

**NASTAVNO -NAUČNOM VEĆU  
FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU  
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju održanoj 10.3.2016. godine imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Une Bogdanović, master fizikohemičara, pod naslovom:

**„Sinteza, karakterizacija i primena nanočestica bakra i zlata i njihovih kompozita sa polianilinom”**

Ova tema je odobrena odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na sednici održanoj 15.10.2014. godine. Na osnovu te odluke, Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu dalo je saglasnost na predlog ove teme na sednici održanoj 30.10.2014. godine. Posle pregleda doktorske disertacije, Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

**IZVEŠTAJ**

**A. Prikaz sadržaja doktorske disertacije**

Doktorska disertacija master fizikohemičara Une Bogdanović napisana je na 183 strane kucanog teksta formata A4, proreda 1,5 i fonta Times New Roman (veličina 12) i sadrži sledeće celine: *Uvodni deo* (60 strana), *Eksperimentalni deo* (8 strana), *Rezultati i diskusija* (68 strana), *Zaključak* (5 strana), *Literatura* - 406 referenci (36 strane), *Prilog A* (bibliografija i biografija kandidata, 6 strana). Disertacija sadrži 56 slika (16 slika je iz literature, a 40 slika predstavlja vlastite rezultate i nalaze se u Poglavlju *Rezultati i diskusija*) i 6 tabela sa vlastitim rezultatima. Teza sadrži i dodatke predviđene Pravilnikom Univerziteta.

Poglavlje *Uvodni deo* je podeljeno u tri celine, u okviru kojih su opisane osnovne karakteristike, fizikohemijska svojstva, načini sinteze i moguće primene nanočestica metala bakra (Cu) i zlata (Au), provodnog polimera polianilina (PANI) i njihovih kompozita, relevantnih za tumačenje rezultata istraživanja predstavljenih u ovoj disertaciji. U prvom delu ovog poglavlja, prikazane su opšte karakteristike nanočestica metala sa akcentom na optička i elektronska svojstva, mehanizmi formiranja i stabilizacije ovih nanočestica, metode sinteze nanočestica Cu i Au, kao i antimikrobna i elektrokatalitička svojstva karakteristična za ove nanočestice, na kojima se jednim delom zasniva njihova moguća primena. U drugom delu ovog poglavlja, prikazane su oksido–redukcione i kiselinsko–bazne forme PANI, načini njegovog dopiranja i sinteze, a objašnjen je i mehanizam hemijske oksidativne polimerizacije monomera anilina. Pored toga, opisana je i kristalografska struktura PANI i osnovne karakteristike različitih nanostruktura koje formira PANI. Poslednje Poglavlje *Uvodnog dela* odnosi se na načine sinteze, opšte karakteristike i mogućnosti primene – pre svega antimikrobne i elektrokatalitičke, nanokompozita PANI i nanočestica metala Cu i Au kroz detaljan pregled literature. Na kraju *Uvodnog dela* dat je cilj rada ove doktorske disertacije.

U Poglavlju *Eksperimentalni deo* navedene su hemikalije korišćene u sintezi ispitivanih sistema, opisan je postupak sinteze koloidnih nanočestica Cu i Au, njihovih kompozita sa PANI i

čistog PANI, kao referentnog uzorka. Takođe je dat i pregled uređaja i metoda primenjenih za karakterizaciju sintetisanih materijala i ispitivanje njihovih mogućih primena kao antimikrobnih agenasa odnosno elektrokatalitičkog materijala za reakciju redukcije kiseonika.

Poglavlje *Rezultati i diskusija* podeljeno je u četiri glavne celine. Prva celina se odnosi na sintezu i karakterizaciju nanočestica Cu različitim fizičko-hemijskim metodama i ispitivanje njihovih antimikrobnih svojstava kvantitativnim (antimikrobni testovi) i kvalitativnim (AFM analiza) testovima prema tri karakteristična mikroorganizma: *E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans*. U drugoj celini je opisan mehanizam formiranja kompozita PANI i nanočestica Cu sintetisanih *in situ*, koji je okarakterisan dostupnim metodama i ispitana njegova antimikrobna aktivnost (kvantitativno i kvalitativno) prema prethodno pomenutim mikrobima. Treći deo *Rezultata i diskusije* se odnosi na sintezu i karakterizaciju nanokompozita Au-PANI sintetisanih na granici faza voda/toluen u prisustvu prethodno (*ex situ*) sintetisanih nanočestica Au sfernog oblika i veličina 17 i 30 nm i ispitan je uticaj ovih nanočestica na svojstva PANI, poređenjem svojstava kompozita sa svojstvima čistog PANI. U četvrtom Poglavlju *Rezultati i diskusija* prikazan je mehanizam sinteze kompozita PANI i nanočestica Au sintetisanih *in situ* na granici faza voda/toluen. Pored fizičko-hemijskih karakteristika ovog nanokompozita, ispitana je i njegova elektrokatalitička aktivnost prema reakciji redukcije kiseonika.

U Poglavlju *Zaključak* sumirani su svi zaključci izvedeni iz rezultata dobijenih karakterizacijom i ispitivanjem navedenih sistema.

## **B. Opis rezultata doktorske disertacije**

Modifikacija i korišćenje specifičnih karakteristika nanočestica Cu i Au, pojedinačno ili kao nanokompozita ovih čestica sa provodnim polimerom PANI, predmet su istraživanja ove doktorske disertacije. Pored toga, disertacija se bavi i ispitivanjem mogućnosti primene ovih sistema kao antimikrobnih i elektrokatalitičkih materijala. Rezultati ove doktorske disertacije tematski su predstavljeni u četiri celine:

1. Sinteza i karakterizacija nanočestica Cu;
2. Kompozit polianilina sa nanočesticama Cu sintetisanim *in situ*;
3. Kompozit polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim *ex situ*;
4. Kompozit polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim *in situ*.

Prva tematska celina se odnosi na ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava nanočestica Cu sfernog oblika, prečnika 5 nm i ispitivanje njihove stabilnost u inertoj atmosferi i na vazduhu bez prisustva surfaktanata, odnosno površinski aktivnih supstancija. Odsustvo surfaktanata je imalo za cilj da se sintetišu „gole” čestice, kako bi imale olakšan pristup i interakciju sa ćelijama mikroorganizama. Standardnim antimikrobnim testovima (kvantitativna analiza) i AFM metodom utvrđeno je da nanočestice Cu u vremenskom periodu od dva sata efikasno redukuju broj mikroorganizama, sprečavaju rast novih i izazivaju značajna oštećenja na ćelijskom zidu mikroba. Ispitujući uticaj različitih koncentracija koloida Cu, uočeno je da najveća inhibitorna svojstva ima koloid Cu koncentracije 32 ppm u slučaju sva tri ispitivana mikroorganizma, pri čemu najmanju otpornost na prisustvo nanočestica Cu pokazuju ćelije *E. coli*, koje trpe najveća oštećenja ćelijskog zida, što je potvrđeno AFM analizom. Velika aktivna površina nanočestica Cu i prisustvo veoma reaktivnih kristalografskih ravni (111) na njoj, omogućile su neposrednu interakciju sa aktivnim centrima na ćelijskoj membrani mikroba, oksidaciju Cu na njenoj

površini uz otpuštanje jona i reakciju sa određenim funkcionalnim grupama unutar ćelije, koje dovode do poremećaja njenih biohemijskih funkcija.

Nanokompozit na bazi PANI i čestica Cu, dobijen metodom hemijske oksidativne polimerizacije anilina u metanolu u prisustvu jona  $\text{Cu}^{2+}$ , uz istovremeno formiranje nanočestica Cu i PANI lanaca, prikazan je u drugoj tematskoj celini. U okviru ove celine, ispitivane su morfološke, strukturne, optičke i antimikrobne karakteristike nanokompozita Cu–PANI. Morfološkom karakterizacijom različitim mikroskopskim tehnikama (TEM, SEM i FESEM) je utvrđena simetrična dendrijska struktura nanokompozita, sa tipičnom formom drveta – stabla i međusobno paralelnim granama koje čine PANI nanovlakna dužine  $> 100 \mu\text{m}$  i širine 25 – 45 nm, u kojima su ravnomerno raspoređene nanočestice Cu sfernog oblika i prečnika 6 nm. Uočeno je da formiranje PANI lanaca u toku procesa polimerizacije oko nanočestica Cu doprinosi njihovoj sternoj i elektrostatičkoj stabilizaciji, dok prisustvo jona  $\text{Cu}^{2+}$  u toku oksidacije anilina dovodi do formiranja provodne emeraldin so forme PANI. Rendgenostrukturnom analizom potvrđeno je postojanje uređenih kristalnih domena PANI lanaca unutar amorfne regije i prisustvo nanočestica Cu, polikristalne strukture. Kvantitativna antimikrobna analiza ukazuje na izuzetna antimikrobna svojstva nanokompozita Cu–PANI prema sva tri pomenuta mikroba (redukcija i sprečavanje rasta mikroorganizama), koja su značajno bolja od aktivnosti samih nanočestica Cu i čistog PANI i to za mnogo manje ispitivane koncentracije kompozita i vremena inkubacije. Upoređivanjem antimikrobne efikasnosti sva tri uzorka (nanočestica Cu, čistog PANI i nanokompozita Cu–PANI) nakon 2 h kontakta sa mikroorganizmima, nanokompozit Cu–PANI već pri najmanjoj koncentraciji od 1 ppm potpuno inhibira rast sva tri mikroba, što nije slučaj kod samih nanočestica Cu i čistog PANI, gde su za postizanje istog efekta korišćene mnogo veće koncentracije (8 ppm za potpunu redukciju broja ćelija *E. coli* odnosno čak 32 ppm za ćelije *S. aureus* i *C. albicans* u slučaju nanočestica Cu, dok PANI i za maksimalnu ispitivanu koncentraciju od 20 ppm ne pokazuje potpunu inhibiciju rasta). Utvrđeno je da sinergijski efekat nastao usled uticaja obe komponente u nanokompozitu (nanočestica Cu i PANI matrice), ima važnu ulogu u postizanju veće antimikrobne efikasnosti. Naime, antimikrobna aktivnost PANI potiče od protonacije azotnih grupa dugačkih polimernih lanaca, dok dendrijska morfologija obezbeđuje veliku specifičnu površinu lanaca koji u direktnom fizičkom kontaktu sa ispitivanim mikroorganizmima dodatno povećavaju aktivnost PANI. Sa druge strane, veliki doprinos antimikrobnoj aktivnosti ima mala dimenzija formiranih nanočestica Cu u kompozitu ( $\sim 6 \text{ nm}$ ), prisustvo veoma reaktivnih kristalografskih ravni na njihovoj površini, kao i delimična oksidacija nanočestica Cu koje nisu koordinisane polimernim lancima koja olakšava otpuštanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona u rastvor mikroba. AFM analiza je pokazala da je stepen oštećenja ćelijskog zida sva tri mikroorganizma u prisustvu nanokompozita mnogo veći nego kod samih nanočestica Cu, pri čemu najveća oštećenja trpe ćelije *E. coli*, među kojima nisu pronađene preživle kolonije. Dobijeni rezultati ukazuju da nanokompozit Cu–PANI pri veoma malim koncentracijama i za veoma kratko vreme (1 h), predstavlja efikasan antimikrobni materijal za kontrolu mikroorganizama u otpadnim vodama.

Nanokompoziti na bazi nanočestica Au i PANI, prikazani su u trećoj tematskoj celini. Kompoziti su sintetisani procesom hemijske oksidativne polimerizacije anilina amonijum peroksidisulfatom na granici faza voda/toluen u prisustvu prethodno sintetisanih (*ex situ*) nanočestica Au, sfernog oblika i različitih veličina (17 i 30 nm). Ovakav način sinteze nanokompozita ima izvesne prednosti: formiranje nanokompozita u vodenoj fazi omogućava lako odvajanje od nusproizvoda reakcije koji ostaju u organskoj fazi, dok sinteza na granici faza favorizuje formiranje PANI nanovlakana i linearnih PANI lanaca u provodnom obliku emeraldin

soli, što omogućava sintezu nanokompozita dobre provodljivosti i visokog stepena kristaliničnosti. Nanočestice Au, veličina 17 i 30 nm, sintetisane hemijskom redukcijom jona  $Au^{3+}$  u vodi pomoću natrijum (III) citrata, okarakterisane su različitim fizičko-hemijskim metodama, kao i nanokompoziti ovih čestica sa PANI. Morfologija sintetisanih nanokompozita, analizirana SEM i TEM metodama, ukazuje na prisustvo nanočestica Au nepromenjenih veličina i uniformno raspoređenih u PANI lancima, nanovlaknaste strukture. Upoređivanjem karakteristika dobijenih nanokompozita sa svojstvima čistog PANI kao referentnog uzorka, sintetisanog istom metodom ali bez dodatka nanočestica Au, utvrđeno je da nanočestice Au prisutne u toku procesa polimerizacije anilina ne utiču na morfologiju PANI, ali, čak i u malom masenom procentu (2,5 masenih %), imaju pozitivan efekat na karakteristike materijala, kao što je provodljivost, koja je za kompozit dva puta veća od provodljivosti čistog PANI. Pozitivan efekat nanočestica Au na svojstva PANI je pokazan i spektroskopskim metodama i elementarnom analizom, kojima je dokazano postojanje provodnog oblika PANI u svim sintetisanim uzorcima, povećanje stepena dopiranja odnosno protonacije PANI lanaca sa povećanjem sadržaja nanočestica Au u nanokompozitima i postojanje fenazinskih segmenata u PANI lancima, koji doprinose formiranju PANI nanostrukture. Takođe, rendgenostrukturnom analizom potvrđeno je postojanje uređenih kristalnih domena i izračunat stepen kristaliničnosti čistog PANI u nanokompozitu (55 %), koji ukazuje na visok stepen uređenosti polimernih lanaca i formiranje visoko provodne, emeraldin so forme PANI.

Elektrokatalitički aktivan nanokompozit Au–PANI, koji je deo je četvrtе tematske celine, sintetisan je hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina na granici faza voda/toluen u prisustvu jona  $Au^{3+}$  uz istovremeno odvijanje reakcije redukcije jona  $Au^{3+}$  do nanočestica Au. Prednost ovakvog načina sinteze u odnosu na prethodni – u prisustvu *ex situ* formiranih nanočestica Au, je u manjem broju korišćenih reaktanata, s obzirom da je izbegnuto korišćenje dodatnog oksidacionog sredstva za inicijaciju polimerizacije kao i redukcionog sredstva za formiranje nanočestica Au. Variranjem molarnih odnosa reaktanata ( $Au^{3+}$  i anilin), kontrolisani su produkti reakcije, kao što su nanočestice Au, anilinski oligomeri ili nanokompozit Au–PANI, što je praćeno UV–Vis spektroskopijom. Ustanovljeno je da je optimalni odnos  $Au^{3+}$  jona i anilina za sintezu nanokompozita 1:2. Mikroskopskim metodama karakterizacije je pokazano da ova metoda favorizuje formiranje granularne morfologije PANI sa dispergovanim nanočesticama Au, većinom štapićastog oblika, čiji sadržaj u nanokompozitu iznosi 28,85 masenih%. Različitim spektroskopskim metodama je potvrđeno prisustvo provodne forme emeraldinske soli PANI, dok je merenjem električne provodljivosti nanokompozita utvrđeno da je ona četiri puta veća od provodljivosti samog PANI. Pored toga, ustanovljeno je da se prah nanokompozita izolovan iz vodene faze reakcione smeše može naknadno redispergovati u vodi, što je važna karakteristika za razne oblasti primene ovog nanokompozita. Ispitana je elektrokatalitička aktivnost ovog nanokompozita prema reakciji redukcije kiseonika, pri čemu je uočeno da prisustvo PANI u nanokompozitu ubrzava prenos naelektrisanja u reakciji, na šta ukazuje njen visok početni potencijal. Pored toga, dobijena je visoka selektivnost nanokompozita za redukciju molekula kiseonika do vode, na šta ukazuju relativno visoke vrednosti broja elektrona utrošenih po molekulu kiseonika. Dobijeni rezultati ukazuju na odlična elektrokatalitička svojstva sintetisanog nanokompozita Au–PANI, što navodi na zaključak da dobijeni nanokompozit predstavlja dobrog kandidata za dobijanje nove klase neplatinskih katalizatora za reakciju redukcije kiseonika.

## C. Usporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

Zahvaljujući specifičnim optičkim, električnim, hemijskim i katalitičkim osobinama nanočestica metala, koje se značajno razlikuju od odgovarajućih svojstava makroskopskih kristala a zavise od veličine, oblika i okruženja čestica, ovi sistemi nalaze veliku primenu u optici, mikroelektronici, medicini i drugim oblastima nanotehnologije. U odnosu na ostale metale, nanočestice Cu i zlata Au se odlikuju karakterističnom apsorpcijom elektromagnetnog zračenja u vidljivom delu spektra, usled kolektivnih oscilacija velikog broja slobodnih elektrona koji se nalaze na površini čestica. Osim toga, istraživanja u oblasti sinteze, karakterizacije i primene nanokompozita na bazi ovih nanočestica i provodnih polimera kao što je PANI, sa jedinstvenim fizičko-hemijskim svojstvima, veoma su aktuelna. Kombinovanjem karakterističnih svojstava obe komponente, mogu se sintetisati nanokompoziti poboljšanih optičkih, električnih, termičkih i drugih karakteristika u odnosu na polazne komponente, sa mogućom primenom ovih materijala kao senzora neorganskih i organskih jedinjenja, u katalizi, elektrokatalizi, mikrobiologiji i elektronici. S obzirom na aktuelna istraživanja ovih sistema, istraživanja u okviru ove doktorske disertacije bila su usmerena na korišćenje specifičnih karakteristika nanočestica Cu i Au, pojedinačno ili kao nanokompozita ovih čestica sa provodnim polimerom PANI, u cilju ispitivanja mogućnosti primene ovih sistema kao antimikrobnih i elektrokatalitičkih materijala.

Zbog sve veće rezistentnosti mikroorganizama prema postojećim antimikrobnim agensima, kao i razvoja sve otpornijih kultura, naučna istraživanja su poslednjih godina usmerena ka pronalazanju novih antimikrobnih materijala. Istraživanja nanočestica metala u tu svrhu veoma su intenzivna, što je doprinelo da ovi materijali kao antimikrobni agensi nađu primenu u medicini, poljoprivredi, industriji, prečišćavanju otpadnih voda, industriji hrane, itd. [L. Gang, L. Xiaohong, Z. Zhijun, *Prog Chem*, 23 (2011) 1644–1656.//L.C. Giannossa, D. Longano, N. Ditaranto, M.A. Nitti, F. Paladini, M. Pollini, M. Rai, A. Sannino, A. Valentini, N. Cioffi, *Nanotechnol Rev*, 2(2013) 307–331.//J. Kim, *Pan Stanford Publicaton*, (2011) pp232.//J. Theron, J.A. Walker, T.E. Cloete, *Crit Rev Microbiol*, 34(2008) 43–69.//A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, M.S. Rafique, *NANO: Brief Reports Rev*, 7 (2012) 1230005 (18 pages).]. Sve veći interes za nanočesticama Cu u poslednje vreme, nije uslovljen samo činjenicom da ove čestice predstavljaju jeftinu alternativu za nanočestice plemenitih metala (Au, Ag) u oblasti primene termički provodnih materijala i mikro-elektronici, već i činjenicom da poseduju odlična antimikrobna svojstva [J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, L. Thompson, *J Appl Phys Lett*, 78(2001) 718–720.//K.Y. Yoon, J.H. Byeon, J.H. Park, J. Hwang, *Sci Total Environ*, 373(2007) 572–575.//M. Raffi, S. Mehrwan, T.M. Bhatti, J.I. Akhter, A. Hameed, W. Yawar, M. Masood ul Hasan, *Ann Microbiol*, 60 (2010) 75–80.//F. Rispoli, A. Angelov, D. Badia, A. Kumar, S. Seal, V. Shah, *J Hazard Mater*, 180 (2010) 212–216.]. Nanočestice Cu ispoljavaju izuzetnu antimikrobnu efikasnost koja je obrnuto je proporcionalna njihovoj veličini, što ima za posledicu povećanje broja površinski aktivnih atoma i njihovu koordinaciju manjim brojem susednih atoma nego što je uobičajeno za kristalnu rešetku date supstance, a samim tim veću mogućnost interakcije sa membranom mikroorganizama i otpuštanja jona. Upravo iz ovih razloga, mala dimenzija nanočestica < 10 nm i njihova slobodna aktivna površina bez prisustva površinski aktivnih supstancija, su važni faktori koji utiču na njihovu efikasnost, brzinu dejstva i primenu manjih koncentracija. Međutim, dosadašnja istraživanja antimikrobne aktivnosti nanočestica Cu, osim što se većinom odnose na prokariotske mikroorganizme – *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Bacillus subtilis*, a manje na eukariotske mikroorganizme kao što je *Candida albicans*, mali broj se odnosi na ispitivanje efikasnosti ovih nanočestica dimenzija manjih od 10 nm i bez

prisustva površinski aktivnih supstanci. Jedan od primera u literaturi predstavljaju istraživanja *Ruparelia* i saradnika, koji su ispitujući antibakterijsku aktivnost nanočestica Cu (9 nm) sintetisanih natrijum borhidridom, pokazali da one inhibiraju rast *E. coli* pri koncentracijama od 140 do 280 ppm i potpuno ga zaustavljaju pri koncentracijama od 160 do 300 ppm, dok koncentracija Cu od 160 ppm potpuno zaustavlja rast bakterija *S. aureus* [J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji, *Acta Biomater*, 4 (2008) 707–716.]. Takođe, nanočestice Cu veličine oko 5 nm i sa 12 masenih procenata na sepiolitu, potpuno inhibiraju rast *E. coli* i *S. aureus*, ali nakon 24 h [A. Esteban–Cubillo, C. Pecharromán, E. Aguilar, J. Santarén, J.S. Moya, *J Mater Sci*, 41 (2006) 5208–5212.]. Sa druge strane, Lee i saradnici su ispitivali antibakterijsku efikasnost većih nanočestica Cu, veličina 40 – 250 nm, sintetisanih biološkim postupkom – kao redukciono sredstvo korišćen je bujon lišća magnolije i pokazali da najbolju inhibiciju rasta *E. coli* imaju čestice Cu veličine 40 nm [H.J. Lee, J.Y. Song, B.S. Kim, *J Chem Technol Biotechnol*, 88(2013) 1971–1977.]. Za razliku od rezultata prikazanih u literaturi u ovoj doktorskoj disertaciji ispitana je antimikrobna efikasnost nanočestica Cu dimenzija 5 nm, sintetisanih bez prisutnih površinski aktivnih supstancija, koja je pokazala da ove nanočestice za veoma kratko vreme kontakta (2 h) sa mikroorganizmima (*E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans*) efikasno redukuju njihov broj i sprečavaju rast novih za mnogo manje koncentracije korišćenih rastvora nanočestica ( $\leq 30$  ppm), nego onih prikazanih u literaturi.

Da bi se iskoristile specifične osobine nanočestica Cu i obezbedila njihova stabilnost u odnosu na promenu hemijskih i geometrijskih karakteristika, ove nanočestice se mogu inkorporisati u polimerne matrice. Jedan od tih polimera može biti PANI koji zbog jedinstvenih morfoloških, elektronskih i optičkih karakteristika koje se mogu kontrolisati procesima protonovanja i deprotonovanja, visoke stabilnosti i relativno niske cene, predstavlja najispitivaniji i najznačajniji provodni polimer. Prvi je provodni polimer koji je našao komercijalnu primenu za skladištenje energije u vidu baterija [C. Xia, W. Chen, X. Wang, M.N. Hedhili, N. Wei, H.N. Alshareef, *AdvEnergy Mater*, 5 (2015) 1401805(9pages).], za konverziju energije u fotovoltaičnim ćelijama [S.R. Takpire, S.A. Waghuley, *International Journal of ChemTech Research*, 6 (2014) 1830–1832.], proizvodnji dioda za emisiju svetlosti [Y. Yang, A.J. Heeger, *Appl Phys Lett*, 64 (1994) 1245–1247.], elektrokatalizi [Z. Mandić, Lj. Duić, *JElectroanal Chem*, 403 (1996) 133–141.], kao hemijski [J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, *J Am Chem Soc*, 125(2003) 314–315.] i biosenzor [M.U.A. Prathap, A.K. Chaurasia, S.N. Sawant, S.K. Apte, *Anal Chem*, 84(2012) 6672–6678.]. Novija istraživanja pokazuju da PANI poseduje i dobra antibakterijska svojstva prema mikroorganizmima *E. coli*, *S. aureus* [N. Shi, X. Guo, H. Jing, J. Gong, C. Sun, K. Yang, *J Mater Sci Tehnol*, 22(2006) 289–290.] i *Pseudomonas aeruginosa* [M.R. Gizdavic–Nikolaidis, J.R. Bennett, S. Swift, A.J. Easteal, M. Ambrose, *Acta Biomater*, 7 (2011) 4204–4209.]. Značajan doprinos antimikrobnoj efikasnosti potiče od elektrostatičke interakcije PANI lanaca i ćelijske membrane bakterije, usled njihove različite naelektrisanosti [N. Shi, X. Guo, H. Jing, J. Gong, C. Sun, K. Yang, *J Mater Sci Tehnol*, 22(2006) 289–290.]. Polimerni nanokompozit na bazi PANI i nanočestica Cu predstavlja novu generaciju materijala čija antimikrobna svojstva do sada nisu ispitana, osim u slučaju kada su korišćene nanočestice Cu u obliku oksida (CuO) u kombinaciji sa ZnO u određenom masenom odnosu za sintezu nanokompozita sa PANI [X. Liang, M. Sun, L. Li, R. Qiao, K. Chen, Q. Xiao, F. Xu, *Dalton Trans*, 41 (2012) 2804–2811.]. Ova istraživanja su pokazala da sa povećanjem masenog udela, od 20 do 80 masenih %, nanočestica CuO/ZnO u kompozitu, raste njegoova antimikrobna aktivnost prema *E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans* i veća je od antimikrobnih aktivnosti čistog PANI i nanočestica CuO/ZnO. Za razliku od nanokompozita Cu-PANI, istraživanja antimikrobne

efikasnosti nanokompozita Ag-PANI prisutna su u literaturi [Q. Jia, S. Shan, L. Jiang, Y. Wang, D. Li, *J Appl Polym Sci*, 125 (2012) 3560–3566.//P. Boomi, H.G. Prabu, *Colloid Surface A*, 429 (2013) 51–59.//P. Boomi, H.G. Prabu, J. Mathiyarasu, *Colloid Surface B*, 103 (2013) 9–14.//S.M. Tamboli, M.V. Kulkarni, R.H. Patil, W.N. Gade, S.C. Navale, B.B. Kale, *Colloid Surface B*, 92 (2012) 35–41.//M. Ghaffari–Moghaddam, H. Eslahi, *Arab J Chem*, 7 (2014) 846–855.]. Zbog nepostojanja podataka o antimikrobnoj efikasnosti nanokompozita Cu–PANI, oni se ne mogu direktno porediti sa rezultatima predstavljenim po prvi put u ovoj doktorskoj disertaciji. Takođe, mehanizam formiranja simetrične dendritske strukture PANI sa ravnomerno raspoređenim nanočesticama Cu veličine 6 nm sfernog oblika unutar nje, prvi put je prikazan u ovoj doktorskoj disertaciji. Međutim, upoređivanjem antimikrobne efikasnosti nanokompozita Cu–PANI sa efikasnošću nanočestica Cu i čistog PANI nakon 2 h kontakta sa mikroorganizmima, ona je neuporedivo veća za mnogo manje korišćene koncentracije od 1 ppm usled sinergijskog efekta obe komponente u nanokompozitu (nanočestica Cu i PANI matrice).

Za razliku od nanočestica Cu, nanočestice Au se odlikuju izuzetnom hemijskom stabilnošću, što omogućava njihovu integraciju u biološke sisteme i primenu kao kontrastnih markera, nanovektora za prenos medikamenata ili kao emitera toplote u fototermalnim terapijama. Takođe, inkorporacijom nanočestica Au u PANI matricu mogu se dobiti materijali za različite vrste primene, koji imaju drugačija električna [S.K. Pillalamarri, F.D. Blum, A.T. Tokuhiro, M.F. Bertino, *Chem Mater* 17 (2005) 5941–5944.//T.K. Sarma, D. Chowdhury, A. Paul, A. Chattopadhyay, *Chem Commun*, 2002, 1048–1049.], optička i dielektrična svojstva u odnosu na čist PANI [A. Chowdhury, *Sens Actuat B*, 138 (2009) 318–325.]. Ova svojstva su osetljiva na relativno male promene u količini prisutnih nanočestica metala u PANI matrici. Na primer, Pillalamarri i saradnici su pokazali da sa povećanjem koncentracije jona  $Au^{3+}$  od 0,002 M do 0,02 M u inicijalnoj reakcionoj smeši uz konstantnu koncentraciju anilina, raste provodljivost krajnjeg produkta reakcije, nanokompozita Au–PANI, za jedan red veličine (od 0,1 do 1 S/cm), dok je u odnosu na čist PANI provodljivost nanokompozita veća čak 5 odnosno 50 puta [S.K. Pillalamarri, F.D. Blum, A.T. Tokuhiro, M.F. Bertino, *Chem Mater* 17 (2005) 5941–5944.]. Takođe, Sarma je sa svojim saradnicima ustanovio da prisustvo nanočestica Au u PANI dovodi do povećanja provodljivosti nanokompozita za tri reda veličine, od  $2,4 \cdot 10^{-3}$  do 0,3 S/cm [T.K. Sarma, D. Chowdhury, A. Paul, A. Chattopadhyay, *Chem Commun*, 2002, 1048–1049], dok su Athawale i saradnici polimerizacijom anilina u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica Cu, dobili nanokompozit čija je provodljivost bila 2 puta veća nego kod čistog PANI [A.A. Athawale, S.V. Bhagwat, *J Appl Polym Sci*, 89 (2003) 2412–2417.]. Može se reći da nanočestice Au predstavljaju provodni most između PANI lanaca, koji doprinosi povećanju električne provodljivosti nanokompozita u odnosu na čist PANI. U istraživanjima prikazanim u ovoj doktorskoj disertaciji takođe su dobijeni rezultati koji ukazuju na pozitivan uticaj nanočestica Au na svojstva PANI lanaca, kao što je povećanje stepena dopiranja odnosno protonacije PANI lanaca, veći stepen uređenosti polimernih lanaca, formiranje visoko provodne, emeraldin so forme PANI i veća provodljivost nanokompozita, koja je dva puta veća od provodljivosti čistog PANI.

Sa druge strane, u zavisnosti od rezultata ispitivanja elektrokatalitičke aktivnosti nanočestica Au, kao što je reakcija redukcije kiseonika, zavisice njihova buduća primena u ovoj oblasti. Elektrokataliza ima važnu ulogu na polju konverzije i skladištenja energije, čime bi se omogućila primena ovih nanokompozita u gorivim ćelijama, baterijama ili kao senzora različitih molekula/jedinjenja. Na elektrokatalitička svojstva nekog materijala utiče njegova geometrija, kristalna struktura i elektronska struktura. Prema literaturnim podacima, među metalnim

nanočesticama najčešće se kao elektrokatalitički materijal, posebno u oblasti gorivih ćelija, koriste čestice platine (Pt) koja je veoma skup metal. Međutim, nanočestice Au mogle bi u budućnosti zauzeti njihovo mesto. Kombinovanjem nanočestica Au i elektroprovodne matrice PANI mogu se dobiti nanokompoziti sa karakterističnim katalitičkim svojstvima, koja mogu da omoguće primenu ovih sistema kao elektrokatalizatora u različitim hemijskim reakcijama. U slučaju nanočestica Au, na ova svojstva, osim morfologije nanočestica i aktivnih kristalografskih ravni koje se nalaze na njenoj površini, utiče i veličina nanočestica, sa čijim smanjenjem raste udeo površinskih niskokordinisanih atoma koji predstavljaju aktivna mesta za interakciju sa molekulima kiseonika, čime se povećava i efikasnost elektrokatalitičke reakcije [H. Erikson, G. Jürmann, A. Sarapuu, R. J. Potter, K. Tammeveski, *Electrochim Acta* 54 (2009) 7483–7489.//Y. Tang, W. Cheng, *Nanoscale*, 7 (2015) 16151–16164.]. Inkorporacijom nanočestica Au u PANI, njihova elektrokatalitička aktivnost se povećava [A.P. O'Mullane, S.E. Dale, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, *Chem Commun*, (2004) 1606–1607.//X. Liu, L. Li, M. Ye, Y. Xue, S. Chen, *Nanoscale*, 6 (2014) 5223–5229.]. Naime, Song i saradnici su pokazali da porozni Au–PANI nanokompozit, sa masenim udelom Au u kompozitu od 97 %, sintetisan reakcijom hemijske polimerizacije anilina jonima Au<sup>3+</sup> u kiseloj sredini (fosforna kiselina) i u prisustvu natrijum dodecilsulfata (SDS), ima dobra elektrokatalitička svojstva prema reakciji redukcije kiseonika [J. Song, J. Yuan, F. Li, D. Han, J. Song, L. Niu, *J Solid State Electrochem*, 14 (2010) 1915–1922.], što je slučaj i sa Au–PANI nanokompozitom, sintetisanim elektrostatičkom adsorpcijom i redukcijom Au<sup>3+</sup> jona na već formiranim PANI nanovlaknima [S. Liu, H. Xu, J. Ou, Z. Li, S. Yang, J. Wang, *Mater Chem Phys*, 132 (2012) 500–504.]. Kada se uporede katalitička svojstva neplatinskih katalizatora za reakciju redukcije kiseonika sa nanokompozitom Au–PANI predstavljenim u ovoj doktorskoj disertaciji, može se videti da nanokompozit Au–PANI ima bolja kinetička svojstva i veću selektivnost od npr. PANI–C nanočestica dopiranih azotom [N. Gavrilov, I. Pašti, M. Mitrić, J. Travas–Sejdić, G. Ćirić–Marjanović, S.V. Mentus, *J Power Sources*, 220 (2012) 306–316.]. Sa druge strane, broj elektrona utrošenih po molekulu O<sub>2</sub> (*n*) prikazan u rezultatima ove teze iznosi između 2,25 i 3,2, što je približno vrednostima određenim za Au–C katalizator prikazan u literaturi [H. Erikson, G. Jürmann, A. Sarapuu, R. J. Potter, K. Tammeveski, *Electrochim Acta* 54 (2009) 7483–7489.], gde je potpuna redukcija O<sub>2</sub> molekula do OH<sup>–</sup> jona na Au–C elektrodi (*n* = 4) uočena samo na niskim potencijalima (ispod – 0,95 V vs. SCE u istom elektrolitu), za razliku od rezultata u tezi gde se O<sub>2</sub> pretežno redukuje do peroksida. Sa druge strane, prethodno pomenuti nanokompozit Au–PANI koji sadrži znatno veću količinu Au (97 masenih % Au) [J. Song, J. Yuan, F. Li, D. Han, J. Song, L. Niu, *J Solid State Electrochem*, 14 (2010) 1915–1922.] nego nanokompozit Au–PANI predstavljen u ovoj tezi sa mnogo manjim sadržajem Au u polimeru (28,8 masenih % Au), ima znatno manji početni potencijal za reakciju redukcije kiseonika, što je posledica slabijeg iskorišćenja nanočestica Au u nanokompozitu kao katalitičkog materijala, u odnosu na nanočestice Au iz nanokompozita prikazanog u doktorskoj disertaciji.

Kada se radi o sintezama nanokompozita na bazi provodnih polimera i nanočestica metala, koje su takođe predmet ove doktorske disertacije, u literaturi postoji čitav niz objavljenih metoda (hemijske metode sinteze, elektrohemijske ili fizičke), koje su prilagođene ili posebno razvijene u zavisnosti od njihove dalje primene [A.A. Athawale, S.V. Bhagwat, *J Appl Polym Sci*, 89 (2003) 2412–2417.// S. Sharma, C. Nirkhe, S. Pethkar, A. Athawale, *Sens Actuators B*, 85 (2002) 131–136.//M.V. Fuke, A. Vijayan, P. Kanitkar, M. Kulkarni, B.B. Kale, R.C. Aiyer, *J Mater Sci Mater Electron*, 20 (2009) 695–703.//A. Chowdhury, *Sens Actuat B*, 138 (2009) 318–325.//T.K. Sarma, A. Chattopadhyay, *J Phys Chem A*, 108 (2004) 7837–7842.// K.M. Kost, D.E.



Bartak, B. Kazez, T. Kuwana, *Anal Chem*, 60 (1988) 2379–2384.// X. Feng, C. Mao, G. Yang, W. Hou, J.J. Zhu, *Langmuir*, 22 (2006) 4384–4389.]. U zavisnosti od toga da li se sinteza metalnih nanočestica odvija u toku polimerizacije anilina ili ne, razlikuju se dva načina hemijske sinteze nanokompozita na bazi PANI i plemenitih/prelaznih metala *ex situ* [T.K. Sarma, A. Chattopadhyay, *J Phys Chem A*, 108 (2004) 7837–7842.] i *in situ* [X. Wang, Y. Shen, A. Xie, S. Li, Y. Cai, Y. Wang, H. Shu, *Biosens Bioelectron* 26 (2011) 3063–3067.// B. Zhang, B. Zhao, S. Huang, R. Zhang, P. Xu, H.L. Wang, *Crys Eng Comm*, 14 (2012) 1542–1544.// V. Divya, M.V. Sangaranarayanan, *Eur Polym J*, 48 (2012) 560–568.] i oba su korišćena za sintezu nanokompozita ispitivanih u okviru ove doktorske disertacije. Međutim, za razliku od literaturnih podataka, po prvi put je u ovoj doktorskoj disertaciji prikazana sinteza nanokompozita Au–PANI na granici faza voda/toluen u prisustvu prethodno (*ex situ*) sintetisanih nanočestica Au sfernog oblika i veličina 17 i 30 nm, kao i sinteze *in situ* metodama, bez prisustva površinski aktivnih supstancija, nanokompozita Au–PANI (na granici faza voda/toluen) i Cu–PANI (u metanolu). Sinteza nanokompozita Au–PANI, hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina na granici faza voda/toluen, u prisustvu prethodno (*ex situ*) sintetisanih nanočestica Au ili *in situ* sintetisanih nanočestica Au ima izvesne prednosti u odnosu na metode sinteze nanokompozita prikazane u literaturi: a) nanokompozit se formira u vodenoj fazi dok nusprodukti reakcije, poput oligomera i različitih nečistoća, ostaju u organskoj fazi i lako se odvajaju od nanokompozita; b) sinteza na granici faza favorizuje formiranje PANI nanovlakana i linearnih PANI lanaca kod (*ex situ*) metode ili granularne morfologije PANI kod *in situ* metode; c) PANI se formira u provodnom obliku emeraldinske soli, što omogućava sintezu nanokompozita dobre provodljivosti i visokog stepena kristaliničnosti. Sa druge strane, prednost *in situ* načina sinteze nanokompozita u odnosu na *ex situ* metodu je u manjem broju korišćenih reaktanata (joni metala kao oksidaciono sredstvo i monomer anilin kao redukciono sredstvo), čime se izbegava korišćenje dodatnog oksidacionog sredstva koje bi iniciralo reakciju polimerizacije anilina do PANI, kao i redukcionog sredstva za formiranje nanočestica metala.

## D. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rezultati doktorske disertacije Une Bogdanović publikovani su u vidu 4 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21) pri čemu je kandidat prvi autor na svim ovim radovima.

### M21 – Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. U. Bogdanović, V. Lazić, V. Vodnik, M. Budimir, Z. Marković, S. Dimitrijević, *Copper nanoparticles with high antimicrobial activity*, **Materials Letters** 128 (2014) 75–78.
2. U. Bogdanović, V.V. Vodnik, S.P. Ahrenkiel, M. Stoiljković, G. Ćirić-Marjanović, J.M. Nedeljković, *Interfacial synthesis and characterization of gold/polyaniline nanocomposites*, **Synthetic Metals** 195 (2014) 122–131.
3. U. Bogdanović, V. Vodnik, M. Mitrić, S. Dimitrijević, S.D. Škapin, V. Žunić, M. Budimir, M. Stoiljković, *Nanomaterial with High Antimicrobial Efficacy – Copper/Polyaniline Nanocomposite*, **ACS Applied Materials and Interfaces** 7(3) (2015) 1955–1966.
4. U. Bogdanović, I. Pašti, G. Ćirić-Marjanović, M. Mitrić, S.P. Ahrenkiel, V. Vodnik, *Interfacial synthesis of gold–polyaniline nanocomposite and its electrocatalytic application*, **ACS Applied Materials and Interfaces** 7 (51) (2015) 28393–28403.

## **E. Zaključak komisije**

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata master fizikohemičara Une Bogdanović prikazani u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije, kao i fizičke hemije materijala. Delovi disertacije kandidata publikovani su u vidu 4 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima, pri čemu je kandidat prvi autor na svim ovim radovima. Na osnovu izloženog, Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju master fizikohemičara Une Bogdanović pod naslovom:

**„Sinteza, karakterizacija i primena nanočestica bakra i zlata i njihovih kompozita sa polianilinom”**

i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da prihvati ocenu komisije, rad prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičkohemijskih nauka i odobri javnu odbranu ove doktorske disertacije.

### **ČLANOVI KOMISIJE:**

---

dr Gordana Ćirić-Marjanović  
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

---

dr Vesna Vodnik  
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča”  
Univerziteta u Beogradu

---

dr Igor Pašti  
docent Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

U Beogradu, 14.3. 2016. godine.