagonskoj strukturi vrcita, slika 4.55. a). Druga se faza odnosi na vodljivi polimer PANI s određenim stupnjem uređenosti, tj. kristalnosti. Zbog in-situ uvjeta sinteze (upotreba jakog oksidacijskog sredstva, APS i miješanje), difraktogrami također pokazuju popratne produkte koji odgovaraju fazama (cink) nitrat-hidroksid-hidrat. Sastavni dijelovi kompozita snimljeni su i zasebno te su prikazani na slici 4.55. a) -c). Difraktogram ZnO pokazuje visoko kristalnu fazu s veličinama kristalita od oko 250 nm koji su veći od onih u kompozitu (140-150 nm). Nasuprot tome, PANI pokazuje nizak stupanj uređenosti s jasnim maksimumom na  $6.3^\circ 2\theta$  koji odgovara interplanarnim udaljenostima od 1,39 nm. Ako se pogleda difraktogram kompozita, nema bitnijih razlika što ukazuje na to da polimerizacija, tj. priprema kompozita, nije imala utjecaja na kristalnost ZnO [156]. Nasuprot tome, polimer PANI u kompozitu, tj. u kontaktu, pokazuje viši stupanj uređenosti. Dakle, kompoziti PANI/ZnO pokazuju visok stupanj uređenosti što je vidljivo iz maksimuma na  $\approx 5^\circ 2\theta$ . Ova pozicija maksimuma odgovara interplanarnoj udaljenosti od oko  $1,74 \pm 0.01$  nm što je viša vrijednost u usporedbi s čistim PANI (1,39 nm). Može se zaključiti da je u kompozitu PANI/ZnO prisutan sinergijski efekt. Dodatan uvid u to dala je FE SEM analiza. Među česticama PANI nalazi se smješten djelomično aglomerirani ZnO s česticama veličine oko 200 nm. Veličina čestica PANI i aglomeracija ZnO varira za uzorke s većim udjelom DEG. Međutim, čini se da niži udio DEG utječe na povećano interkaliranje ZnO među PANI što je u skladu s XRD rezultatima.

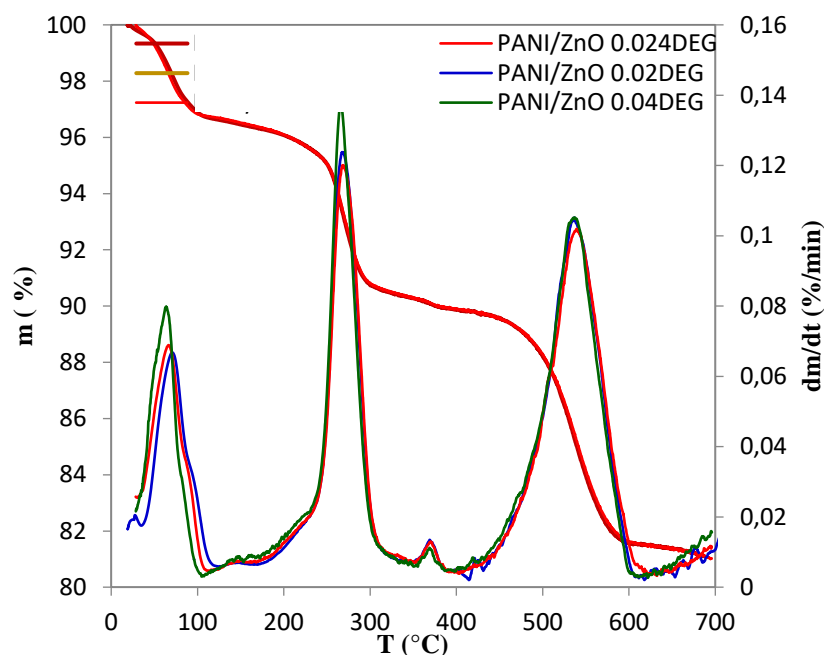




**Slika 4.55.** a) Difraktogrami ispitivanih PANI/ZnO nanokompozita, b) prikaz mezostrukturnog pika u nanokompozitu te veličine kristalita c) strukturni parametri PANI/ZnO nanokompozita.

#### 4.7.4 Rezultati i rasprava termogravimetrijske analize

Ispitivanje toplinske stabilnosti i sastava kompozita PANI/ZnO provedeno je termogravimetrijskom analizom. Gubitak mase mjereno je od 40 do 800 °C, a rezultati su prikazani na slici 4.56. i tablici 4.16. Termogravimetrijska krivulja (TG) pokazuje razgradnju uzoraka u tri koraka te prvi započinje na temperaturi od 60 °C pri čemu dolazi do isparavanja dietilen glikola i fizikalno adsorbirane vode. Drugi korak razgradnje započinje na temperaturi ≈120 °C gdje se razgrađuju nečistoće kao što su oligomeri i amino grupe u orto položaju. Degradacija lanaca polianilina u vodljivom stanju odvija se na temperaturi višoj od 400 °C. Gubitak mase u svim koracima podjednak je za sve komponente uzoraka. Udio polianilina iznosi 8,2 %, a masa ugljeniziranog ostatka za sve je uzorke ≈77 %. Navedeni rezultati potvrđuju sintezu jednakih kompozita vrlo dobre ponovljivosti u neutralnim uvjetima s obzirom da je dodan DEG.



Slika 4.56. TG i DTG krivulje razgradnje PANI/ZnO nanokompozita.

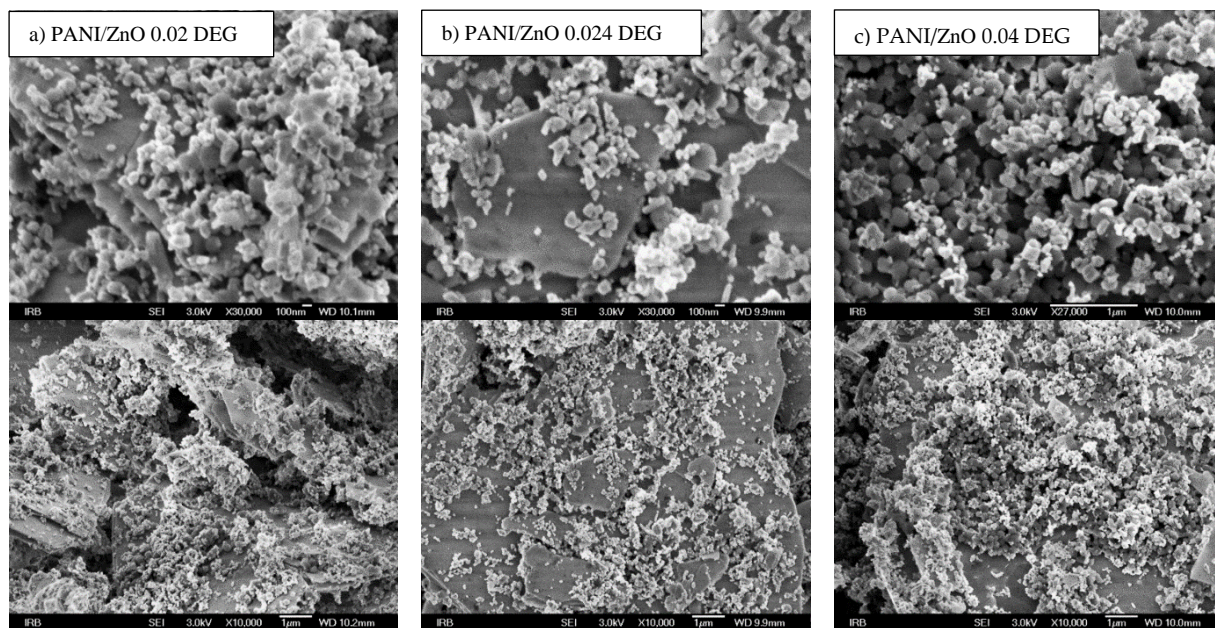
Temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{max}$ ) dobivene su iz dTG krivulja te ukazuju da struktura lanaca polianilina uzrokuje minimalne promjene toplinske stabilnosti. Također, pretpostavlja se da je prisutnost DEG spriječila otapanje ZnO tijekom in-situ oksidacije anilina pomoću oksidansa APS te je snizila pH vrijednost reakcijske otopine [83].

Tablica 4.16. Termogravimetrijski rezultati PANI/ZnO nanokompozita:  $T_{95}$  i  $T_{max\ 1,2,3,4}$ , gubitak mase za pojedine stupnjeve razgradnje ( $\Delta m_{1,2,3,4}$ ), ugljenizirani ostatak ( $m_f$ ).

Uzorci	$T_{95}$	$T_{max1}$	$T_{max2}$	$T_{max3}$	$T_{max4}$
	°C				
PANI/ZnO 0.020 DEG	254,5	72,3	268,8	364,9	541,2
PANI/ZnO 0.024 DEG	254,4	63,2	275,5	368,1	536,9
PANI/ZnO 0.040 DEG	245,4	70,3	266,8	365,6	529,5
	$m_f$	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m_3$	$\Delta m_4$
%					
PANI/ZnO 0.020 DEG	78,2	3,4	6,3	0,4	8,4
PANI/ZnO 0.024 DEG	77,5	3,1	6,1	0,7	8,3
PANI/ZnO 0.040 DEG	76,7	3,4	6,4	0,5	8,4

#### 4.7.5 Rezultati i rasprava pretražne elektronske mikroskopije

Na slici 4.57. prikazani su mikrografi PANI/ZnO kompozita dobiveni pretražnom elektronskom mikroskopijom, FE SEM, pri različitim povećanjima. Slike uzoraka PANI/ZnO kompozita snimljene pri manjim povećanjima pokazuju prisutnost dvaju struktura, a to su sferične čestice i pločasti slojevi odnosno lamele. Okrugle čestice ZnO čiji je promjer veličine 100-200 nm, nalaze se na površini pločastih struktura [157].



**Slika 4.57.** FE SEM mikrografi PANI/ZnO kompozita pri povećanjima X 30.000 (gornja slika) i X 10.000 (donja slika) pokazuju utjecaj koncentracije dietilen glikola na sintezu uzoraka.

Utjecaj povećanja koncentracije dietilen glikola vidljiv je na slikama većeg povećanja. S porastom koncentracije DEG, raste i udio okruglih čestica, a smanjuje se udio pločastih struktura. Uzorak PANI/ZnO 0.04 DEG s najvišom koncentracijom dietilen glikola (DEG), ima najveći udio okruglih čestica, a one su homogeno dispergirane po pločastim strukturama. Također se može pretpostaviti da se uređene strukture PANI/ZnO mijenjaju te prelaze iz pločastih u okrugle čestice pri čemu dolazi do rasta specifične površine i povećanja aktivnih mjesta gdje su jako dobre interakcije polianilina i ZnO. Navedene činjenice mogu poboljšati svojstva nanokompozita te povećati fotokatalitičku djelotvornost uzoraka.

#### 4.7.6 Rezultati i rasprava plinske adsorpcijsko-desorpcijske analize

Specifična površina (BET) PANI/ZnO kompozitnih uzoraka određena je pomoću plinsko adsorpcijsko-desorpcijske analize, a rezultati su prikazani u tablici 4.17. Povećanje specifične površine primijećeno je kod kompozitnih uzoraka sintetiziranih s većom koncentracijom dietilen glikola. Dobiveno povećanje također je potvrđeno mikroskopskom analizom FE SEM što upućuje da uzorak PANI/ZnO 0.04 D ima puno veći udio okruglih čestica u odnosu na ostale uzorke. Rezultati dobiveni BET i SEM analizom upućuju da povećana specifična površina nanokompozita može utjecati na povećanje adsorpcije bojila na površinu katalizatora, a potom i na fotokatalitičku razgradnju bojila s obzirom da se ona odvija na površini katalizatora.

**Tablica 4.17.** Specifična površina ( $S_{\text{BET}}$ ) kompozitnih uzoraka PANI/ZnO.

Uzorak	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
PANI/ZnO 0.02 DEG	$4,4409 \pm 0,0559$
PANI/ZnO 0.024 DEG	$5,1713 \pm 0,0433$
PANI/ZnO 0.04 DEG	$5,6680 \pm 0,0417$

#### 4.7.7 Rezultati i rasprava električne provodnosti

Električna provodnost PANI/ZnO nanokompozitnih uzoraka sintetiziranih s različitim koncentracijama dietilen glikola izmjerena je metodom sonde s četiri točke. Iz rezultata je vidljivo da ZnO fotokatalizator ima malo manju provodnost koja iznosi  $2,955 \times 10^{-7}$  S/cm u odnosu na sintetizirane kompozite ( $\approx 10^{-6}$  S/cm), tablica 4.18. Povećanje električne provodnosti potvrđuje nastanak relativno dobro vodljivog polimera polianilina koji je sintetiziran u neutralnom mediju uz dodatak DEG. Iz literature je poznato da u neutralnom mediju nije moguće sintetizirati vodljivi PANI jer nema pristupa protonima koji će oksidirati polimer [158]. Interakcije između polianilina i ZnO utjecale su na povećanje električne provodnosti kod kompozitnih uzoraka.

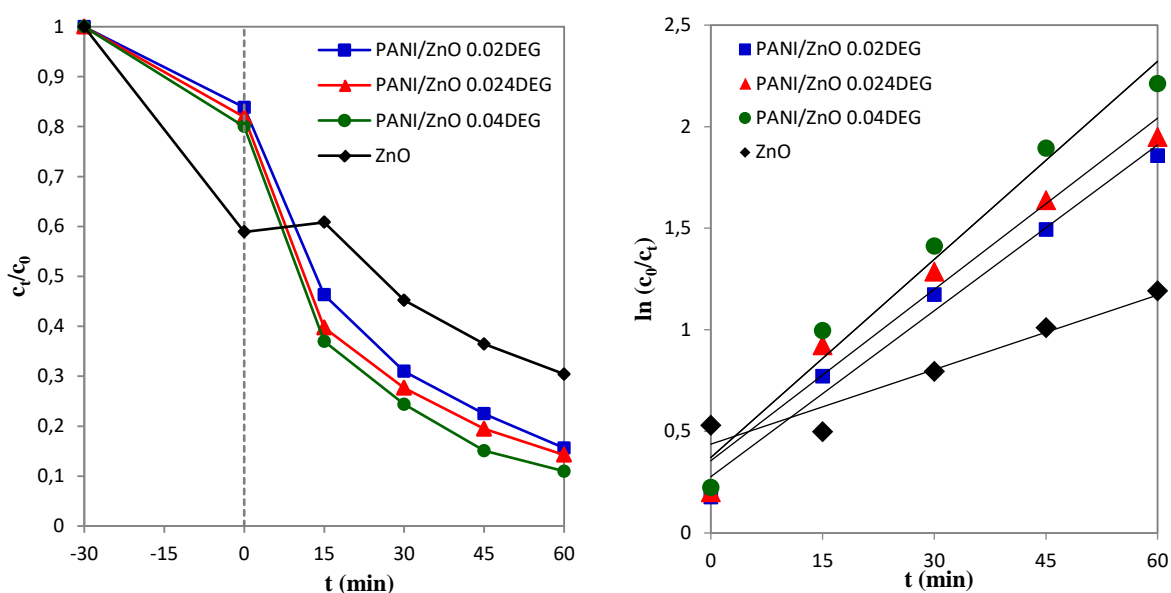
**Tablica 4.18.** Rezultati električne provodnosti PANI/ZnO kompozita i ZnO fotokatalizatora.

Uzorak	PANI/ZnO 0.020 DEG	PANI/ZnO 0.024 DEG	PANI/ZnO 0.040 DEG	ZnO
$\kappa/\text{Scm}^{-1}$	$1,862 \times 10^{-6}$	$1,935 \times 10^{-6}$	$1,691 \times 10^{-6}$	$2,955 \times 10^{-7}$

PANI u kompozitima pokazuje vrlo malo povećanje provodnosti što je i očekivano s obzirom da se radi o istim koncentracijama monomera i oksidansa koji su korišteni u sintezi, a varirana je samo koncentracija DEG-a. Najmanja električna provodnost primijećena je kod uzorka PANI/ZnO 0.040 DEG što ukazuje na nižu uređenost polimernih lanaca (niža kristalnost) ili na veću prekrivenost ZnO nanočesticama kako je to primijećeno na SEM mikrografima.

#### 4.7.8 Rezultati i rasprava rezultata fotokatalitičke aktivnosti

Fotokatalitičko djelovanje pripremljenih kompozita PANI/ZnO ispitano je kroz proces degradacije bojila AB25 u vodi (30 mg/l) pod simuliranim Sunčevim zračenjem upotrebom katalizatora u koncentraciji 1g/l. pH vrijednost otopine tijekom eksperimenata postavljena je na 7 zbog osjetljivosti ZnO na pH medija. Slika 4.58. a) prikazuje uklanjanje bojila AB25 upotrebom čistog ZnO kao i različitih vrsta PANI/ZnO kompozita. Prije izloženosti sustava zračenju, proveden je proces adsorpcije u mraku, u trajanju od 30 min, da bi se postigla ravnoteža adsorpcija-desorpcija. Tijekom procesa adsorpcije kompoziti PANI/ZnO uklonili su oko 20 % bojila AB25 dok je ZnO uklonio oko 40 % (slika 4.58. a)). Nadalje, nakon 60 min procesa fotokatalize, uzorci PANI/ZnO 0,02 DEG, 0,024 DEG, 0,04 DEG i čisti ZnO uklonili su 84 %, 86 %, 89 % odnosno 70 % boje. Pojačana fotokatalitička aktivnost uzorka 0,04 DEG može se pripisati većoj specifičnoj površini (tablica 4.17.) što je postignuto jer dodatak DEG pridonosi i boljoj topljivosti anilina i stabilnosti suspenzije tijekom polimerizacije.



**Slika 4.58.** Koncentracija AB25 bojila nakon adsorpcije i tijekom fotokatalize s PANI/ZnO nanokompozitnim fotokatalizatorima pri Sunčevu zračenju i ovisnost  $c_t/c_0$  o vremenu fotokatalize, (pH = 7;  $\gamma_{\text{kat}} = 1$  g/l,  $\gamma_{\text{RR45}} = 30$  mg/l).



Uklanjanje bojila AB25 potvrđuje povećanu fotokatalitičku aktivnost kompozita PANI/ZnO na Sunčevom zračenju u odnosu na čisti ZnO. Može se zaključiti da je PANI pojačao fotokatalitička svojstva PANI/ZnO, a isti je efekt opažen u eksperimentima gdje su korišteni kompoziti PANI/TiO<sub>2</sub>.

Degradacija organskih onečišćenja u otpadnim vodama korištenjem poluvodičkih oksida obično se odvija prema mehanizmu Langmuir-Hinshelwood (21):

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = k_{app}t \quad (21)$$

gdje je  $k_{app}$  konstanta brzine reakcije, a  $c_0$  i  $c_t$  su koncentracije boje nakon 30 min adsorpcije (u mraku) odnosno koncentracija boje u vremenu  $t$ .

Za istraživani sustav, određene su prividne brzine razgradnje AB25 bojila i iz rezultata se može zaključiti da ovakva linearna korelacija ( $\ln(c_0/c_t)$  vs.  $t$ ) ukazuje na reakciju pseudo-prvog reda za sve ispitivane nanokompozitne fotokatalizatore (slika 4.58. b)). Uspoređujući dobivene vrijednosti  $k_{app}$  (tablica 4.19.), mogu se procijeniti fotokatalitičke efikasnosti ispitivanih kompozita. Može se opaziti da vrijednosti  $k_{app}$  rastu s većim udjelom DEG što ukazuje na to da dodatak DEG pojačava fotokatalitička svojstva kompozita.

**Tablica 4.19.** Konstante brzine reakcije ( $k_{app}$ ) degradacije boje i linearni koeficijent regresije dobiven iz grafičkog prikaza  $\ln(c_0/c_t) - t$  za ispitivane uzorke.

Uzorak	$R^2$	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )
PANI/ZnO 0.02 DEG	0,9844	0,0272
PANI/ZnO 0.024 DEG	0,9662	0,0281
PANI/ZnO 0.04 DEG	0,9753	0,0325
ZnO	0,9273	0,0062

Prednosti primijenjenog postupka pripreme PANI/ZnO kompozita su pojačana apsorpcija svjetla u vidljivom području i smanjenje topljivosti ZnO zbog procesa sinteze u neutralnom do blago kiselom mediju [159]. Povećane interakcije unutar kompozita PANI/ZnO potvrđene su dobivenom nižom vrijednošću energije zabranjene zone, Tablica 19. Kako ANI monomer, a kasnije i PANI polimer obavijaju čestice ZnO, istovremeno ih štite od otapanja u procesu sinteze. Doprinos upotrebe DEG je povećanje topljivosti anilina i stabilnosti suspenzije, a utječe i na nastanak okruglih čestica, a ne pločastih strukture (slika 4.57.). Okrugli oblik čestica pridonosi sposobnosti adsorpcije katalizatora kao i

sinergističkom efektu vodljivog polimera i ZnO koji je najvažniji za uspješnu fotokatalizu. Nadalje, pretpostavlja se da prisutnost DEG mijenja odnos hidrofilnost-hidrofobnost što utječe na nastajanje okrugle ili pločaste strukture [160]. U konačnici, važno je napomenuti da je degradacija bojila AB25 znatno veća uz upotrebu PANI/ZnO nanokompozita, nego uz upotrebu čistog ZnO kao katalizatora.

## 5 ZAKLJUČCI

Iz rezultata istraživanja koje je uključivalo: modifikaciju lebdećeg pepela (FA), sol-gel sintezu fotokatalizatora titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) i cinkova oksida ( $\text{ZnO}$ ), in-situ sol-gel sintezu kompozita  $\text{FA/TiO}_2$ , in-situ sintezu kemijskom oksidacijskom polimerizacijom:  $\text{PPy/TiO}_2$ ,  $\text{PPy/ZnO}$ ,  $\text{PANI/TiO}_2$  i  $\text{PANI/ZnO}$  nanokompozitnih fotokatalizatora, može se zaključiti sljedeće:

- Adsorpcijsko-desorpcijske analiza ukazuje da je nakon procesa tretiranja lebdećeg pepela došlo do povećanja specifične površine (BET) i ukupnog volumena pora kod uzoraka budući da je došlo do otapanja  $\text{CaO}_3$  što je potvrđeno rendgenskom difrakcijskom analizom. Najznačajnija modifikacija strukture postignuta je kod uzorka FA3,5-1, gdje je BET porastao s 3,9 na 12,8  $\text{m}^2/\text{g}$ , a volumen pora s 6,3 na 16,1  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- Fotokatalitička efikasnost  $\text{FA/TiO}_2$  kompozitnih katalizatora ukazuje da je najveću učinkovitost postigao uzorak sa sadržajem 16 mas. % modificiranog lebdećeg pepela.
- Rezultati karakterizacije sintetiziranih uzoraka titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) ukazuju da na fotokatalitičku efikasnost značajno utječe: udio kristalnih faza anatas/rutil, veličina kristalita, temperatura kalciniranja te uvjeti sol-gel sinteze, ali i sadržaj tvari zaostalih nakon sinteze.
- Ocjena fotokatalitičke efikasnosti sintetiziranih  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora pokazala je da su uzorci kalcinirani pri temperaturi od 400 °C značajno efikasniji od ostalih uzoraka kalciniranih pri 500 °C i 600 °C. Iz rezultata karakterizacije, zaključeno je da je dominantan utjecaj na fotokatalitičku efikasnost imala veličina kristalita koji su značajno agregirali pri višim temperaturama. Manja veličina kristalita doprinosi većoj fotokatalitičkoj efikasnosti.
- Iz rezultata karakterizacije, vidljivo je da tijekom in-situ sinteze  $\text{PPy/TiO}_2$  nanokompozitni fotokatalizatori sadrže različit udio vodljivog polimera PPy s obzirom na vrijeme polimerizacije (90, 180, 270 minuta), a kao odraz različite koncentracije i strukture, zabilježena su i različita svojstva: fotoosjetljivost, električna provodnost, morfologija.
- Najbolja fotokatalitička aktivnost  $\text{PPy/TiO}_2$  90 nanokompozita dobivena je pri pH 6,6 (gotovo neutralni medij) jer je adsorpcija bojila svega 8 %, a učinkovitost

fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila u trajanju od 90 minuta iznosi 70 % te su daljnja ispitivanja provedena pri pH vrijednosti 6,6.

- Značajno je povećana fotokatalitička aktivnost svih PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora u odnosu na komercijalni TiO<sub>2</sub> pri simuliranom Sunčevu zračenju čime je dokazano njihovo prošireno djelovanje jer se mogu aktivirati u vidljivom dijelu spektra. Naročito efikasan proces razgradnje RR45 azo bojila postignut je korištenjem PPy/TiO<sub>2</sub> 270 fotokatalizatora pri simuliranom Sunčevu zračenju.
- Rezultati uklanjanja bojila izraženi kao TOC vrijednosti ukazuju da su PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitni fotokatalizatori efikasni u mineralizaciji RR45 azo bojila pri UVA i pri simuliranom Sunčevu zračenju. Naročito efikasan pokazao se PPy/TiO<sub>2</sub> 270 fotokatalizator budući da je TOC vrijednost otopine nakon procesa fotokatalize najniža i iznosi 1,82 mg/l pri UVA, odnosno 1,69 mg/l pri Sunčevu zračenju, tj. mineralizirano je 80 % odnosno 82 % bojila.
- FTIR analizom potvrđeno je da su uspješno sintetizirani PPy/ZnO nanokompoziti. Također, UV/VIS apsorpcija, koja je pomaknuta u područje vidljivog dijela svjetla, kao i zadovoljavajući stupanj oksidacije koji je rezultirao električnom provodnošću PPy polimera u nanokompozitu te TGA rezultati, pokazali su da nije došlo do većeg otapanja ZnO katalizatora tijekom sinteze PPy polimera.
- Fotokatalitičko djelovanje PPy/ZnO nanokompozita ispitano je u procesu razgradnje RR45 azo bojila i AB25 bojila pri UVA i simuliranom Sunčevu zračenju gdje je vidljivo da PPy/ZnO 75 fotokatalizator ima najveću efikasnost pri Sunčevu zračenju. Smanjena fotokatalitička aktivnost nanokompozitnih fotokatalizatora posljedica je visokog stupnja adsorpcije bojila uslijed dobrih međusobnih interakcija, ali i male veličine čestica nastalih zbog kratkog vremena polimerizacije.
- Rezultati karakterizacije PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita ukazuju da je in-situ postupkom uspješno sintetiziran vodljiv polimer PANI, a svojstva ukazuju da su optimalni udjeli monomera i uvjeti sinteze postignuti za uzorak s 15 % PANI polimera jer ima dobru električnu provodnost, fotoosjetljiv je u vidljivom području zračenja te je homogena morfologije.
- Ocjena fotokatalitičke aktivnosti i razgradnje RR45 azo bojila pri UVA, ali i Sunčevu zračenju pokazala je da je najefikasniji fotokatalizator 15PANI/TiO<sub>2</sub> što je vidljivo iz procesa praćenja obezbojenja, ali i TOC vrijednosti koje ukazuju na potpunu

mineralizaciju bojila koja je znatno uspješnija od ostalih PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora i čistog TiO<sub>2</sub> katalizatora.

- Iz rezultata karakterizacije PANI/ZnO nanokompozita koji su sintetizirani uz različitu koncentraciju DEG, može se zaključiti da je uspješno sintetiziran vodljiv polimer PANI iako je medij sinteze bio neutralan do blago kiseo. Uočena je ponovljivost sinteze budući da nije došlo do otapanja ZnO. Najbolja svojstva pokazao je nanokompozit s najvećim udjelom DEG (PANI/ZnO 0,04 DEG) što dokazuje da je prisustvo DEG utjecalo na strukturu PANI polimera.
- Iz ocjene fotokatalitičke aktivnosti, vidljivo je da je PANI/ZnO 0,04 DEG nanokompozitni fotokatalizator najefikasniji u procesu fotokatalize, tj. postignut je najveći stupanj obezbojenja, a ima i najveću brzinu razgradnje AB25 bojila što je vidljivo iz prividne konstante razgradnje bojila ( $k_{app}$ ).

## 6 LITERATURA

1. I. L. Garzon, Gold nanoclusters: Structural Disorder and Chirality, u Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, J.A. Schwarz, C.I. Contescu, and K. Putyera (ur.), Taylor and Francis, New York, 2004, str. 893-1796.
2. S. Thangarasu, K. Hee-Tak, J. Seunghun, R. Sung-Hee, Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 72 (2017) 523-534.
3. Y. Xia, P. Yang, and J. Sun, One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. mater.* 5 (2003) 353-389.
4. P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, and F. Wypych, Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Mater. Res.-Ibero-Am. J. Mater.* 12 (2009) 1-39.
5. J. Koa, K. Thorkelsson, P. Bai, B. J. Rancatore, T. Xu, Toward functional nanocomposites: taking the best of nanoparticles, polymers, and small molecules. *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2654-2678.
6. D. W. Hatchett, M. Josowicz, Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. *Chem. Rev.* 108 (2008) 746-769.
7. J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
8. D.D.L. Chung, Composite Materials, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, (ur.), John Wiley & Sons, 2004.
9. X. Lang, X. Chen, J. Zhao, Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 473-486.
10. M. Pelaez, N. Nolan, S. Pillai, M. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B.* 125 (2012) 331-349.
11. N. Serpone, A.V. Emeline, Semiconductor photocatalysis-past, present, and future outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 673-677.

12. H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5234-5244.
13. Y. M. Lin, D. Z. Li, J. H. Hu, G. C. Xiao, J. X. Wang, W. J. Li, X. Z. Fu, Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by PANI-Modified TiO<sub>2</sub> Composite. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5764-5772.
14. A. Truppi, F. Petronella, T. Placido, M. Striccoli, A. Agostiano, M. L. Curri, R. Comparelli, Visible-Light-Active TiO<sub>2</sub>-Based Hybrid Nanocatalysts for Environmental Applications. *Catalysts* 7 (2017) 13-24.
15. D. W. Hatchett, M. Josowicz, Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. *Chem. Rev.* 108 (2008) 746-769.
16. Y. Xia, P. Yang, J. Sun, One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced materials*, 5 (2003) 353-389.
17. P. Moriarty, Nanostructured materials. *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 297-381.
18. K. Ariga, Y. Yamauchi, M. Aono, Commentary: Nanoarchitectonics—Think about NANO again. *Apl. Mater.* 3 (2015) 061001–061005.
19. Z. Zhao, Z., W. Lei, X. Zhang, B. Wang, H. Jiang, ZnO-based amperometric enzyme biosensors, *Sensors* 10 (2010) 1216-31.
20. K.D. Tapan, S. Prusty, Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 51 (2012) 1487-1500.
21. N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, P. Yang 25<sup>th</sup> anniversary article: semiconductor nanowires--synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2137-84.
22. H. He, T. H. Wu, C. L. Hsin, K. M. Li, L. J. Chen, Y. L. Chueh, L. J. Chou, Wang, Z. L. Beaklike SnO<sub>2</sub> Nanorods with Strong Photoluminescent and Field-Emission Properties. *Small*. 2 (2002) 116-120.
23. J. Ayala-Sistos, Nanorod Production Using Mechanical Alloying, *Adv. Techn. Mater. and Mater. Process.* 7 (2005) 175-180.
24. H. J. Wang, C. Zou, C. Tian, L. Zhou, Z. Wang, D. Fu, A novel gas ionization sensor using Pd nanoparticle-capped ZnO. *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 534-538.

25. S.P. Garcia, and S. Semancik, Controlling the morphology of zinc oxide nanorods crystallized from aqueous solutions: The effect of crystal growth modifiers on aspect ratio. *Chem. Mater.* 19 (2007) 4016-4022.
26. H. Daupor, S. Wongnawa, Urchinlike Ag/AgCl photocatalyst: Synthesis, characterization, and activity, *Appl. Catal. A* 473 (2014) 59-69.
27. A. Elsayed, M. S. Mohy Eldin, A.M.Elsyed, A. H. Abo Elazm, E.M.Younes and H. A. Motaweh, Synthesis and properties of polyaniline/ferrites nanocomposites, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 206-221.
28. Y. Chen, W. Huang, D. He, Y. Situ, H. Huang, Construction of heterostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 14405-14414.
29. P. Xiong, L. Wang, X. Sun, B. Xu, X. Wang, Ternary titania–cobalt ferrite–polyaniline nanocomposite: a magnetically recyclable hybrid for adsorption and photodegradation of dyes under visible light, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2013) 10105-10113.
30. H. Ji, Magnetic gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrids with enhanced photocatalytic activity, *RSC Adv.*, 5 (2015) 57960–57967.
31. B. Sun, Q. L. Li, W. X. Zhao, H. W. Li, L. J. Wei, P. Chen, Whitelight-controlled resistance switching in TiO<sub>2</sub>/a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanorods array. *J. Nanopart. Res.* 5 (2014) 1-6.
32. G. Inzelt, *Monographs in Electrochemistry*, F. Scholz (ur.), in *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer, 2008 str. 1-6.
33. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers-Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 16 (1977) 578-580.
34. D.W. Hatchett, M. Josowicz, Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials, *Chem. Rev.* 108 (2008) 746-769.
35. A. Truppi, F. Petronella, T. Placido, M. Striccoli, A. Agostiano, M. L. Curri, R. Comparelli, Visible-Light-Active TiO<sub>2</sub>-Based Hybrid Nanocatalysts for Environmental Applications. *Catalysts* 7 (2017) 13-24.



36. W. E. Jones, J. Chiguma, E. Johnson, A. Pachamuthu, D. Santos, Electrically and Thermally Conducting Nanocomposites for Electronic Applications. *Mater. Sci. Eng. R.*, 3 (2010) 1478-1496.
37. C. Li, H. Bai, and G. Shi, Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* 8 (2009) 2397-409.
38. R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomater.* 10 (2014) 2341-2353.
39. A.A Syed, M. K. Dinesan, Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 38 (1991) 815-837.
40. Z. A Boeva, V. G. Sergeev, Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application. *Polymer Science, Ser. C*, 56 (2014) 144-153.
41. C. C. Bof Bufon, J. Vollmer, T. Heinzl, P. Espindola, H. John, J. Heinze, Relationship between chain length, disorder, and resistivity in polypyrrole films. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19191-19199.
42. P. P. Jeeju, S.J. Varma, A. F. S. Puthampadath, A.M. Sajimol, S. Jayalekshmi, Novel polypyrrol films with excellent crystallinity and good thermal stability, *Mater. Chem Phys* 134 (2002) 803-808.
43. R. P. Turcu, D. Bica, L. Vekas, N. Aldea, D. Macovei, Synthesis and characterization of nanostructured polypyrrole-magnetic particles hybrid material, *Romanian. Rep. Phys.* 58 (2006) 359-367.
44. Q. Luo, X. Li, D. Wang, Y. Wang, Photocatalytic activity of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanocomposites under visible and UV light, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 1646-1654.
45. E. N. Zare, M. M. Lakouraj, A.Ashna, Synthesis of conductive poly (3-aminobenzoic acid) nanostructures with different shapes in acidic ionic liquids medium, *J. Mol. Liq.* 271 (2018) 514-521.
46. Y. Li, Y. Yua, and L. Wua, Processable polyaniline/titania nanocomposites with good photocatalytic and conductivity properties prepared via peroxo-titanium complex catalyzed emulsion polymerization approach. *Applied Surface Sci.* 273 (2013) 135-143.
47. P. Kannusamy, and T. Sivalingam, Chitosan-ZnO/polyaniline hybrid composites: Polymerization of aniline with chitosan-ZnO for better thermal and electrical property. *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 988-996.

48. M. Gvozdrenović, B. Z. Jugović, J.S. Stevanović, T. Lj. Trišović, and N. Grgur, Electrochemical Polymerization of Aniline, Electropolymerization, Dr. Ewa Schab-Balcerzak (ur.), InTech, Rijeka 2001, str. 77.
49. A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, Polyanilines: a novel class of conducting polymers. Faraday Discuss. Chem. Soc. 88 (1989) 317–332.
50. I. Y. Sapurina, M. A. Shishov, Oxidative polymerization of aniline: Molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures. In New Polymers for Special Applications; InTech: Rijeka, , 2012.
51. M. Lohrasbi, N. Hedayat, S. S. C. Chuang, In-situ infrared study of the synthesis of polyaniline under acid and neutral pH, Top. Catal. 57 (2014) 1570-1575.
52. S. Stafstrom, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies. Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1464–1467.
53. X. L. Jing, Y. Wang, D. Wu, L. She, Y. Guo, Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation, J. Polymer Sci. Part a-Polymer Chem. 44 (2006) 1014-1019.
54. X. L. Jing, Y. Wang, D.Wu, L. She, Y. Guo, Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation, J. of Polymer Sci.Part a-Polymer Chem. 44 (2006) 1014-1019.
55. C. C. A. Loures, M.A. K. Alcântara, H. J. Izário Filho, A. C. S. C. Teixeira, F. T. Silva, T. C. B. Paiva, G. R. L. Samanamud, Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. Int. Rev. of Chem. Engin. 5 (2013) 14-19.
56. A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, Catalysts. 3 (2013) 189-218.
57. A. S. Oliveira, E. M. Saggiaro, T. Pavesi, Solar Photochemistry for Environmental Remediation – Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment u S. Saha (ur.), in Molecular Photochemistry - Various Aspects, 2012. str. 89
58. Pelaez, M., N. Nolan, S.Pillai, M. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications, Appl. Catal. B-Environ. 125 (2012) 331-349.
59. H. Zhou, Y. Qu, T. Zeid, X. Duan, Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures, Energy & Environmental Science, 5 (2012) 6732-6743.

60. J. L. Gomez, O. Tigli, Zinc oxide nanostructures: From growth to application. *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 612-624.
61. R. Saleh, N. F. Djaja, Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light. *Spectrochim. Acta Part A* 130 (2014) 581-590.
62. K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 13 (2012) 169-89.
63. N. M. Dimitrijevic, S. Tepavcevic, Y. Liu, T. Rajh, S. C. Silver, D. M. Tiede, Nanostructured TiO<sub>2</sub>/Polypyrrole for Visible Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem.* 117 (2013) 15540-15544.
64. A. A. Ansari, P. R. Solanki, B. D. Malhotra, Nanostructured Metal Oxides Based Enzymatic Electrochemical Biosensors. *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 302-323.
65. H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, G. Zeng, X. Chen, Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction. *J. Hazard. Mater.* 286 (2015) 187-194.
66. Z. Yin, Q. Zheng, Controlled synthesis and energy applications of one-dimensional conducting polymer nanostructures: An overview. *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 179218
67. X. W. Li, W. Chen, C. Q. Bian, J. B. He, N. Xu, G. Xue, Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by polyaniline. *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 16-22.
68. M. Tomczykowa, M. E. Plonska-Brzezinska, Conducting Polymers, Hydrogels and Their Composites: Preparation, Properties and Bioapplications, *Polymers* 11 (2019) 350.
69. D. P. Singh, Synthesis and Growth of ZnO Nanowires. *Sci. Adv. Mater.* 2 (2010) 245-272.
70. F. Cortez-Lorenzo, M. G. Ruiz<sup>1</sup>, R. N. Mendoza<sup>1</sup>, M. E. R. García, R. R. Velazquez Castillo, Crystallographic Study of the TiO<sub>2</sub> Obtained by Different Synthesis Methods, *J. of Mater. Sci. Chem. Engin.* 1 (2013) 23-34.
71. J. C. Fan, K. M. Srekanth, Z. Xie, S. L. Chang, K. V. Rao, P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 874-985.

72. L. Xiao-feng, X. Bian, Z. Li, D. Chao, C. Wang, A facile strategy to decorate Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> nanocrystals on polyaniline nanowires and their synergetic catalytic properties. *Sci. Reports* 3 (2013) 2955.
73. Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Challenges and opportunities of ZnO-related single crystalline heterostructures. *Appl. Phys. Rev.* 1 (2014) 011303-18.
74. V. Eskizeybeka, F. Sarıb, H. Gülceb, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiation. *Applied Catalysis B*, 119 (2009) 197-206.
75. Y. Nosaka, A. Y. Nosaka, Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts, in *Photocatalysis and Water Purification*, P. Pichat, Editor. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, str. 406.
76. U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* 9 (2008) 1-12.
77. K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 3 (2012) 169-189.
78. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium oxide photoinduced reactivity of titanium oxide. *Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
79. C. C. Nguyen, N. N. Vu, T. Do, Recent advances in the development of sunlight-driven hollow structure photocatalysts and their applications, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 18345-18359
80. B. Ludi, M. Niederberger, Zinc oxide nanoparticles: Chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization. *Dalton Trans.* 35 (2013) 12554-12568.
81. C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. M. Fliag, D. Schneider, H. Kalt, 65 years of ZnO research—old and very recent results. *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) 1424-1447.
82. S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan. Photocatalytic degradation of leather dye, Acid green 16 using ZnO in the slurry and thin film forms, *Indian J. Chem. Tech.* 6 (1999) 161-165.

83. V. Gilja, I. Vrban, V. Mandić, M. Žic, Z. Hrnjak-Murgić; Preparation of a PANI/ZnO Composite for Efficient Photocatalytic Degradation of Acid Blue, *Polymers* 10 (2018) 940
84. A. Mills, S. LeHunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. a-Chem.* 108 (1997) 1-35.
85. S. Jerome, Waterless Textile-Dyeing Technologies Reduce Toxic Pollution. 2014; URL: <http://www.wateronline.com/doc/waterless-textile-dyeing-technologies-reduce-toxic-pollution-0001>. (preuzeto 2019)
86. Buzatu, S. Cleaning up behind the fashion industry. 2013; URL: <http://phys.org/news/2013-07-fashion-industry.html> (preuzeto 2019)
87. Q. Zhang, C. Li, T. Li, Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 407-413.
88. A. Achilleos, et al., Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 53-59.
89. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium oxide photoinduced reactivity of titanium oxide. *Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
90. U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* 9 (2008) 1-12.
91. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review. *Applied. Catalysis B-Environmental.* 49 (2004) 1-14.
92. U. G. Akpan, B. H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 520-529.
93. B. Ohtani, Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review. *Catalysts* 3 (2013) 942–953.
94. U. Riaz, S. M. Ashraf, Synergistic effect of microwave irradiation and conjugated polymeric catalyst in the facile degradation of dyes. *RSC Adv.* 4 (2014) 47153-47162.

95. V. Gilja, Lj. Kratofil Krehula, Z. Katančić, S. Krehula, Z. Hrnjak- Murgić, J. Travaš-Sejdić, Influence of Titanium Dioxide Preparation Method on Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *Croat. Chem. Acta.* 91 (2018) 323-334.
96. L. Ćurković, D. Ljubas, S. Šegota, I. Bačić, Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films, *J. Alloys and Compounds* 604 (2014) 309-316.
97. S. Mozia, M. Tomaszewska, A. W. Morawski, Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18, *Desalination* 185 (2005) 449-456.
98. M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 10-18.
99. B. de Campos Ventura-Camargo, M. A. Marin-Morales, Azo Dyes: Characterization and Toxicity – A Review, *Text. Light Ind. Sci. Technol.* 2 (2013) 85-103.
100. T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, Surfactant-aided sol-gel synthesis of mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub>-NiO mixed oxide nanocrystals and their photocatalytic azo dye degradation activity. *Chem Eng J* 192 (2012) 292–300.
101. W. Z. Tang, A. Huren, UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* 31 (1995) 4157-4170.
102. L. Lucarelli, V. Nadtochenko, J. Kiwi, Environmental Photochemistry: Quantitative Adsorption and FTIR Studies during the TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed Degradation of Orange II *Langmuir* 16 (2000) 1102-1108.
103. M. S. T. Gonçalves, Photochemical Treatment of Solutions of Azo Dyes Containing TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere* 39 (1999) 781-786.
104. P. N. Palanisamy, V. Kavitha, Photocatalytic Removal of Azo Dye and Anthraquinone Dye Using TiO<sub>2</sub> Immobilised on Ceramic Tiles, *E-J. Chem.* 8 (2011) 581-586.
105. B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere* 46 (2002) 1173-1181.
106. C. M. So, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 46 (2002) 905-912.

107. K. Hustert, R. G. Zepp, Photocatalytic degradation of selected azo dyes *Chemosphere* 24 (1992) 335-342.
108. C. Guillard, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub> *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158 (2003) 27-36.
109. S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub> *Solar Energy Mater. Solar Cells* 77 (2003) 65-82.
110. J. Bandara, J. A. Mielczarski, J. Kiwi, Photosensitized Degradation of Azo Dyes on Fe, Ti, and Al Oxides. Mechanism of Charge Transfer during the Degradation, *Langmuir* 22 (1999) 7680-7687.
111. Z. T. Yao, X. S. Ji, P. K. Sarker, J. H. Tang, L. Q. Ge, M. S. Xia, Y. Q. Xi, A comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth-Sci. Rev.* 141 (2015) 105-121.
112. H. Okamura, M. Ouchi, Self-compacting Concrete. *J. Adv. Concrete Tehnol.* 1 (2003) 5-15.
113. L. Dietmar vom Berg, N. Benschmidt, W. vom Berg, H.-J. Feuerborn, D. Heinz, I. Hohberg, A. Hugot, D. Lutze, M. Mengede, R. Pierkes, E. Schneider, U. Wiens, *Handbook on fly ash in concrete- Principles of production and use.*, Verlag Bau Technik GmbH, Düsseldorf, 2010, str. 9-17.
114. M. Šešlija, N. Radović, M. Vasić, M. Đogo, M. Jotić, Fizikalno-mehanička svojstva letjećeg pepela primjenjivog pri građenju cesta, *Građevinar* 69 (2017) 923-932.
115. D. A. Skoog, J. J. Leary *Principles of instrumental analysis*, 4<sup>th</sup> ed. Fort Worth: Saunders College Publishing, 1992, str. 67-86.
116. M. Sardela, *X-Ray Diffraction and Reflectivity, Practical Materials Characterization*, Editors: Sardela, Mauro (ur.), 2014, str. 1-41
117. N. Brodsch, *Electron Detection Strategies for High Resolution Imaging: Deceleration and Energy Filtration*, N. Brodsch, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*, 2018, str. 13-35.

118. R. Jagannath, B. Narayan, D. Santanum, M. Saikat Studies on the Formation of Mullite from Diphasic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Gel by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 30 (2011) 65-71.
119. Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, Porous structure of waste fly ashes and their chemical modifications, Powder Technol. 123 (2002) 53-58.
120. D. Jiang, Y. Xu, B. Hou, D. Wu, Y. Sun, The Synthesis of Nanocrystalline Anatase and Rutile Titania in Mixed Organic Media, Eur. J. Inorg. Chem. 8 (2008) 1236-1240.
121. V. Gilja, Z. Katančić, V. Mandić, I. Peternel, H. Kušić, Z. Hrnjak-Murgić, The role of fly ash in solar photo catalytic water treatment, Desalination Water Treat. 139 (2019) 23-38.
122. A. Sadollahkhani, I. Kazeminezhad, J. Lu, O. Nur, L. Hultman, M. Willander, Synthesis, structural characterization and photocatalytic application of ZnO@ZnS core-shell nanoparticles, RSC Adv. 4 (2014) 36940-36950.
123. L. Dong, M. Li, L. Dong, M. Zhao, J. Feng, Y. Han, J. Deng, X. Li, D. Li, X. Sun, Hydrothermal synthesis of mixed crystal phases TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites with small particle size for lithium ion batteries, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 16116.
124. Y. Ma, X. Wang, C. Li, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. Chem. Rev. 114 (2014) 9987.
125. Q. Chena, W. Shia, Y. Xua, D. Wua, Y. Suna, Highly efficient CdS/CdSe-sensitized solar cells controlled by the structural properties of compact porous TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 825.
126. Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, Z. Ren, H. Fan, X. Yang, in Heterogeneous Photocatalysis: From fundamentals to green applications (Eds. Y.J. Xu, J.C. Colmenares), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2016, str. 361.
127. S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 2543.
128. N. T. Boncagni, J. M. Otaegui, E. Warner, T. Curran, J. Ren, M. Fidalgo de Cortalezzi, Exchange of TiO<sub>2</sub> nanoparticles between streams and streambeds. Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 7699-7705.



129. F. Loosli, P. Le Coustumer, S. Stolla, TiO<sub>2</sub> nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle stability. *Water Res.* 47 (2013) 6052-6063.
130. Lj. Kratofil Krehula, J. Stjepanović, M. Perlog, S. Krehula, V. Gilja, Z. Hrnjak-Murčić, J. Travaš- Sejdić, Conducting polymer polypyrrole and titanium dioxide nanocomposites for photocatalysis of RR45 dye under visible light, *Polymer Bull.* (2018) 1-19.
131. R. López, R. Gómez, S. Oros, Photophysical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> sol-gel prepared semiconductors. *Catal Today* 166 (2011) 159-165.
132. S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organic chemistry*, 4<sup>th</sup> edn. McGraw-Hill Kogakusha LTD, Tokyo, 1980.
133. R. P. Turc, D. Bica, L. Vekas, N. Aldea, D. Macovei, A. Nan, O. Pana, O. Marinica, R. Grecu, C. V. L. Pop, Synthesis and characterization of nanostructured polypyrrole-magnetic particles hybrid material. *Romanian Rep Phys* 58 (2006) 359-367.
134. C.C. Bof Bufon, J. Vollmer, T. Heinzl, P. Espindola, H. John, J. Heinze, Relationship between chain length, disorder, and resistivity in polypyrrole films. *J Phys Chem B* 109 (2005) 19191-19199.
135. A. Metin, G. K. Cilgi, F. D. Kuru, H. Cetisli, Thermal decomposition kinetics of polypyrrole and its star shaped copolymer. *J Therm. Anal. Calorim.* 11 (2013) 1627-1632.
136. M. Bhaumik, R. McCrindle, A. Maity, Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole-polyaniline nanofibres. *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 506-515.
137. Q. Luo, X. Li, D. Wang, Y. Wang, J. An, Photocatalytic activity of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanocomposites under visible and UV light. *J Mater. Sci.* 46 (2011) 1646-1654.
138. V. Gilja, K. Novaković, J. Travaš-Sejdić, Z. Hrnjak-Murčić, M. Kraljić Roković, M. Žic, Mark, Stability and synergistic effect of polyaniline/TiO<sub>2</sub> photocatalysts in degradation of azo dye in wastewater, *Nanomaterials* 7 (2017) 1-12.
139. R. Panigrahi, S. K. Srivastava, Trapping of microwave radiation in hollow polypyrrole microsphere through enhanced internal reflection: A novel approach, *Science. Report.* 5 (2015) 1-10.

140. S. Bhaskar, P. S. Dobal, B.K. Rai, R. S. Katiyar, H. D. Bist, J. O. Ndap, A. Burger, Photoluminescence study of deep levels in Cr-doped ZnSe, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 439-443.
141. A. Batool, F. Kanwal, M. Imran, T. Jamil, S. A. Siddiqi, Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties, *Synthetic Metals* 161 (2012) 2753-2758.
142. D. Baral, P. P. De, G. B. Nando, Thermal characterization of mica- filled thermoplastic polyurethane composites, *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 47-51.
143. R. D. Saini, Textile Organic Dyes: Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water *International Journal of Chemical Engineering Research.* 9 (2017) 121-136.
144. N. S. Singh, L. Kumar, A. Kumar, S. Vaisakh, S. D. Singh, Fabrication of zinc oxide/polyaniline (ZnO/PANI) heterojunction and its characterisation at room temperature. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 60 (2017) 29-33.
145. X. W. Li, W. Chen, C. Q. Bian, J. B. He, N. Xu, G. Xue, Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by polyaniline. *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 16-22.
146. K. Luo, N. L. Shi, C. Sun, Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline. *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2660-2664.
147. R. Ganesan, A. Gedanken, Organic-inorganic hybrid materials based on polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for ascorbic acid fuel cell systems. *Nanotechnology* 19 (2008)
148. I. Y. Sapurina, M. A. Shishov, Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. In *New Polymers for Special Applications*; De Souza Gomes, A., Ed.; InTech: Brussels, Belgium, 2012.
149. D. Mahanta, G. Madras, S. Radhakrishnan, S. Patil, Adsorption of sulfonated dyes by polyaniline emeraldine salt and its kinetics. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 10153–10157.
150. A. G Macdiarmid, A. J. Epstein, The concept of secondary doping as applied to polyaniline. *Synth. Met.* 65 (1994) 103–116.
151. A. Truppi, F. Petronella, T. Placido, M. Striccoli, A. Agostiano, M. L. Curri, R. Comparelli, Visible-Light-Active TiO<sub>2</sub>-Based Hybrid Nanocatalysts for Environmental Applications. *Catalysts* 7 (2017) 246-251.

152. Y. Tao, E. Ju, J. Ren, X. Qu, Polypyrrole nanoparticles as promising enzyme mimics for sensitive hydrogen peroxide detection. *Chem. Commun.* 50 (2014) 3030–3032.
153. M. Trchova, J. Stejskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes. *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1803–1817.
154. A. A.-S. Nasser, M. H. Fohad, A. Faheem, A. K. Rais, A. Iqbal, A. Edreese, S. K. Mohd, H. Afzal, R. Tabish, Y. Mohammad, Biogenic synthesis of Zinc oxide nanostructures from *Nigella sativa* seed: Prospective role as food packaging material inhibiting broad-spectrum quorum sensing and biofilm. *Sci. Rep.* 6 (2016) 36761.
155. S.L.G. Asha, K. Nawal, Synthesis and X-ray diffraction study of polyaniline doped with chromium oxide. *AIP Conf. Proc.* 1536 (2013) 617–618.
156. N.S. Singh, L. Kumar, A. Kumar, S. Vaisakh, S.D. Singh, Fabrication of zinc oxide/polyaniline (ZnO/PANI) heterojunction and its characterisation at room temperature. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 60 (2017) 29–33.
157. M. Lohrasbi, N. Hedayat, S. S. C. Chuang, In-situ infrared study of the synthesis of polyaniline under acid and neutral pH. *Top. Catal.* 57 (2014) 1570–1575.
158. S. Yu, M. Xi, K. Han, Z. Wang, W. Yang, H. Zhu, Preparation and photoelectrocatalytic properties of polyaniline/layered manganese oxide self-assembled film. *Thin Solid Films* 519 (2010) 357–361.
159. J. Li, L. Zhu, Y. Wu, Y. Harima, A. Zhang, H. Tang, Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization. *Polymer* 47 (2006) 7361–7376.
160. R. R. Kakarla, K. V. Karthik, Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts, *Polyhedron* 120 (2016) 169–174.

## Popis simbola i kratica

A	apsorbancija
AB25	Acid blue 25
AOPs	napredni oksidacijski proces ( <i>eng.</i> Advanced oxidation processes)
ATR	komora ( <i>eng.</i> Attenuated total reflectance)
BET	plinska adsorpcijsko-desorpcijska analiza ( <i>eng.</i> Brunauer–Emmett–Teller metoda )
$c$	koncentracija tvari u uzorku, mol/dm <sup>3</sup>
$c_0$	koncentracija boje na početku
$c_t$	koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize
CB	vodljiva vrpca
DTG	derivirana termogravimetrijska krivulja
DMTA	diferencijalna mehanička (toplinska) analiza
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
DTA	diferencijalna toplinska analiza
$e^-$	elektron
$E_g$	energija zabranjene zone
FA	lebdeći pepeo ( <i>eng.</i> fly ash)
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
$h^+$	šupljina
H <sub>2</sub>	molekula vodika
H <sub>2</sub> O	molekula vode
HOMO	najviša popunjena molekulska orbitala ( <i>eng.</i> highest occupied molecular orbital)
$I$	jakost struje, A
$I$	intenzitet propuštenog svjetla
$I_0$	intenzitet upadnog svjetla
IR	infracrveno zračenje
$k_{app}$	vrijednosti prividne konstante brzine reakcije razgradnje
$l$	duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost, cm
LUMO	najniža nepopunjena molekulska orbitala ( <i>eng.</i> lowest unoccupied molecular orbital)
$m_f$	masa ugljeniziranog ostatka, g

NMR	nuklearna magnetska rezonancija
O <sub>2</sub>	molekula kisika
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	superoksidni radikal
OH <sup>•</sup>	hidroksilni radikal
P	tlak, Pa
PA	poliacetilen
PANI	polianilin
PEDOT	poli(3,4-etilen-dioksitiofen)
PF	polifuran
PTh	politiofen
PPy	polipirol
PPP	poli(para-fenilen)
Pt	platina
PPV	polifenilen-vinilen
R	otpor, Ω
RR45	Reactive Red 45
SEM	pretražna elektronska mikroskopija ( <i>eng.</i> Scanning electron microscopy)
<i>t</i>	vrijeme, min
<i>T</i>	temperatura, °C
TG	termogravimetrijska krivulja
TMA	toplinska mehanička analiza
TEM	transmisijska elektronska mikroskopija ( <i>eng.</i> Transmission electron microscopy)
TOC	ukupni organski ugljik ( <i>eng.</i> total organic carbon)
<i>T<sub>ons</sub></i>	temperatura početka razgradnje, °C
<i>T<sub>95</sub></i>	temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5 % početne mase, °C
<i>T<sub>max</sub></i>	temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, °C
<i>U</i>	napon, V
UV	ultraljubičasto zračenje
UVA	dugovalno područje ultraljubičastog zračenja
V	volumen otopine, dm <sup>3</sup>
VB	valentna vrpca
Vis	vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja
ZnO	cinkov oksid

---

XRD	rendgenska difrakcijska analiza ( <i>eng.</i> X-ray diffraction)
$\varepsilon$	molarna apsorbivnost
$\lambda$	valna duljina
$\kappa$	električna otpornost, $\Omega$ cm
$\rho$	električna provodnost, S/cm
$\Theta$	upadni kut zrake, $^{\circ}$
$\Delta_m$	gubitak mase u nekom razgradnom stupnju, g
$\gamma_{RR45}$	masena koncentracija RR45 bojila, mg/l
$\gamma_{kat}$	masena koncentracija katalizatora, g/l

## Životopis

Vanja Gilja [REDACTED] Diplomski studij Ekoinženjerstva upisala je 2011. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, a diplomirala u srpnju 2013. Od siječnja 2015. do prosinca 2018. godine bila je zaposlena na istom fakultetu na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, kao asistent doktorand, u sklopu izvođenja DePoNPhoto projekta Hrvatske zaklade za znanost. Tijekom izrade doktorskog rada usavršavala se na Sveučilištu u Aucklandu, Novi Zeland kod prof. dr. sc. Jadranke Travaš-Sejdić u trajanju od dva mjeseca, srpanj-kolovoz 2017.

Vanja Gilja objavila je jedanaest (11) znanstvenih radova, od toga sedam (7) u časopisima citiranim u CC bazi, a četiri (4) u zbornicima skupova s međunarodnom i domaćom recenzijom. Sudjelovala je na domaćim i međunarodnim konferencijama s devetnaest (19) priopćenja. Rezultate istraživanja, iz područja disertacije, objavila je u pet (5) znanstvenih radova u časopisima citiranim u CC bazi, tri (3) u zbornicima skupova s međunarodnom i domaćom recenzijom.

[1] V. Gilja, Lj. Kratofil Krehula, Z. Katančić, S. Krehula, Stjepko, Z. Hrnjak-Murgić, J. Travaš-Sejdić, Influence of titanium dioxide preparation method on photocatalytic degradation of organic dyes, *Croat. Chem. Acta.* 91 (2018) 1-12, doi: <https://doi.org/10.5562/cca3292>.

[2] V. Gilja, K. Novaković, J. Travaš-Sejdić, Z. Hrnjak-Murgić, M. Kraljić Roković, M. Žic, Mark, Stability and synergistic effect of polyaniline/TiO<sub>2</sub> photocatalysts in degradation of azo dye in wastewater, *Nanomaterials* 7 (2017) 1-12 (412), doi:10.3390/nano7120412.

[3] Lj. Kratofil Krehula, J. Stjepanović, M. Perlog, S. Krehula, V. Gilja, Z. Hrnjak-Murgić, J. Travaš-Sejdić, Conducting polymer polypyrrole and titanium dioxide nanocomposites for photocatalysis of RR45 dye under visible light, *Polymer Bull.* (2018) 1-19, doi.org/10.1007/s00289-018-2463-2.

[4] V. Gilja, I. Vrban, V. Mandić, M. Žic, Z. Hrnjak-Murčić, Preparation of a PANI/ZnO composite for efficient photocatalytic degradation of acid blue, *Polymers* 10 (2018) 1-19 (940), <https://www.mdpi.com/2073-4360/10/9/940/pdf>

[5] V. Gilja, Z. Katančić, V. Mandić, I. Peternel, H. Kušić, Z. Hrnjak-Murčić, The role of fly ash in solar photo catalytic water treatment, *Desalin. Water Treat.* doi:10.5004/dwt.2018.23356.