

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Una Bogdanović

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
PRIMENA NANOČESTICA BAKRA I
ZLATA I NJIHOVIH KOMPOZITA SA
POLIANILINOM**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Una Bogdanović

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION OF COPPER AND GOLD
NANOPARTICLES AND THEIR
COMPOSITES WITH POLYANILINE**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2016.

Mentori:

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

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

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za Radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i Tehnološko–metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Najveću zahvalnost i poštovanje dugujem ljudima bez čije stručne pomoći i korisnih saveta ova doktorska disertacija ne bi imala kvalitet.

Hvala dr Vesni Vodnik, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na bezuslovnoj pomoći, bezgraničnom strpljenju i zalaganju u našem zajedničkom radu. Svojim savetima, prenetim znanjem i interesantnim idejama je mnogo doprinela mom stručnom razvoju. Hvala na profesionalnoj i ljudskoj podršci.

Hvala prof. dr Gordani Ćirić–Marjanović, redovnom profesoru i dekanu Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na posvećenosti i nesebičnom zalaganju i angažovanosti, kako u zajedničkom eksperimentalnom radu, tako i prilikom razjašnjenja mnogobrojnih nedoumica. Hvala na svesrdnoj pomoći, uloženom vremenu i trudu.

Hvala dr Igoru Paštiju, docentu Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na značajnoj pomoći i angažovanosti. Njegova stručnost, zainteresovanost i svestranost su dali veliki doprinos mom radu.

Hvala prof. dr Suzani Dimitrijević i dr Vesni Lazić sa Tehnološko–metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na pomoći u oblasti ispitivanja antimikrobne efikasnosti materijala, kao i kolegamicama Ivani Vukoje, istraživaču saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ i Milici Budimir, istraživaču pripravniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na pomoći u eksperimentalnom radu.

Veliko hvala mojim dragim, pre svega prijateljima, a onda i kolegama iz Laboratorije za Radijacionu hemiju i fiziku „Gama“.

Najdublju i neizmernu zahvalnost dugujem svojoj porordici, roditeljima Mirku i Dragani, i svojim prijateljima.

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

Rezime

Istraživanja u oblasti sinteze, karakterizacije i primene nanokompozita na bazi nanočestica metala i provodnih polimera kao što je polianilin (PANI), sa jedinstvenim fizičko-hemijskim svojstvima, veoma su aktuelna. Kombinovanjem karakterističnih svojstava obe komponente (nanočestica metala i PANI), 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.

Modifikacija i korišćenje specifičnih karakteristika nanočestica bakra (Cu) i zlata (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. Nanočestice Cu i Au sintetisane su jednostavnim oksido-redukcionim reakcijama u vodi kao medijumu, dok su nanokompoziti ovih čestica sa PANI, sintetisani novim metodama, primenom reakcije oksidativne hemijske polimerizacije anilina koja se odvija istovremeno kada i formiranje nanočestica Cu ili Au ili se odvija u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica (Au) različitih veličina. Na osnovu istraživanja navedenih sistema, doktorska disertacija je tematski podeljena u četiri celine:

1. Sinteza i karakterizacija nanočestica Cu i ispitivanje njihovog uticaja na razvoj tri jednoćelijska patogeni mikroorganizma: Gram – negativne bakterije *Escherichia coli*, Gram – pozitivne bakterije *Staphylococcus aureus* i gljivice *Candida albicans*;

2. Sinteza i karakterizacija nanokompozita PANI sa česticama Cu i ispitivanje njegove antimikrobne aktivnosti prema prethodno navedenim patogenim mikroorganizmima;

3. Sinteza i karakterizacija nanokompozita PANI sa česticama Au sintetisanim *ex situ* i ispitivanje uticaja ovih nanočestica na svojstva i provodljivost PANI;

4. Sinteza i karakterizacija nanokompozita PANI sa česticama Au sintetisanim *in situ* i ispitivanje njihove elektrokatalitičke aktivnosti prema reakciji redukcije kiseonika.

Prvi deo teze odnosi se na ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava nanočestica Cu ($d = 5$ nm), dobijenih redukcijom soli bakra natrijum borhidridom u vodi i inertnoj atmosferi. Stabilnost koloidnog rastvora Cu u inertnoj atmosferi i na vazduhu, ispitana je u funkciji vremena UV-Vis spektroskopijom. 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.

Nanokompozit na bazi PANI i čestica Cu, dobijen metodom hemijske oksidativne polimerizacije anilina u metanolu u prisustvu jona Cu^{2+} , uz istovremeno formiranje nanočestica Cu i PANI lanaca, prikazan je u drugom delu doktorske disertacije. U okviru ove tematske celine karakterizacijom nanokompozita utvrđena je njegoa simetrična dendrijska struktura koju čine PANI nanovlakna dužine > 100 μm i širine 25 – 45 nm i u njima ravnomerno raspoređene nanočestice Cu sfernog oblika ($d = 6$ nm) i polikristalne strukture. Formiranje PANI lanaca u toku polimerizacije oko nanočestica Cu doprinosi njihovoj sternoj i elektrostatičkoj stabilizaciji, dok prisustvo jona Cu^{2+} u toku oksidacije anilina dovodi do formiranja provodne emeraldin so forme PANI sa uređenim kristalnim domenima PANI lanaca unutar amorfne regije. Kvantitativna i AFM antimikrobna analiza ukazuju na izuzetna antimikrobna svojstva nanokompozita Cu-PANI, kao što je redukcija i sprečavanje rasta sva tri pomenuta mikroba, koja su značajno bolja od aktivnosti samih nanočestica Cu i čistog PANI i to za mnogo manje ispitivane koncentracije kompozita i vremena inkubacije. Sinergijski efekat nanočestica Cu i PANI matrice ima važnu ulogu u postizanju veće antimikrobne efikasnosti nanokompozita Cu-PANI, što ga čini odličnim kandidatom za kontrolu mikroorganizama u otpadnim vodama.

Nanokompoziti na bazi nanočestica Au i PANI, ispitivani u trećoj tematskoj celini, sintetisani su hemijskom oksidativnom polimerizacijom 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). Različitim fizičko-hemijskim metodama je utvrđeno prisustvo nanočestica Au nepromenjenih veličina i uniformno raspoređenih u PANI lancima nanovlakanaste strukture i visokog stepena kristaliničnosti/uređenosti, kao i postojanje fenazinskih segmenata u PANI lancima. U svim

sintetisanim uzorcima dobijen je PANI u svom provodnom obliku pri čemu je uočen porast stepena protonacije PANI lanaca sa povećanjem sadržaja nanočestica Au u kompozitima. Upoređivanjem karakteristika nanokompozita sa svojstvima čistog PANI kao referentnog uzorka, utvrđeno je da nanočestice Au prisutne u toku procesa polimerizacije anilina, 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.

Elektrokatalitički aktivan nanokompozit Au–PANI, deo je četvrte tematske celine ove doktorske disertacije. Sinteza ovog nanokompozita je takođe vršena hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina na granici faza voda/toluen ali u prisustvu jona Au^{3+} , pri čemu se istovremeno odvijala i reakcija redukcije Au^{3+} do nanočestica Au. Variranjem molskih odnosa reaktanata (Au^{3+} i anilin) kontrolisani su produkti reakcije, kao što su nanočestice Au, anilinski oligomeri ili nanokompozit Au–PANI. Ustanovljeno je da je 1:2 optimalni odnos Au^{3+} jona i anilina za sintezu nanokompozita. Ova metoda favorizuje formiranje provodne forme PANI lanaca, granularne morfologije sa dispergovanim nanočesticama Au (28,85 masenih %), većinom štapićastog oblika. Pored odlične električne provodljivosti nanokompozita, koja je četiri puta veća od provodljivosti samog PANI, ustanovljeno je da se prah nanokompozita izolovan iz vodene faze reakcione smeše, može naknadno redispergovati u vodi, što je značajno za različite oblasti primene ovog nanokompozita. Elektrokatalitička aktivnost ovog nanokompozita ispitana prema reakciji redukcije kiseonika, pokazala je da prisustvo PANI u nanokompozitu ubrzava prenos naelektrisanja u reakciji na šta ukazuje njen visok početni potencijal, a takođe utiče i na visoku selektivnost nanokompozita za redukciju molekula kiseonika do vode, na osnovu relativno visokih vrednosti broja elektrona utrošenih po molekulu kiseonika u odnosu na prirodu katalizatora. Dobijeni rezultati ukazuju na odlična elektrokatalitička svojstva sintetisanog nanokompozita Au–PANI, usled povećane osetljivosti površine Au na kiseonik u prisustvu PANI, za koji verujemo da predstavlja dobrog kandidata za dobijanje nove klase neplatinskih katalizatora za reakciju redukcije kiseonika.

Ključne reči: nanočestice, bakar, zlato, provodni polimer, polianilin, nanokompozit, antimikrobna aktivnost, provodljivost, elektrokataliza

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala; Fizička hemija makromolekula

UDK broj:

Synthesis, characterization and application of copper and gold nanoparticles and their composites with polyaniline

Summary

Synthesis, characterization and application of nanocomposites based on metal nanoparticles and conductive polymers such as polyaniline (PANI), with unique physicochemical properties, is currently receiving tremendous attention. By combining the characteristics of these two components (metal nanoparticles and PANI), nanocomposites with improved optical, electrical, thermal and other characteristics with respect to the initial components can be created, with large variety of applications including catalysis, electrocatalysis, sensors of inorganic and organic compounds, as well as applications in microbiology and electronic devices.

Modification and utilization of specific properties of copper (Cu) and gold (Au) nanoparticles, either individually or in the nanocomposites with conductive polymer PANI are the subjects of this PhD thesis. Moreover, potential applications of these systems as antimicrobial and electrocatalytic materials are investigated. Cu and Au nanoparticles were synthesized by simple oxidation–reduction reactions in water as a medium, while the nanocomposites of these particles with PANI were synthesized by novel methods, using chemical oxidative polymerization of aniline simultaneously with the formation of Cu or Au nanoparticles, or in the presence of preformed Au nanoparticles of different sizes.

Topic of this work can be apart into four different units:

1. Synthesis and characterization of Cu nanoparticles and assaying of their impact on the development of three pathogen microorganisms: Gram – negative bacteria *Escherichia coli*, Gram – positive bacteria *Staphylococcus aureus* and fungus *Candida albicans*;

2. Synthesis and characterization of nanocomposite based on PANI and Cu nanoparticles and assaying of its antimicrobial activity against the above–mentioned pathogen microorganisms;

3. Synthesis and characterization of nanocomposites based on PANI and *ex situ* synthesized Au nanoparticles, as well as investigation of their influence on PANI characteristics and conductivity;

4. Synthesis and characterization of nanocomposite based on PANI and *in situ* synthesized Au nanoparticles and assaying its electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction.

The first one refers the physicochemical properties of Cu nanoparticles ($d = 5$ nm) obtained by copper salt reduction with sodium borohydride in water and an inert atmosphere. The stability of Cu colloid was investigated in the air and in inert atmosphere as a function of time, by UV–Vis spectroscopy. Antimicrobial assays (quantitative tests) and AFM analysis were found that Cu nanoparticles over 2 h–exposure time with microbes effectively reduce their number, preventing the growth of new ones and cause significant damages to the cell walls.

In the second part, nanocomposite based on PANI and Cu particles was presented. It was obtained by the chemical oxidative polymerization of aniline in methanol in the presence of Cu^{2+} ions as an oxidant, when polymer and Cu nanoparticles are produced simultaneously. Characterization of this composite revealed dendritic nanostructures of PANI chains, more than a 100 μm in length and diameter of the side branches around 25–45 nm, with evenly distributed polycrystalline and spherical Cu nanoparticles ($d = 6$ nm). The formation of PANI chains during the polymerization around Cu nanoparticles contributes to their steric stabilization and decreases their aggregation potential, while the presence of Cu^{2+} ions in the course of the aniline oxidation leads to the formation of the conductive, emeraldine salt PANI form with crystalline domains within the amorphous region of PANI chains. The results of quantitative and AFM antimicrobial analysis indicated remarkable and very fast antimicrobial activity of nanocomposite, by reduction of all examined strains and prevention of their further growth. These effects are more pronounced for nanocomposite than activity of any component (Cu nanoparticles and pristine PANI) acting alone, at much lower concentration and incubation time. A synergistic activity of Cu nanoparticles and PANI becomes operational, that is, the effectiveness of this action becomes higher when both components act together, making this composite an ideal platform for controlling microbial infections and water disinfection applications.

The third part is dedicated to nanocomposites Au–PANI synthesized by chemical oxidative polymerization of aniline with ammonium peroxydisulfate at the water/toluene

interface in the presence of preformed (*ex situ*) spherical Au nanoparticles of different sizes (17 and 30 nm). The results of different characterization methods indicated the presence of uniformly dispersed Au nanoparticles in the PANI chains with nanofibrillar structure and high crystallinity/ degree of ordering of the polymer chains, as well as the existence of phenazine-type segments in PANI chains. Also, a favourable effect of Au nanoparticles, present at concentration level lower than 2.5 wt %, on the formation of conductive PANI emeraldine salt form was observed. Besides, doping level and protonation degree of PANI increases with the increase of Au nanoparticles content in the nanocomposite which conductivity is two times greater than the conductivity of pure PANI.

Electrocatalytic active nanocomposite Au-PANI is part of the fourth thematic unit of this doctoral thesis. Its synthesis was also carried out by chemical oxidative polymerization of aniline at the immiscible water/toluene interface, but in the presence of Au^{3+} ions as an oxidant, when polymer and Au nanoparticles are produced simultaneously. The formation of Au nanoparticles, aniline oligomers or Au-PANI nanocomposite was controlled to a certain degree by varying the ratio of initial Au^{3+} and aniline concentrations. Under optimal condition ($\text{HAuCl}_4/\text{aniline}$ ratio is 1:2), green dispersion of Au-PANI nanocomposite was produced. This method favors the formation of conductive PANI in composite, with granular morphology and mostly rodlike AuNPs (28,85 wt %) embedded in it. Electrical conductivity of nanocomposite was found to be four-fold higher than that of the polymer itself. In addition, the nanocomposite powder, isolated from the as-prepared aqueous dispersion, can later be easily redispersed in water and further used for various applications. Electrocatalytic performance of Au-PANI nanocomposite evaluated toward the electrochemical oxygen reduction reaction (ORR), revealed that the presence of PANI in the nanocomposite enhances both ORR charge transfer kinetics as indicated by high onset potential of reaction and selectivity for oxygen molecules reduction to water (OH^-) on the basis of relatively high number of electrons consumed per oxygen molecule, bearing in mind the nature of the catalyst. This is possibly due to enhanced Au surface oxophilicity in the presence of PANI, which is indicative of enhanced chemisorption properties. The results indicated excellent electrocatalytic properties of the synthesized Au-PANI

nanocomposite, and it is believed that this nanocomposite presents a promising candidate for a new class of Pt-free catalysts for the oxygen reduction reaction.

Keywords: nanoparticles, copper, gold, conducting polymer, polyaniline, nanocomposite, antimicrobial activity, conductivity, electrocatalysis

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific field: Physical Chemistry of Materials; Physical Chemistry of Macromolecules

UDC number:

Najčešće korišćene skraćenice

Au	Zlato
Cu	Bakar
UV	Ultraljubičasta oblast elektromagnetnog spektra
Vis	Vidljiva oblast elektromagnetnog spektra
IR	Infracrvena oblast elektromagnetnog spektra
SPR	Rezonancija površinskog plazmona
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>C. albicans</i>	<i>Candida albicans</i>
PANI	Polianilin
PANI-ES	Polianilinska emeraldinska so
PANI-EB	Polianilinska emeraldinska baza
B	Benzenoidni prsten
Q	Hinonoidni prsten
SQ	Semihinonoidni prsten

Sadržaj

1. UVODNI DEO	1
1.1 Opšte karakteristike nanočestica metala	3
1.1.1 Koloidne disperzije metala	3
Stabilizacija nanočestica dispergovanih u tečnosti	4
1.1.2 Nanočestice zlata i bakra	6
1.1.3 Optička i elektronska svojstva nanočestica metala	8
1.1.4 Geometrijska struktura nanočestica	18
1.1.5 Metode za sintezu nanočestica metala	19
Mehanizam formiranja nanočestica metala	21
Sinteza nanočestica Cu i Au	23
1.1.6 Primena nanočestica Au i Cu	24
Antimikrobna svojstva nanočestica Cu	26
1.2 Provodni polimer – polianilin	31
1.2.1 Oksido – redukcione i kiselinsko – bazne forme polianilina	32
1.2.2 Dopiranje polianilina	36
1.2.3 Sinteza polianilina	39
Mehanizam hemijske oksidativne polimerizacije anilina	40
1.2.4 Nanostrukture polianilina	42
1.2.5 Kristalografska struktura PANI	44
1.3 Nanokompoziti polianilina i nanočestica metala	47
1.3.1 Sinteza nanokompozita polianilina i nanočestica metala	48
1.3.2 Osnovne karakteristike i primena nanokompozita polianilina i nanočestica metala	51
Primena nanokompozita polianilina i nanočestica metala	53
1.4. Cilj rada	59
2.EKSPERIMENTALNI DEO.....	61
2.1 Priprema uzoraka.....	61
2.1.1 Sinteza nanočestica bakra	62
2.1.2 Sinteza nanočestica zlata	62
2.1.3 Sinteza kompozita polianilina sa nanočesticama Cu	62
2.1.4 Sinteza kompozita polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim <i>ex situ</i>	63
2.1.5 Sinteza kompozita polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim <i>in situ</i>	64
2.1.6 Sinteza čistog polianilina	64
2.2 Uređaji i metode	65

3. REZULTATI I DISKUSIJA.....	69
3.1 Sinteza i karakterizacija nanočestica Cu	70
3.1.1 Sinteza nanočestica Cu.....	70
3.1.2 Morfologija nanočestica Cu	71
3.1.3 Optička svojstva nanočestica Cu	72
3.1.4 Ispitivanje antimikrobne efikasnosti nanočestica Cu	74
3.1.4.1 Kvantitativna antimikrobna analiza	74
3.1.4.2 AFM analiza mikroorganizama u prisustvu nanočestica Cu.....	78
3.2 Kompozit polianilina sa nanočesticama bakra.....	84
3.2.1 Sinteza nanokompozita Cu–PANI	84
3.2.2 Optička i strukturna svojstva nanokompozita Cu–PANI.....	85
3.2.3 Ispitivanje antimikrobne efikasnosti nanokompozita Cu–PANI	94
3.2.3.1 Kvantitativna antimikrobna analiza	94
3.2.3.2 AFM analiza mikroorganizama u prisustvu nanokompozita Cu–PANI.....	97
3.3 Kompozit polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim <i>ex situ</i>	103
3.3.1 Sinteza i karakterizacija nanočestica Au	103
3.3.2 Sinteza nanokompozita Au–PANI.....	106
3.3.3 Optička i strukturna svojstva nanokompozita Au–PANI i čistog PANI	107
3.3.4 Analiza elementarnog sastava nanokompozita Au–PANI	116
3.3.5 Električna provodljivost PANI i nanokompozita Au–PANI.....	117
3.4 Kompozit polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim <i>in situ</i>.....	119
3.4.1 Sinteza nanokompozita Au–PANI i njegove optičke karakteristike.....	119
3.4.2. Morfološka karakterizacija nanokompozita Au–PANI.....	124
3.4.3. Strukturna analiza nanokompozita Au–PANI	127
3.5.4 Električna provodljivost nanokompozita Au–PANI	131
3.5.5 Elektrokatalitička aktivnost nanokompozita Au–PANI.....	132
4. ZAKLJUČAK.....	137
5. LITERATURA.....	142
PRILOG A.....	178

1. UVODNI DEO

U proteklih dvadeset godina, neke od savremenih tema u oblasti nanotehnologija bile su usmerene ka istraživanju nanočestica metala, pronalaženju jednostavnih i čistih metoda za njihovu sintezu i primenu. Izučavanje ovih nanočestica daje nova rešenja za mnoge probleme u oblasti visokih tehnologija (optoelektronski uređaji, nanofotonika, fleksibilna elektronika, memorije), medicine i farmacije (dijagnostika i terapija na nivou pojedinačnih molekula ili molekulskih struktura), zaštite životne sredine (hemijski senzori, katalizatori), građevine (novi građevinski materijali), tekstilne industrije (antimikrobne tkanine), kozmetike, itd. Metalne čestice nanometarskih dimenzija poseduju specifična optička, električna, hemijska i katalitička svojstva koja se razlikuju od odgovarajućih svojstava makroskopskih kristala ili sistema izolovanih atoma, što ih čini interesantnim za proučavanje kao pojedinačnih materijala ili u kombinaciji sa drugim materijalima kao što su polimeri. Kombinovanjem nanočestica metala sa polimerima mogu se dobiti novi funkcionalni materijali – nanokompoziti, koji osim karakteristika nasleđenih od konstituentnih materijala, često ispoljavaju i autentična svojstva koja nastaju usled međusobnog uticaja nanočestica i polimera. Tako se mogu dobiti sistemi poboljšanih optičkih, električnih, termičkih, strukturnih i drugih karakteristika u odnosu na čiste

komponente, čime se proširuje oblast njihove primene. Osim toga, polimeri stabilizuju nanočestice metala i u odnosu na matrice drugog porekla imaju prednost, jer ispoljavaju dugoročnu hemijsku i mehaničku stabilnost i omogućavaju laku manipulaciju i obradu nanokompozita. Poslednjih godina se kao polimerna komponenta za sintezu nanokompozita koristi polianilin (PANI), kao tipični predstavnik provodnih polimera, koji ima niz povoljnih svojstava poput dobre električne provodljivosti, redoks aktivnosti, elektrohromizma, mogućnosti dopiranja–dedopiranja, itd. Takođe, određene funkcionalne grupe PANI kao i njegovog monomera anilina, mogu da imaju ulogu medijatora u sintezi nanočestica metala i da time omoguće lakšu kontrolu rasta, oblika i prostorne organizacije formiranih nanostrukture. Zbog toga se inkorporacijom nanočestica metala velike specifične površine, velike površinske energije i reaktivnosti u PANI matricu, mogu dobiti novi nanokompozitni materijali čije se fizičko–hemijske karakteristike mogu značajno razlikovati od svojstava njegovih činilaca. Upravo iz tih razloga, fizičko–hemijska svojstva i mogućnosti primene ovih sistema treba posebno ispitati.

U ovom poglavlju biće izložene osnovne karakteristike nanočestica metala, PANI i njihovih kompozita, osnovne metode sinteze ovih materijala kao i analiza fizičko–hemijskih svojstva ovih sistema, relevantnih za tumačenje rezultata naših istraživanja predstavljenih u ovoj disertaciji.

1.1 Opšte karakteristike nanočestica metala

Nanočestice predstavljaju strukture koje poseduju jednu ili više dimenzija u opsegu od 1 do 100 nm, bilo da su dispergovane u gasovitoj, tečnoj ili čvrstoj sredini. One čine skup atoma ili molekula (do 10^6) međusobno povezanih hemijskim vezama i predstavljaju prelaz između pojedinačnih atoma/molekula i makroskopskog kristala iste supstancije. Ovaj prelaz je uslovljen postojanjem fizičko–hemijskih svojstava koja se razlikuju od svojstava izolovanih atoma ili molekula sa jedne i makroskopskih kristala sa druge strane. Sa smanjenjem veličine čestica do nano dimenzija, dolazi do povećanja odnosa broja atoma na površini čestice i onih u masi, raste njihova površinska energija i reaktivnost, čime se menjaju njihova optička, termička, mehanička, magnetna, katalitička i strukturna svojstva, koja zavise od veličine, oblika i okruženja čestica.

1.1.1 Koloidne disperzije metala

Kako su u disertaciji korišćene metode sinteze metalnih nanočestica u tečnoj fazi, u daljem tekstu biće predstavljene koloidne disperzije ovih čestica i analizirana njihova stabilnost u rastvoru.

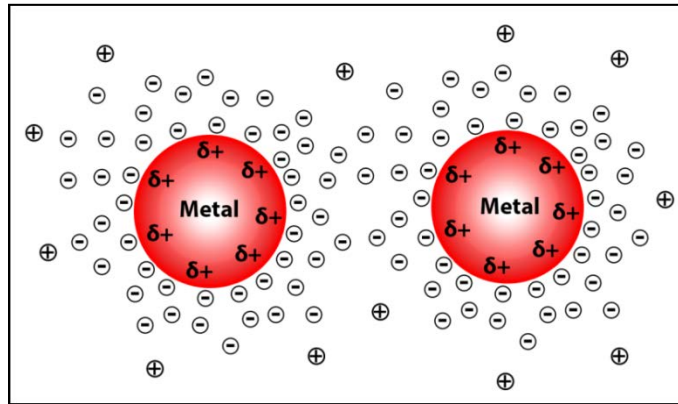
Prema definiciji, koloidi predstavljaju disperzione sisteme u kojima je jedna komponenta – disperzna faza raspršena/dispergovana u drugoj fazi koja je u višku a predstavlja disperziono sredstvo. Disperznu fazu koloida čine čestice veličine 1 – 100 nm, a ukoliko su one metalne, tada se ovakav dvofazni sistem naziva koloidna disperzija metala. Zavisno od afiniteta dispergovanih čestica prema disperzionom sredstvu, koloidi se mogu podeliti na liofilne koloide, u kojima su dispergovane čestice stabilne, ne grupišu se i ne talože, jer se potpuno i spontano rastvaraju u disperzionom sredstvu i liofobne koloide, u kojima su čestice nestabilne, lako se grupišu i talože. Naravno, u sintetskim procedurama, u kontrolisanim uslovima sinteze, teži se ka dobijanju stabilnih i monodisperznih koloidnih sistema u kojima su formirane čestice željenog oblika i veličine. Međutim, karakteristična svojstva ovih sistema mogu se dobiti i kada pomenuti uslovi nisu ispunjeni.

Stabilizacija nanočestica dispergovanih u tečnosti

Koloidne disperzije metalnih nanočestica predstavljaju relativno nestabilne sisteme, usled male veličine i velike površinske energije nanočestica, koje teže aglomeraciji u veće sisteme, lako se talože i ireverzibilne su (lako se vraćaju u svoj jonski oblik). Na taj način se gube neka od najvažnijih, već pomenutih, svojstava nanočestica na kojima je zasnovana njihova primena. Zato je stabilizacija metalnih nanočestica dispergovanih u tečnosti vrlo važan parametar kojim se sprečava njihova aglomeracija i održava fina dispergovanost. Stabilnost se može definisati kao dispergovanost nanočestica postojana u tečnosti u toku dužeg vremenskog perioda – od nekoliko dana pa čak do jedne godine, ili više.

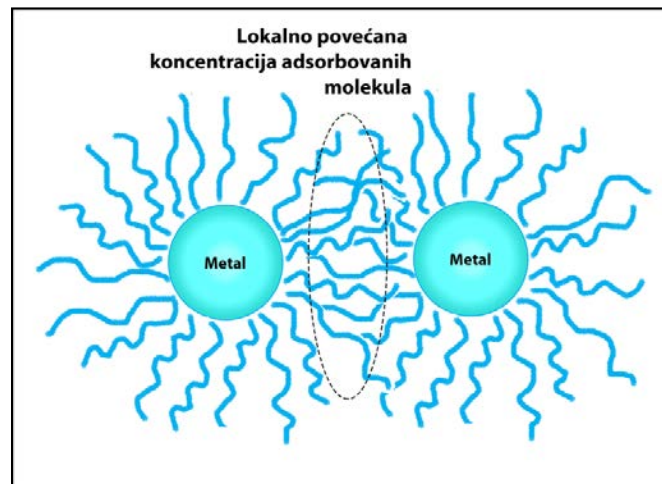
Stabilizacioni mehanizam koloidnih sistema se opisuje *DLVO* teorijom, nazvanom po naučnicima *Derjaguin, Landau, Verwey* i *Overbeek* [1], prema kojoj između čestica deluju odbojne elektrostatičke i privlačne *van der Waals* – ove sile. Naime, *van der Waals* – ove sile su obrnuto proporcionalne šestom stepenu međučestičnog rastojanja, što znači da pri manjim rastojanjima pod dejstvom ovih privlačnih sila, čestice teže ka spajanju u energetski stabilnije sisteme. Upotrebom stabilizacionih agenasa koji bi indukovali odbojne sile među nanočesticama, može se postići elektrostatička stabilizacija anjonima adsorbovanim na površini čestica, sterna stabilizacija makromolekulskim grupama ili elektrosterna stabilizacija kombinovanjem prethodna dva stabilizaciona mehanizma [2]. Pored toga, postoji stabilizacija ligandima i hidrataciona stabilizacija u rastvoru.

Elektrostatička stabilizacija se postiže adsorpcijom različitih jona, kao što su joni halogenida (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), karboksilata ($RCOO^-$) ili poliooksoaniona ($A_xO_y^{z-}$) na površini metalnih nanočestica, pri čemu se oko njih formira dvostruki električni sloj (**Slika 1.1**). Ovaj sloj indukuje pojavu odbojnih *Coulomb* – ovih sila među česticama i ukoliko je površinski potencijal dovoljno velik, sprečava se njihova aglomeracija [3,4].



Slika 1.1 Šematski prikaz elektrostatske stabilizacije metalnih nanočestica.

Adsorpcijom makromolekula (polimera ili njihovih oligomera) na površini nanočestica metala, stvara se zaštitni sloj i postiže sterne stabilizacija čestica [4,5]. Zahvaljujući relativno dugim polimernim i oligomernim lancima u međučestičnom prostoru, kretanje velikih adsorbovanih molekula je otežano. Na ovaj način dolazi do lokalnog povećanja koncentracije adsorbovanih makromolekula usled prodiranja zaštitnih slojeva jednog u drugi (**Slika 1.2**) i sprečava se spajanje nanočestica u aglomerate.



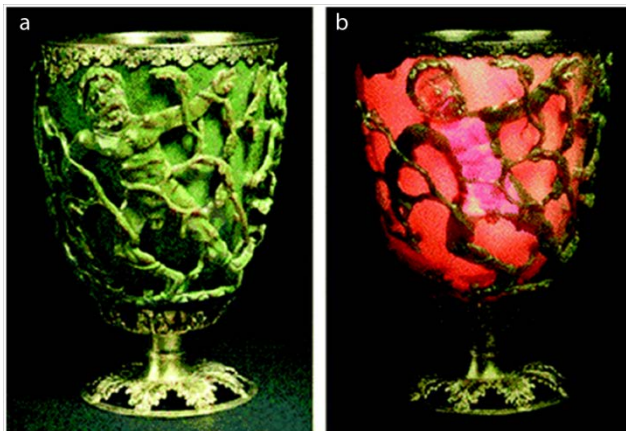
Slika 1.2 Šematski prikaz sterne stabilizacije metalnih nanočestica.

Elektrosterne stabilizacija predstavlja kombinaciju prethodno opisanih stabilizacionih mehanizama. Kao stabilizacioni agensi koriste se jonski surfaktanti sa polarnom glavom, koji obrazuju dvostruki električni sloj na površini čestice, i liofilnim repom/lancem koji omogućava sterne odbijanje među česticama.

1.1.2 Nanočestice zlata i bakra

Nanočestice zlata (Au), srebra (Ag) i bakra (Cu) spadaju među najčešće ispitivane nanočestice, jer predstavljaju idealne modelne sisteme za ispitivanje fizičkih i hemijskih svojstava metalnih čestica nanometarskih dimenzija, usled čega su i najčešće korišćene strukture u različitim oblastima nanotehnologije.

Nanočestice Au korišćene su još od davnih vremena, kada je slučajno došlo do njihove sinteze u antičko doba, u 5. i 4. veku pre nove ere (p.n.e.) i započela njihova upotreba za bojenje stakla i keramike. Najpoznatiji primer je Likurgov goblet (*eng. Lycurgus cup*, **Slika 1.3**) koji, zavisno od načina izlaganja svetlosti, pokazuje različito obojenje. Kada se posmatra u transmisiji, pehar je crvene boje, dok u slučaju refleksije boja pehara postaje zelena. Za pojavu dihroizma odgovorno je prisustvo koloidnog Au (koje se verovatno nalazi u tragovima ili je u premaz dospelo kontaminacijom).



Slika 1.3 Likurgov goblet posmatran u refleksiji a) i transmisiji b).

Do srednjeg veka koloidno Au se koristilo i u medicinske svrhe, za lečenje raznih bolesti poput srčanih i veneričnih problema, dizenterije, epilepsije i tumora, što detaljno opisuje knjiga iz 1618. godine, *F. Antonii* – a [6] doktora medicine. Nešto kasnije (1676. godine), nemački hemičar, *J. Kunckels* [7] je objavio knjigu na temu koloidnog Au, rastvora svetlo–ružičaste boje, koji se koristio u medicinske svrhe. Ovaj naučnik je još pre *Faradey* – a pretpostavio da je za boju rastvora odgovoran oblik nanočestica Au, tada nevidljivih za ljudsko oko. U 17. veku bojenje stakla u rubin crvenu boju, kao rezultat heterokoagulacije nanočestica Au i oksida kalaja (Sn), ponovo postaje popularno. Začetnik

ovakvog načina bojenja je hamburški fizičar *A. Cassius* [8]. Krajem 18. veka koloid Au se koristi i za bojenje svile, da bi tek 1818. godine *J.B. Richter* [9] dao objašnjenje za različita obojenja „Napitaka od zlata”, pri čemu ružičasto–purpurna boja potiče od Au sa najfinijim stepenom raspodele nanočestica, dok žuta boja sadrži agregate ovih čestica. Prvo naučno istraživanje nanočestica metala, tačnije koloidnog zlata, vezuje se za *M. Faradey* – a [10], koji je još 1857. godine ispitivao optička svojstva i efekat obojenja „tamno crvenog rastvora” Au, dobijenog redukcijom rastvora soli hloroaurata (AuCl_4^-) rastvorom fosfora u ugljen disulfidu. 1861. godine je *T. Graham* nazvao ovakve rastvore koloidima [11] po francuskoj reči *colle* = lepak, da bi tek početkom dvadesetog veka (1908. godine), *G. Mie* [12] dao potpuno objašnjenje obojenja koloidnih rastvora metala, rešavajući *J.C. Maxwell* – ove jednačine apsorpcije i rasejanja elektromagnetnih talasa na sfernim česticama metala.

Prema arheološkim podacima upotreba bakra kao oruđa datira još iz perioda 6000. godine p.n.e., te se smatra prvim metalom koji su ljudi koristili. Praistorijski period, od 3200. godine p.n.e. pa sve do 2000./1900. godine p.n.e. je nazvan po ovom metalu – Bakarno doba, kada i započinje ekspanzija upotrebe bakra, prvo kao posuđa, zatim kao dekorativnih predmeta, muzičkih instrumenata, statua i delova vodovodnih sistema, zahvaljujući njegovoj mekoći i lakom oblikovanju. Danas se bakar najčešće koristi u elektrici za pravljenje električnih provodnika, u građevinarstvu kao krovni prekrivač u vidu oluka i kao sastavni deo fasadnih boja, zatim kao fungicid i herbicid u vidu soli $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (plavi kamen). Pored toga, bakar predstavlja esencijalni mikroelement koji je, između ostalog, potreban za stvaranje crvenih krvnih zrnaca. On je sastavni element hemocijanina, disajnog pigmenta mekušaca – rakova i paukova, koji, kao i hemoglobin, ima funkciju prenošenja kiseonika kardiovaskularnim sistemom kroz ceo organizam. Takođe, ima pozitivan uticaj na ćelijsku membranu nervnih ćelija, kao i na slanje nervnih impulsa. Nedostatak bakra se vezuje za malokrvnost, jer nedovoljna količina bakra dovodi do loše apsorpcije gvožđa i smanjenja broja crvenih krvnih zrnaca, kao i za poremećaje u radu srca i nervnog sistema, ali i za smanjenje broja belih krvnih zrnaca, smanjujući otpornost organizma na bolesti. Još u 16. veku alhemičari su koristili bakar u lečenju. Naime, *Paracelsus*, koji je uveo hemiju u medicinu, je u terapijama lečenja koristio hemikalije koje su sadržavale bakar.

Za razliku od nanočestica Au, ne postoje tačno definisani istorijski podaci o slučajnom ili namernom otkriću nanočestica Cu, osim da su se još u 19. veku koloidne disperzije Cu i njegovog oksida inkorporirane u organske matrice koristile kao prevlake u industriji farbe. Sa razvojem nanotehnologije, razvile su se metode za sintezu ovih nanočestica, kao i brojne oblasti u kojima je moguća njihova primena. Veliko interesovanje za nanočesticama Cu u današnje vreme, potiče od činjenice da predstavljaju jeftinu alternativu za nanočestice plemenitih metala (Au, Ag) u oblasti primene termički provodnih materijala i mikro–elektronici, a poseduju i odlična antimikrobna svojstva [13–16].

1.1.3 Optička i elektronska svojstva nanočestica metala

Sposobnost nanočestica metala da apsorbuju elektromagnetno (EM) zračenje u uskom intervalu talasnih dužina u ultraljubičastom (*eng. ultraviolet – UV*), vidljivom (*eng. visible– Vis*) ili infracrvenom (*eng. infrared – IR*) delu spektra, predstavlja veoma važnu karakteristiku ovih materijala. Usled interakcije svetlosti sa nanočesticama metala dolazi do kolektivnih oscilacija elektrona koji se nalaze u njihovom površinskom sloju. Kao posledica ove interakcije, u apsorpcionom spektru koloidnih rastvora metala javljaju se apsorpcione trake *Lorentz* – ovog tipa, koje se nazivaju rezonancije površinskog plazmona (*eng. surface plasmon resonance – SPR*). Položaj, širina i broj apsorpcionih traka direktno zavise od veličine i oblika nanočestica, gustine nosilaca naelektrisanja, međučestičnih interakcija i dielektrične konstante sredine u kojoj se one nalaze [17–22]. Sa smanjenjem veličine čestica do nanometarskih dimenzija dolazi do promene gustine naelektrisanja u česticama, prostorno kretanje elektrona postaje ograničeno i površinski efekti su izraženiji [23]. Kao posledica ove promene, menjaju se elektronska svojstva nanočestica metala, a samim tim i njihova optička svojstva, najizraženija kod nanočestica Au, Ag i Cu koje apsorbuju u vidljivom delu spektra [24–27]. Usled interakcije ovih nanočestica sa EM poljem upadne svetlosti, dolazi do koherentnih oscilacija elektrona iz provodne zone čestica koje apsorbuju i/ili rasejavaju zračenje određene frekvencije – frekvencije plazmonske oscilacije [24–27]. Dubina prodiranja svetlosti u metal može se izraziti sledećom jednačinom [28]:

$$\delta = \frac{\varepsilon_0 c^2}{2\sigma_0 \omega}, \quad (1.1)$$

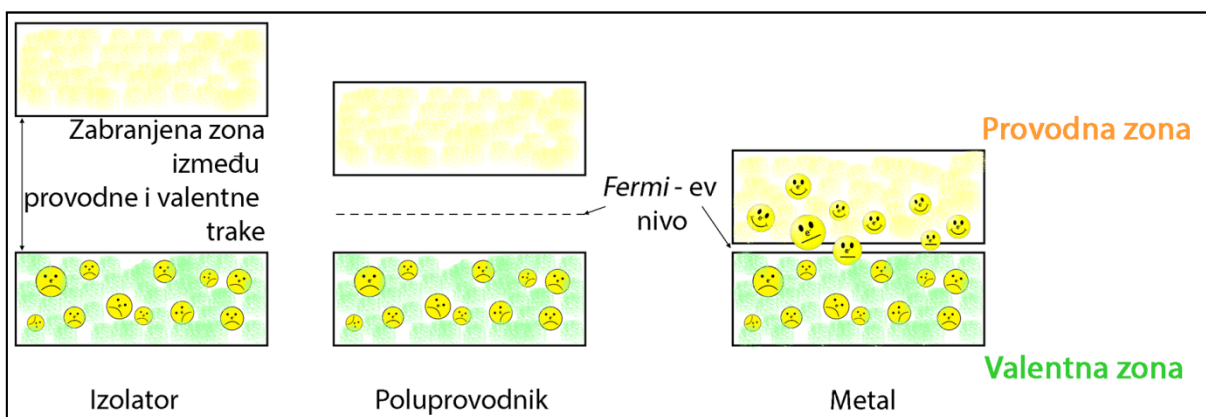
gde ε_0 predstavlja permitivnost vakuuma, c brzinu svetlosti, σ_0 provodljivost metala i ω frekvenciju svetlosti. Na osnovu vrednosti frekvencije UV–Vis svetlosti koja iznosi oko 10^{15} Hz, dobijamo dubinu prodiranja svetlosti u metal od oko 1 nm, tj. nekoliko atomskih slojeva. Dakle, samo elektroni koji se nalaze u površinskom sloju čestice, mogu da se ekscituju pod dejstvom EM zračenja iz UV–Vis oblasti i dovedu do oscilacija površinskog plazmona. Na osnovu ovoga se može zaključiti da gustina ovih elektrona određuje frekvenciju oscilovanja površinskog plazmona nanočestica metala.

Kada frekvencija EM polja uđe u rezonanciju sa koherentnim kretanjem elektrona, u spektru se javlja jaka apsorpcija, okarakterisana kao SPR. Od ovog efekta potiče promena boje koloidnih rastvora metala. Pronalazač prvog ultramikroskopa *Zsigmondy* [29] je, posmatrajući koloidne rastvore, utvrdio da se koloidi sastoje od dispergovanih čestica merljivih veličina. Pokazao je da boja koloidnog Au u transmisiji može biti crvena, plava, ljubičasta ili braon–žuta, u zavisnosti od toga da li je polarizovana svetlost normalna ili paralelna u odnosu na kristalografske ravni čestica [30]. Prema *Zsigmondy* – u, Au često kristališe u obliku lista sa šest stranica. Kada je polarizovana svetlost paralelna kraćem prečniku čestica, tada je transmitovana svetlost crvena, a reflektovana zelena. U slučaju da je polarizovana svetlost paralelna većoj površini čestice, transmitovana svetlost je plava a reflektovana žuta.

Rezonancija površinskog plazmona je najintenzivnija za plemenite metale (Au, Ag) i Cu, dok većina prelaznih metala pokazuje široke ili veoma slabe apsorpcione trake, najčešće u UV oblasti [31]. SPR kod ovih metala se javlja u vidljivoj oblasti spektra (≈ 360 – 800 nm) usled d – d elektronskih prelaza [32], sa maksimumom apsorpcije na tačno definisanom položaju koji je posledica ponašanja provodnih elektrona. Ponašanje provodnih elektrona metala se objašnjava *Drude–Lorentz* – ovim modelom elektronskog gasa, odnosno modelom metalnog stanja, gde se provodni elektroni posmatraju nezavisno od trodimenzione periodične rešetke metalnih jona i kreću se slobodno kao elektronski oblak unutar rešetke jona, koja predstavlja centar rasejanja [24,33]. Pod dejstvom

električnog polja upadne svetlosti, prestaje haotično kretanje elektrona, dolazi do dipolarnih oscilacija svih elektrona u istoj fazi i pojave SPR u apsorpcionom spektru ovih nanočestica.

Savremena teorija, pored *Drude–Lorentz* – ovog modela elektronskog gasa, koristi model valentnih i provodnih traka za prikaz ponašanja elektrona (**Slika 1.4**). Umesto diskretnih vrednosti energija, elektronima postaju dostupne trake/zone, valentna kao najviša popunjena zona (eng. *highest occupied molecular orbital – HOMO*) i provodna kao najniža nepopunjena zona (eng. *lowest unoccupied molecular orbital – LUMO*). Elektroni koji se nađu u provodnoj zoni učestvuju u provodljivosti nekog materijala. Što je veća energetska razlika između valentne i provodne zone, manja je verovatnoća da će se elektroni naći u provodnoj zoni, što je slučaj kod izolatora odnosno poluprovodnika. S druge strane, kod metala se valentna i provodna traka preklapaju i između njih ne postoji energetska barijera. Tada se elektroni, kao delokalizovani, konstantno nalaze između ove dve zone, čineći metale odličnim provodnicima.



Slika 1.4 Model valentnih i provodnih traka za prikaz ponašanja elektrona.

Električna svojstva metala takođe, određuje i položaj *Fermi – evog* nivoa koji, prema modelu traka, predstavlja najviši dostupni energetska nivo elektrona na apsolutnoj nuli ili najvišu popunjenu molekulska orbitalu u valentnoj traci. Kod metala, *Fermi* nivo predstavlja poslednji popunjen nivo u valentnoj zoni. Na apsolutnoj nuli svi energetska nivoi koji se nalaze ispod *Fermi – evog* nivoa su popunjeni elektronima, dok su oni koji se nalaze iznad njega slobodni. Verovatnoća nalaženja elektrona na nekom od energetskih nivoa, opisana je *Fermi – Dirac* – ovom funkcijom raspodele, $f(E)$,

$$f(E) = -1/[1 + \exp(E - E_F)/kT] \quad (1.2)$$

gde E_F predstavlja energiju *Fermi* – evog nivoa, k *Boltzmann* – ovu konstantu i T temperaturu izraženu u Kelvinima [34]. *Fermi* – *Dirac* – ova funkcija raspodele važi u sledećim slučajevima:

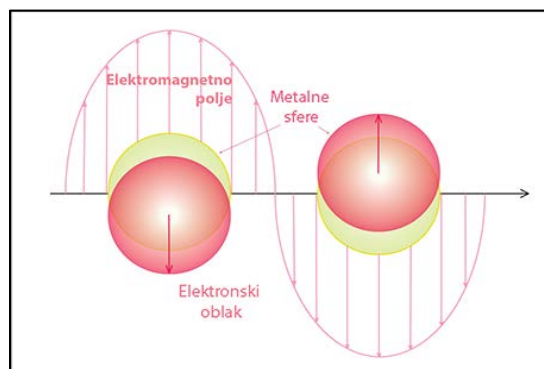
a) na temperaturi apsolutne nule ($T = 0$) verovatnoća nalaženja elektrona na energetskim nivoima od najnižeg (E_0) do *Fermi* – evog (E_F) iznosi 1 ($f(E) = 1$), dok su svi nivoi viši od *Fermi* – evog, odnosno najvišeg popunjenog nivoa, prazni ($f(E) = 0$). Za sve popunjene energetske nivoe važi *Pauli* – ev princip isključenja (dva identična fermiona (čestice s polucelobrojnim spinom) ne mogu istovremeno zauzimati isto kvantno stanje) i

b) na temperaturama višim od apsolutne nule ($T > 0$) verovatnoća nalaženja elektrona na *Fermi* – evom nivou iznosi 1/2 ($f(E) = 1/2$). Sa povišenjem temperature elektroni u elektronskom gasu mogu preći sa nižih energetskih nivoa (nivoa ispod *Fermi* – evog) na više, prazne energetske nivoe (nivoe iznad *Fermi* – evog), usled čega se verovatnoća nalaženja elektrona na nivoima ispod *Fermi* – evog smanjuje, dok se za elektronske nivoe iznad *Fermi* – evog povećava. Sa povišenjem temperature verovatnoća da se elektroni nalaze na energetskim nivoima iznad *Fermi* – evog raste, sve dok elektronski gas ne dobije svojstva klasičnog gasa, tj. dok se *Fermi* – *Dirac* – ova raspodela ne izjednači sa *Boltzmann* – ovom krivom raspodele.

Sa hemijske tačke gledišta energija *Fermi* – evog nivoa se izjednačava sa elektrohemijским potencijalom elektrona čvrste supstancije. Kada se metal dovede u kontakt sa elektrolitom u kom je prisutan neki redoks par, transferom elektrona se hemijski potencijali ovih materijala izjednačavaju, uspostavlja se ravnoteža, pa kažemo da energija *Fermi* – evog nivoa odgovara redoks potencijalu rastvora ($E_{redoks} = E_F$) [35].

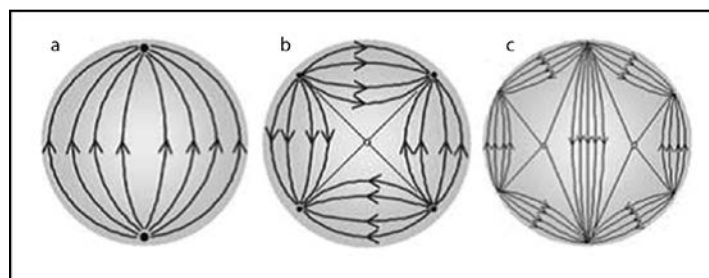
Kombinovanjem *Drude* – ovog modela slobodnih elektrona sa linearnim optičkim svojstvima malih sfernih čestica, *Mie* je 1908. godine [12], objasnio optičke karakteristike metalnih čestica u zavisnosti od njihove veličine i okruženja u kome se nalaze. Rešavajući *Maxwell* – ove jednačine apsorpcije i rasejanja elektromagnetnih talasa sa sfernih čestica, *Mie* je dao fizičko objašnjenje porekla jake apsorpcije svetlosti metalnih nanočestica. Pod

dejstvom spoljašnjeg EM polja, *Coulomb* – ova interakcija između elektrona i jezgra uzrokuje oscilovanje elektronskog oblaka oko ravnotežnog položaja, odnosno promenu položaja centra elektronskog oblaka slobodnih elektrona u odnosu na položaj centra atoma, što je ilustrovano na **Slici 1.5**.



Slika 1.5 Šematski prikaz plazmotskih oscilacija sfere i razdvajanje elektronskog oblaka od nukleusa pod dejstvom elektromagnetnog polja.

Promene položaja elektronskog oblaka, u najjednostavnijem slučaju, su dipolne oscilacije elektrona u istoj fazi i važe za metalne čestice sfernog oblika i prečnika manjeg od talasne dužine upadne svetlosti. Pored dipolnih oscilacija mogu se javiti i viši modovi plazmotskih ekscitacija (kvadrupolni mod – pola elektronskog oblaka se kreće paralelno sa primenjenim poljem a pola normalno na spoljašnje polje, multipolni) (**Slika 1.6**).



Slika 1.6 Šema električnog polja unutar čestice usled a) dipolne, b) kvadrupolne i c) multipolne rezonancije [36]. “Copyright©2005, John Wiley and Sons, D.D. Evanoff Jr., et al., Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays, ChemPhysChem”.

Mie – va teorija daje elektrodinamički proračun multipolnih oscilacija za ekstinkcione koeficijente sfernih metalnih čestica koje međusobno ne interaguju, u funkciji njihovog radijusa. Za nanočestice čiji je prečnik veći od 20 nm, apsorpcioni spektar se sastoji od moda apsorpcije i moda rasejanja. Doprinos svakog od ovih modova zavisi od veličine čestice. Kod ovih nanočestica dipolna aproksimacija se ne može primeniti jer sa povećanjem dimenzija čestica, svetlost ih ne polarizuje homogeno i povratni efekat dovodi do ekscitacije modova višeg reda koji zatim postaju dominantni. U tom slučaju dolazi do širenja apsorpcione trake i pomeranja njenog maksimuma ka crvenom delu spektra [24–27,36]. Za metalne nanočestice sfernog oblika, prečnika manjeg od 20 nm (manjeg od talasne dužine upadnog EM zračenja), nasumično raspoređenih u izotropnoj sredini dielektrične konstante ε_m , koja ne apsorbuje, samo dipolne oscilacije imaju doprinos u *Mie* jednačini za ekstinkcioni koeficijent C_{ext} [37]:

$$C_{ext}(\omega) = \frac{12\pi r^3 \varepsilon_m^{3/2} \omega}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2} \quad (1.3)$$

gde c i $\omega = 2\pi c/\lambda$ predstavljaju brzinu svetlosti u vakuumu i njenu frekvenciju, ε_1 i ε_2 realni i imaginarni deo *Drude*– ove jednačine za dielektričnu funkciju metala $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = m^2 \quad (1.4)$$

u zavisnosti od kompleksnog indeksa refrakcije sredine $m = n + ik$, gde je n indeks refrakcije (realni deo) a k apsorpcioni koeficijent (imaginarni deo). Ovom jednačinom je uvedena zavisnost apsorpcije sfernih nanočestica od indeksa refrakcije sredine u kojoj se čestice nalaze. U UV i Vis oblasti spektra, sa porastom talasne dužine, rastu konstante n i k . Kako kompleksna dielektrična funkcija metala zavisi od frekvencije EM zračenja (ω), kada se njen imaginarni deo, ε_2 , ne menja značajno sa frekvencijom ω , zadovoljen je rezonantni uslov $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ [38]. Poreklo intenzivnog obojenja koloida se nalazi u imeniocu jednačine 1.3 (C_{ext}) i predviđa pojavu apsorpcionog maksimuma kada je zadovoljen rezonantni uslov. Tada se talasna dužina maksimuma apsorpcije sfernih nanočestica može predstaviti jednačinom [39]:

$$\lambda_{max}^2 = \pi c^2 m_e \frac{\epsilon_0 + 2n_0^2}{N_e e^2} \quad (1.5)$$

gde N_e predstavlja gustinu provodnih elektrona, ϵ_0 dielektričnu konstantu metala, n_0 indeks refrakcije sredine, a m_e i e efektivnu masu i naelektrisanje elektrona. Na ovaj način je određen položaj maksimuma plazmonske apsorpcije sfernih čestica u zavisnosti od gustine elektrona u česticama metala i sredine u kojoj se one nalaze. Ova zavisnost se skoro linearno menja sa promenom sredine [40,41] i gustine slobodnih elektrona u česticama metala [42], što utiče i na promenu položaja apsorpcionih maksimuma. Naime, ukoliko se poveća gustina slobodnih elektrona u metalnim nanočesticama (koja ujedno određuje i položaj *Fermi* – evog nivoa u česticama), dolazi do sužavanja, porasta i pomeranja apsorpcionog maksimuma ka plavom delu spektra, dok smanjenje elektronske gustine ima obrnuti efekat [42].

Zavisnost ekstinkcionog koeficijenta od gustine naelektrisanja je kompleksna i složena funkcija (jednačina 1.3), pa se za analizu apsorpcionih spektara sfernih metalnih čestica najčešće koristi zavisnost poluširine apsorpcione trake, $\Delta\lambda$, od gustine slobodnih elektrona:

$$\Delta\lambda = cm_e v_f \frac{\epsilon_0 + 2n_0^2}{N_e e^2 l} \quad (1.6)$$

gde v_f predstavlja brzinu elektrona na *Fermi* – evom nivou, a l put koji elektroni pređu između dva sudara – srednji slobodni put elektrona.

Kada je veličina čestice manja od srednjeg slobodnog puta elektrona (≈ 52 nm za Ag, 42 nm za Cu i 41 nm za Au; [43]), kretanje elektrona u česticama je ograničeno, pa sudari elektrona iz provodne zone sa površinom čestice postaju značajni. Usled efekta rasejanja na provodnim elektronima, korekcija *Drude* – ove kompleksne dielektrične funkcije (jednačina 1.4) u zavisnosti od veličine čestice, predstavljena je jednačinom [33]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_0} \quad (1.7)$$

u funkciji plazmonske frekvencije čestica $\omega_p^2 = Ne^2/m_e \epsilon_0$ i efektivnog koeficijenta prigušenja plazmonske oscilacije (Γ_0) – učestanosti sudara, pri čemu je $\epsilon_\infty = 1 + \text{Re } \chi^{ib}$ dielektrična konstanta koja sadrži udeo vakuuma i elektronskih međuzonskih prelaza (χ^{ib}) [44,45]. U aproksimaciji slobodnih elektrona učestanost sudara iznosi $\Gamma_0 = v_f/l$ a predstavlja broj sudara elektrona sa fononima, elektronima ili defektima kristalne rešetke u jedinici vremena [24]. Sudari elektrona sa granicama kristala takođe doprinose vrednosti Γ_0 za nanočestice poluprečnika r , čije su dimenzije manje od srednjeg slobodnog puta elektrona, dok su u slučaju makroskopskih kristala zanemarljivi. Učestanost sudara nanokristala (Γ) tada je data kao $\Gamma = \Gamma_0 + A v_f/r$, gde A predstavlja konstantu koja uključuje proces rasejanja elektrona. Povećanje učestanosti sudara kod metala nanometarskih dimenzija dovodi do promena u njihovoj električnoj i termalnoj provodljivosti. Takođe, sa smanjenjem veličine čestice ograničava se kretanje elektrona čime se povećava parametar Γ_0 , pa dolazi do smanjenja intenziteta i širenja apsorpcione trake [44].

U okolini rezonantne učestanosti frekventna zavisnost poprečnog preseka ekstinkcije C_{ext} (jednačina 1.3) može se aproksimirati Lorentz – ovom funkcijom:

$$C_{ext}(\omega) = C_{ext}^0 \frac{\Gamma/2}{(\omega - \omega_c)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1.8)$$

pri čemu širina na polovini visine lorencijana odgovara učestanosti sudara elektrona u metalu, a predstavlja se jednačinom Lorencijana $\Lambda(\lambda)$:

$$\Lambda(\lambda) = \frac{A}{\pi} \frac{\Delta\lambda/2}{(\lambda - \lambda_{\max})^2 + (\Delta\lambda/2)^2} \quad (1.9)$$

gde je A konstanta i $\lambda = 200\text{--}800$ nm.

Eksperimentalno određena širina rezonantnog maksimuma kod metalnih nanočestica često je veća od vrednosti kolizione učestanosti Γ , verovatno usled uticaja naelektrisanja iz sredine u neposrednom okruženju metalnih nanočestica [44].

U slučaju da je na površini metalnih nanočestica adsorbovan tanak dielektrični sloj, na primer molekuli surfaktanta, plazmonski pik čestica se pomera ka većim talasnim

dužinama, pa se prilikom određivanja aproksimativne talasne dužine površinskog plazmona mora uzeti u obzir zapreminski udeo sloja g i dielektrična konstanta omotača – sloja ε_s [40]:

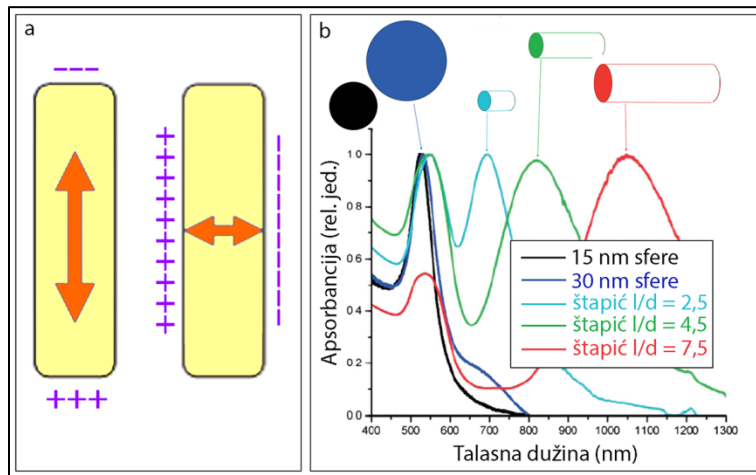
$$\lambda_c^s = \frac{hc}{\omega_p} \sqrt{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m + \frac{2}{3}g(\varepsilon_s - \varepsilon_m)} \quad (1.10)$$

Kada se vrednost g ograniči na interval $0 \leq g < 1$, maksimalni pomeraj plazmanskog pika u apsorpcionom spektru je određen razlikom između dielektričnih konstanti $\varepsilon_s - \varepsilon_m$. Od debljine dielektričnog sloja zavisi pomeraj plazmanskog pika ka većim talasnim dužinama. Na primer, pomeraj od 10 nm odgovara dielektričnom sloju debljine 1–1,4 nm i refrakcionog indeksa 1,5.

Na osnovu prethodno navedenog, vidi se da uz određene aproksimacije *Mie* – eva teorija u kombinaciji sa *Drude* – ovim modelom slobodnih elektrona daje objašnjenje za zavisnost dielektrične funkcije $\varepsilon(\omega, r)$ od frekvencije i veličine sfernih čestica a omogućava i izračunavanje položaja apsorpcionog maksimuma. Međutim, *Mie* – eva teorija je primenljiva samo na sisteme sfernih čestica koje se nalaze u rastvoru ili čvrstim matricama i pod pretpostavkom da je njihova koncentracija dovoljno mala da ne dolazi do međučestične interakcije. U čvrstim kompozitima čestice se mogu naći na rastojanjima za koja se njihove međusobne interakcije ne mogu zanemariti. Međučestična interakcija pomera plazmonsku rezonanciju ka manjim energijama uz čestu pojavu drugog apsorpcionog pika na većim talasnim dužinama [24,46–48]. Uticaj međučestične interakcije na optička svojstva čvrstih kompozita se objašnjava *Maxwell – Garnett* – ovom teorijom [49], prema kojoj se kompozit posmatra kao homogeni materijal u okviru kog su nanočestice izolovane jedna od druge dielektričnim slojem.

Pored veličine nanočestica, elektronske gustine i sredine u kojoj se one nalaze, na izgled apsorpcionog spektra, položaj i broj apsorpcionih pikova, utiče i geometrija nanočestica [50]. Promena oblika nanočestice, od sfernog preko cilindričnog do štapićastog, odnosno, povećanje dimenzije čestice duž jedne od osa, vodi pojavi dva apsorpciona maksimuma u spektru, usled oscilacija elektrona duž dve ose, longitudinalne i transverzalne (**Slika 1.7a**) [25,26]. Naime, karakteristična veličina kod ovih nanočestica predstavlja odnos dužina longitudinalne i transverzalne ose čestice i ukoliko ona raste

povećava se energetska razlika između rezonantnih frekvencija dva apsorpciona pika (longitudinalni i transverzalni plazmon). Visokoenergetski, transverzalni pik potiče od elektrona koji osciluju u pravcu normalnom na glavnu osu čestice, i na apsorpcionom spektru se nalazi na istoj poziciji/talasnoj dužini kao i kod sfernih nanočestica istih dimenzija. Usled oscilacija elektrona duž glavne ose čestice formira se niskoenergetski, longitudinalni apsorpcioni pik koji se, sa porastom odnosa dužina/širina, pomera ka većim talasnim dužinama (**Slika 1.7b**).

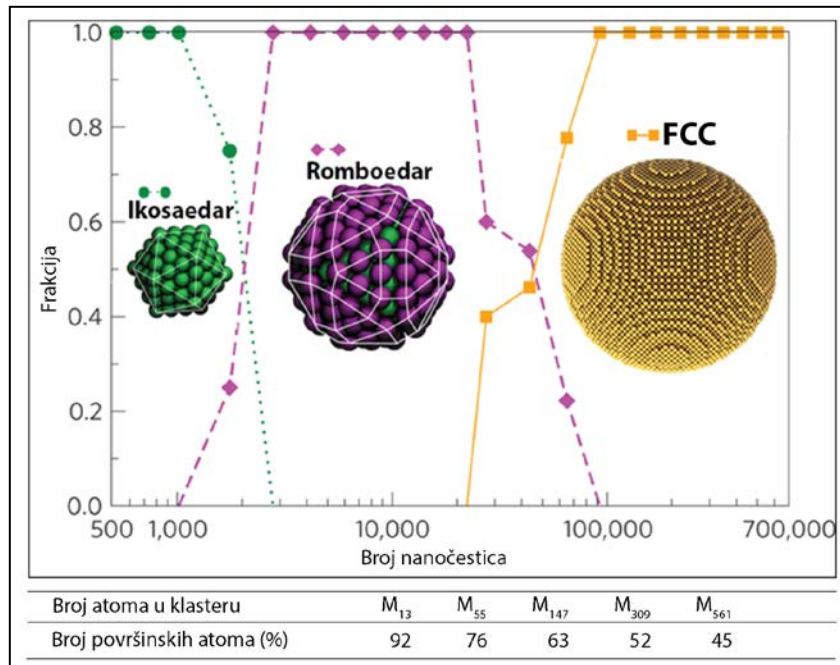


Slika 1.7a) Ilustracija akumulacije naelektrisanja na nanoštapićima usled interakcije sa EM poljem. **b)** Apsorpcioni spektri nanočestica Au sfernog oblika i različitih veličina, kao i štapićastih nanočestica za različite odnose dimenzija longitudinalne (l) i transverzalne (d) ose ($l/d = 2,5 - 7,5$) [51]. “Copyright© 2008, Royal Society of Chemistry, G. Walters et al., *The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications, Journal of Materials Chemistry*”.

Sa smanjenjem simetrije nanočestica (nanočestice u obliku diskova, trostranih prizmi, elipsi, itd.), broj apsorpcionih pikova uglavnom raste. Na primer, u slučaju nanočestica u obliku diskova i trouglastih prizmi, apsorpcioni spektar će sadržati tri pika koja odgovaraju dipolnoj rezonanciji u ravni i kvadropolnoj rezonanciji u ravni i van nje [52].

1.1.4 Geometrijska struktura nanočestica

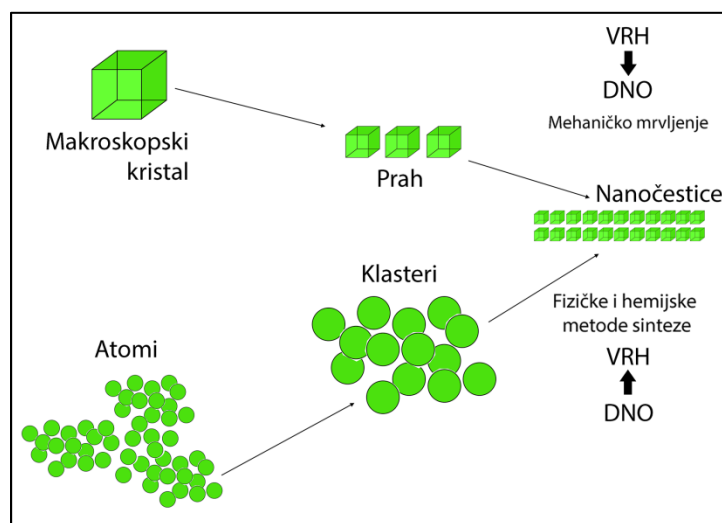
Nanočestice predstavljaju energetski relativno nestabilne sisteme koje, usled velike površinske energije, teže minimalizaciji energije, odnosno zauzimanju energetski najpovoljnije geometrijske strukture – sfere. Najjednostavniji model koji se koristi za određivanje veličine nanočestica je model kapi tečnosti, gde se zanemaruje struktura čestice i ona aproksimativno predstavlja sferu poluprečnika $R = N^{1/3}r_s$, gde je N broj atoma u čestici, a r_s poluprečnik najmanje primitivne ćelije. Metalne nanočestice najčešće poseduju istu kristalografsku strukturu kao kristalna rešetka njihovog makroskopskog kristala. Na primer, atomi Au i Cu organizuju se u kubne površinski centrirane kristalne rešetke, *fcc* (eng. *face centered cubic*), prostorne grupe simetrije *Fm3m*, odnosno, gusto pakovanu strukturu koja maksimizuje broj najbližih suseda i energiju međuatomske veze. Međutim, kao što se vidi iz prethodne jednačine, geometrijska struktura nanočestica zavisi od broja atoma u čestici i ta zavisnost je mnogo veća za nanočestice dimenzije reda veličine nekoliko nanometara u odnosu na veće nanočestice, pa se za manje nanočestice Au i Cu pojavljuju odstupanja od *fcc* kristalne strukture, kako bi obrazovale geometrijsku strukturu minimalne energije. Tako na primer, nanočestice Au i Cu sa 55 atoma formiraju savršenu ikosaedarsku strukturu (**Slika 1.8**). Pored toga, udeo površinskih atoma se značajno smanjuje sa povećanjem veličine čestice, odnosno broja atoma u čestici (**Tabela na Slici 1.8**). Na primer, kod nanočestica Au veličine 5,5 nm, udeo površinskih atoma iznosi oko 28,3 %, dok je kod nanočestice veličine 2 nm ovaj procenat 62,6 % [53]. Takođe treba istaći da površinski atomi imaju veću energiju od onih u unutrašnjosti, što utiče na veću reaktivnost nanočestica manjih dimenzija.



Slika 1.8 Struktura klastera kao funkcija veličine/broja nanočestica. Adaptacija slike iz reference [54]. “Copyright© 2014, Nature Publishing Group, B. de Nijs, et al., Entropy-driven formation of large icosahedral colloidal clusters by spherical confinement, *Nature Materials*”.

1.1.5 Metode za sintezu nanočestica metala

Zajedno sa istraživanjem nanočestica metala razvijen je veliki broj hemijskih i fizičkih metoda za njihovu sintezu. Izbor metode zavisi od materijala, potrebnih fizičkih i hemijskih karakteristika nanočestica (površinska modifikacija i naelektrisanje), kao i od njihove veličine i oblika. Često se sinteza nanočestica može prikazati pomoću dva sistema, jednog koji se koristi u inženjerstvu i naziva se *vrh* → *dno* sistem zasnovan na principu smanjenja veličine makroskopskog kristala do mikronskih ili nanometarskih dimenzija i drugog, za nas važnijeg, obrnutog (od manjeg ka većem), *dno* → *vrh* sistema koji podrazumeva metode poput hemijske ili elektrohemijske redukcije soli metalnih prekursora do metalnih nanočestica i predstavlja agregaciju atoma metala do čestica nanometarskih veličina uz kontrolisanje uslova sinteze (**Slika 1.9**).



Slika 1.9 Šematski prikaz vrh → dno i dno → vrh pristupa formiranju nanočestica.

Najviše korišćena metoda za sintezu koloida prelaznih metala je hemijska redukcija soli metala kao prekursora [10,55–60] ili organskih liganada u organometalnim prekursorima [55,61]. Najčešće se ove sinteze odvijaju u vodenoj sredini kao rastvaraču uz korišćenje velikog broja različitih redukcionih agenasa (borhidrida, natrijum citrata, hidrazin hidrata, itd) [56–60]. Izbor redukcionog sredstva, odnosno njegova jačina, će uticati na veličinu i oblik metalnih čestica, njihovu kristaliničnost kao i na brzinu formiranja nanočestica [62]. Sinteze u vodi su jednostavnije, kao i ispitivanje njihovih mehanizama [10,63–66], za razliku od onih koje se odvijaju u nevodnim, najčešće organskim sistemima u kojima rastvarač može da ima ulogu i redukcionog sredstva [67–70]. U ovim drugim sistemima rastvorljivost metalnih soli je manja, a disocijacija metalnih jona slabija, pa je i prenos naelektrisanja ograničen. Polarnost rastvarača je veoma značajan parametar, jer u manje polarnim rastvaračima elektrostatička stabilizacija sistema je slabija, manja je dielektrična konstanta pa dolazi do agregacije čestica. Sa povećanjem polarnosti rastvarača raste i rastvorljivost metalnih jona, njihova disocijacija je jača, pa je i mogućnost sinteze nanočestica metala veća. Primarni alkoholi, poput metanola i etanola, su pogodni kao sredina za sintezu nanočestica metala, ne samo kao rastvarači već i kao redukciona sredstva, dok polioli (etilen glikol i dietilen glikol) imaju trostruku ulogu (rastvarač, redukciono sredstvo i stabilizator) prilikom sinteze nanočestica Cu i Ni [71–76].

Pored hemijske metode, za sintezu nanočestica prelaznih metala koriste se i druge metode kao što su elektrohemijska redukcija [77], tehnika površinske redukcije [78,79], termalna [80] i fotohemijska sinteza [81], dekompozicija prekursora metalnih kompleksa i sonohemijska sinteza [82], laserska ablacija [83], radijaciono hemijska metoda [84,85] i druge.

Mehanizam formiranja nanočestica metala

Proces formiranja nanočestica metala u rastvoru, predstavlja oksido–redukcionu reakciju u kojoj dolazi do prelaska elektrona sa redukcionog agensa, *Red*, na katjone metala, Me^{n+} , i može se prikazati hemijskom jednačinom [86]:



Da bi se odigrala reakcija redukcije metalnih jona do čestica metala, mora biti zadovoljen energetski uslov $\Delta E > 0$, odnosno da elektrodni potencijal redukcionog agensa ima negativniju vrednost (0,3–0,4 V) od elektrodnog potencijala metalnih jona. Ukoliko elektrodni potencijali reaktanata imaju bliske vrednosti odnosno elektrodni potencijal metalnih jona je veći od potencijala redukcionog agensa, reakcija će biti spora ili se uopšte neće odvijati. Metali poput Au, Pt, Pd i Ag imaju visok elektrodni potencijal, pa će lako interagovati sa redukcionim agensima manjeg elektrodnog potencijala [63,87], dok metali nižih potencijala (Cu) zahtevaju jaka redukciona sredstva [59] kao i podešavanje drugih parametara reakcije, poput pritiska i temperature [88,89]. Sa povećanjem energije reakcije, ΔE , konačna veličina čestice se smanjuje, međutim, veliko ΔE nije dovoljan uslov za sintezu malih, monodisperznih čestica. Parametri poput jačine redukcionog sredstva, naelektrisanja čestica ili prisustvo surfaktanata imaju važnu ulogu u krajnjim karakteristikama koloida.

Nakon redukcije katjona metala, obrazuju se atomi kao nerastvorne vrste koje se međusobno spajaju do klastera – embriona. Proces formiranja embriona se može prikazati kao:



Metalni klasteri koji imaju tzv. magični broj atoma su energetske stabilniji (magični broj predstavlja broj atoma koji obrazuju stabilne nanočestične strukture), dok će embrioni srednjih veličina disosovati ili nastaviti svoj rast do nekog stadijuma [90]. U određenom momentu embrioni dostižu kritičnu veličinu i izdvajaju se iz rastvora kao čvrste čestice – nukleusi:



Broj i veličina formiranih nukleusa zavise od parametara reakcije: koncentracije rastvorene supstancije, redoks potencijala reakcije, temperature, prirode i koncentracije korišćenih surfaktanata, viskoznosti rastvarača i površinskog napona.

Poslednji stupanj u formiranju nanočestica, predstavlja proces nukleacije i rast obrazovanih nukleusa do krajnjih dimenzija koji se postiže vezivanjem neutralnih atoma na nukleuse, odnosno njihovim slepljivanjem u veće agregate. Mehanizam rasta čestica koji podrazumeva vezivanje neutralnih atoma na nukleuse, favorizuje formiranje gotovo idealnih kristalnih struktura, za razliku od procesa agregacije pri kome se formiraju veći aglomerati sferne i polikristalne strukture. Međutim, proces rasta čestica do konačnih dimenzija obuhvata oba pomenuta mehanizma, u većoj ili manjoj meri.

Krajnja veličina čestica zavisi od supersaturacije, odnosno frakcije rastvorene vrste u odnosu na ukupnu količinu metala koja učestvuje u nukleaciji i od obima agregacije. Velika supersaturacija će obrazovati veliki broj nukleusa koji interaguju sa metalnim vrstama u sistemu. Ukoliko je agregacija blokirana, rast nukleusa je postignut samo od preostalih metalnih vrsta. Velika supersaturacija se može postići upotrebom jakog redukcionog sredstva, poput natrijum borhidrida [91].

Kao što je već pomenuto, usled velike površinske energije čestica nanometarskih dimenzija, nestabilnost ovih sistema je povećana i čestice će pod dejstvom *van der Waals* – ovih sila, kada je međučestično rastojanje relativno malo, težiti da spajanjem pređu u stabilnije stanje. Kako bi se sprečilo njihovo srastanje/slepljivanje u veće agregate, proces rasta čestica se može zaustaviti u ranijim fazama njihovog formiranja elektrostatičkim, sternim, elektrosternim ili hidratacionim stabilizacionim mehanizmima (Poglavlje 1.1.1).

Sinteza nanočestica Cu i Au

Metoda koja se najčešće koristi za sintezu nanočestica Au i Cu je hemijska redukcija soli ovih metala u rastvoru, odgovarajućim redukcionim sredstvima poput natrijum borhidrida [58,59], natrijum citrata [92], hidrazin hidrata [93] i etilen glikola [94].

Redukcija soli Au do nanočestica u vodenom rastvoru se smatra najstarijom metodom za sintezu nanočestica, počevši od već pomenute sinteze *Faradey* – a [10], preko *Turkevich* – a [63,95], *Creighton* – a [96], *Lee* – a i *Miesel* – a [97] i saradnika. *Turkevich* – ev metod je najjednostavniji metod sinteze koloidnog Au, koji je ujedno postao i standardna procedura za formiranje nanočestica Au prečnika 10–20 nm, uz korišćenje natrijum–citrata kao redukcionog agensa [63,95]. Joni citrata u toku obrazovanja koloida Au predstavljaju i stabilizacioni agens koji će se adsorbovati direktno na površinu nanočestica, formirajući zaštitni sloj. Na taj način površina formiranih nanočestica Au postaje negativno naelektrisana. Upotrebom jačeg redukcionog sredstva, kao što je natrijum borhidrid, reakcija redukcije jona metala se odvija brže, pri čemu se formiraju čestice manjih dimenzija (< 10 nm) i uže raspodele veličina. Veliki uticaj na krajnju veličinu čestica ima proces aglomeracije veoma malih čestica – klastera, formiranih na početku reakcije [98]. Na primer, stabilne nanočestice Au veličine 10 nm mogu se sintetisati samo uz prisustvo redukcionog sredstva – natrijum borhidrida [99], dok se još manje nanočestice Au (1–3 nm), mogu dobiti korišćenjem istog redukcionog sredstva ali u prisustvu različitih koncentracija alkanetiola [67,100]. Na drugoj strani, veće nanočestice Au (10–30 nm) se pored *Turkevich* – eve metode mogu dobiti i redukcijom natrijum borhidridom i stabilizacijom merkaptoćilibarnom kiselinom [101].

Za razliku od nanočestica Au, sinteza nanočestica Cu je zahtevnija zbog njihove nestabilnosti na vazduhu, odnosno tendencije da brzo oksiduju usled male vrednosti elektrodnog potencijala $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 eV$ [102]. Iz tog razloga se sinteze Cu u vodenoj sredini vrše u inertnoj atmosferi [91,93] ili u prisustvu antioksidacionog sredstva kao što je askorbinska kiselina [91,103,104], koja ujedno može imati i ulogu redukcionog sredstva [105]. Za stabilizaciju koloida Cu koriste se i površinski aktivne supstancije – surfakantni, koji pored stabilizacije nanočestica imaju za cilj da spreče njihov rast i aglomeraciju. Kao

surfaktanti najčešće se koriste citrati [60], polietilen glikol (PEG) [103], cetiltrimetalamonijum bromid (CTAB) [104], natrijum poliakrilat [106], kao i polimeri PANI [107–109], polivinilmetil keton (PVMK), polivinil hlorid (PVC) i polivinildenfluorid (PVDF) [110].

U okviru ove doktorske disertacije, nanočestice Cu i Au su sintetisane hemijskom redukcijom soli ovih metala u rastvoru, pomoću natrijum borhidrida, natrijum tricitrata i anilina.

1.1.6 Primena nanočestica Au i Cu

Nanočestice metala danas predstavljaju strukture koje se često koriste u različitim oblastima nanotehnologije. Zahvaljujući nizu povoljnih fizičkih i hemijskih svojstava, imaju široku primenu, od medicinske/biomedicinske, preko katalizatora do elektronskih uređaja. Za razliku od nanočestica Cu koje imaju malu hemijsku stabilnost (mali elektrodni potencijal $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 V$), nanočestice Au imaju veći elektrodni potencijal ($E_{Au^{3+}/Au}^0 = 1,50 V$) zbog čega se odlikuju velikom hemijskom stabilnošću, što omogućava njihovu integraciju u biološke sisteme i primenu u vidu kontrastnih markera, nanovektora za prenos medikamenata ili emitera toplote u fototermalnim terapijama.

Nanočestice Au se koriste za dijagnostiku bolesti u vidu biouređaja koji rade na principu interakcije između konjugata nanočestica Au/antitelo i odgovarajućih antigena [111]. Na primer, koriste se za detekciju antigena malarije [112], aflatoksina [113], patogena *Aeromonas salmonicida* u tkivu riba [114], proteinskog hormona hCG iz krvi čoveka [115], sadržaja hroma u uzorcima vode [116], kao i za precizno određivanje DNK sekvenci [117–120]. Nanočestice Au ispoljavaju i nelinearna optička svojstva [121], pa se mogu koristiti kao dopanti/prevlake na staklenim površinama laserskih uređaja, kao alternativa skupim neorganskim kristalima poput $LiNbO_3$, KH_2PO_4 i BaB_2O_4 . Veliki deo buduće primene nanočestica Au je zasnovan i na ispitivanju njihove elektrokatalitičke aktivnosti, recimo prema reakciji redukcije kiseonika, kao važne katodne reakcije u gorivim ćelijama. Prema literaturnim podacima, među metalnim nanočesticama se najčešće kao elektrokatalitički materijal, posebno u oblasti gorivih ćelija, koriste čestice platine (Pt).

Međutim, nanočestice Au, kao jeftinija i dostupnija alternativa Pt, bi mogle zauzeti njihovo mesto. Na elektrokatalitička svojstva nanočestica metala, pa i nanočestica Au utiče njihova morfologija, odnosno veličina nanočestica i kristalografske ravni koje se nalaze na njenoj površini [122,123]. Sa smanjenjem veličine nanočestice raste procenat površinskih atoma koji nisu potpuno koordinisani, odnosno predstavljaju aktivna mesta koja bi mogla interagovati sa molekulima elektrolita, čime se povećava i efikasnost elektrokatalitičke reakcije. Na primer, *Erikson* i saradnici su pokazali da je elektrokatalitička aktivnost nanočestica Au, veličine 10 odnosno 14 nm, na karboskoj podlozi (Au/C) prema reakciji redukcije kiseonika bolja od makroskopskog polikristala Au, iako su mehanizmi redukcije kiseonika slični [122]. Na drugoj strani, *Chen* i saradnici su u svojim istraživanjima utvrdili da sa smanjenjem veličine nanočestica Au u opsegu od 0,8 do 1,7 nm raste njihova elektrokatalitička aktivnost prema reakciji redukcije kiseonika u alkalnoj sredini [124]. Takođe, različite kristalografske ravni imaju različite površinske energije (površinska energija raste sa povećanjem *hkl* indeksa kristalografskih ravni, jer je veća i gustina nisko koordinisanih atoma na uglovima i ivicama ravni), odatle i površinska struktura nanočestica utiče na njihovu elektrokatalitičku aktivnost. *Wang* i saradnici su ispitujući elektrokatalitičku aktivnost različitih kristalografskih ravni nanočestica Au prema reakciji oksidacije glukoze u alkalnoj sredini ustanovili da su kristalografske ravni (100) katalitički aktivnije u odnosu na ravni (110) i (111) [125]. Kao razlog se navodi to što (100) kristalografske ravni svojom reaktivnošću omogućavaju bolju adsorpciju OH grupa kao aktivnih centara na površini čestica Au [126]. Takođe, svojstva podloge/supstrata na koji se nanočestice Au nanose značajna su za katalitička svojstva Au. Naime, *Haruta* i *Hutchings* su, nezavisno jedan od drugog, pokazali da nanočestice Au, veličine 2 – 4 nm, poseduju izvrsna katalitička svojstva prema reakciji oksidacije ugljenmonoksida (CO), kada se nanese na podlogu napravljenu od Fe₂O₃ [127,128].

Pored nanočestica Au, sve veći broj istraživanja je usmeren ka ispitivanju mogućih primena nanočestica Cu. Pored toga što ispoljavaju odlična antimikrobna svojstva, koja će biti opisana u narednom poglavlju, nanočestice Cu se prema literaturnim podacima koriste i kao elektromagnetni štitovi u vidu kompozita sa polimerima polipropilenom [129] ili polivinilhloridom [130], kao katalizatori u različitim hemijskim reakcijama u kojima

predstavljaju zamenu za skupe plemenite metale, kao što je redukcija nitrobenzena [131], odnosno aromatičnih nitro grupa do aromatičnih amino komponenti [132], za oksidaciju alanina [133], itd.

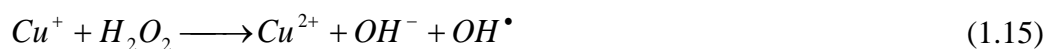
Antimikrobna svojstva nanočestica Cu

Usled sve veće rezistentnosti mikroorganizama prema postojećim antimikrobnim agensima (antibioticima i antimikoticima), kao i zbog razvoja sve otpornijih kultura – čak 70 % bakterijskih infekcija je otporno na antibiotike koji se danas koriste za lečenje infekcija [134], veliki broj naučnih istraživanja je usmeren ka pronalaženju novih antimikrobnih materijala. Istraživanja nanočestica metala u tu svrhu, veoma su intenzivna poslednjih godina [91,135–138], što je doprinelo primeni ovih materijala kao antimikrobnih agenasa u medicini, poljoprivredi, industriji, prečišćavanju otpadnih voda, industriji hrane, itd. [139–143]. Zajedno sa ovim istraživanjima razvijena je posebna grana nanotehnologije – farmaceutska nanotehnologija. Međutim, upotreba nanočestica u biološkim sistemima zahteva njihovu detaljnu karakterizaciju i razumevanje mehanizama toksičnosti, kako prema mikroorganizmima tako i prema čoveku i životnoj sredini radi njihove bezbednije primene. Ukoliko se unesu u organizam, inhalacijom ili na bilo koji drugi način, nanočestice mogu izazvati različite vidove oštećenja, poput neuroloških i respiratornih, problema sa cirkulacijom, itd. [144,145]. Međutim, kako je *Paracelsus*, koji se smatra začetnikom toksikologije, rekao: „Sve stvari su otrovne, i ništa nije bez otrova; samo je doza ono što čini da neka stvar nije otrov” (*nem. „Alle Ding' sind Gift und nichts ohn' Gift; allein die Dosis macht, das ein Ding kein Gift ist”*) – ovo čini osnovni princip toksikologije.

Prema dosadašnjim istraživanjima izuzetnu antimikrobnu efikasnost pokazuju metali Ag i Cu, koji se koriste kao antimikrobni agensi u vidu nanočestica, jona, soli, hibridnih struktura, ali i kao nanočestice inkorporirane u polimerne matrice, što dodatno povećava njihovu antimikrobnu efikasnost i vreme otpuštanja jona [107,110,146]. Pored toga, potrebno je istaknuti da Cu spada u esencijalne metale i vrlo je važan za normalan razvoj fetusa, odojčadi i dece [147], dok njegov nedostatak vodi anemiji [148]. On učestvuje u lancu transporta elektrona i kiseonika kroz organizam, deo je antioksidacionog

enzima Cu/Zn superoksid dismutaze i igra važnu ulogu u očuvanju homeostaze Fe, kao kofaktor ceruloplazmina [147]. Njegova preporučena dnevna doza iznosi 200 – 900 µg, zavisno od starosti čoveka [149].

Antimikrobna svojstva ovog metala su poznata još od davnina, upravo zbog njegove tendencije da lako menja oksidaciono stanje (Cu^+ , Cu^{2+}) i zajedno sa Ag je vekovima korišćen kao antimikrobni agens. Čak su i Persijanci koristili posude napravljene od ova dva metala kako za dezinfekciju vode, tako i za pripremanje i čuvanje hrane, što se dalje prenelo na Feničane, Grke, Rimljane i Egipćane [150]. Uprkos dugogodišnjem korišćenju Cu kao antimikrobnog agensa i velikom broju dosadašnjih istraživanja, tačan mehanizam njegovog delovanja na mikroorganizme još uvek nije poznat. Opšte mišljenje je da on predstavlja kombinaciju nekoliko reakcija koje se simultano odvijaju u toku interakcije čestica sa ćelijama mikroba. Pretpostavka je da prvo dolazi do otpuštanja jona Cu sa površine nanočestica, zatim ciklične redoks reakcije između Cu^{2+} i Cu^+ jona na površini ćelije, penetracije i razaranja membrane jonima Cu^{2+} pri čemu se smanjuje permeabilnost i respiratorna funkcija ćelije, oštećuje DNK i biohemijska funkcija ćelije, itd. [14,110,137,138,151]. Važna karakteristika ovih nanočestica je njihova sposobnost da učestvuju u redoks reakcijama [150], predstavljajući katalitičke kofaktore velikog broja ćelijskih enzima, one su u stanju da generišu ili katalizuju reaktivne kiseonične vrste (*eng. reactive oxygen species ROS*), koje dovode do oksidacije ćelije, oštećujući ćelijske proteine, lipide i DNK [152,153]. Povećan nivo ROS – a dalje izaziva kaskadne inflamatorne procese u ćeliji mikroba i njenu smrt [154]. Toksičnost metala prema mikroorganizmima se povezuje sa aerobnim procesom „disanja” mikroba uz proizvodnju delimično redukovanih formi molekulskog kiseonika (O_2), poput vodonik peroksida (H_2O_2) i superoksidnog radikala ($\text{O}_2^{\bullet-}$) [155,156]. U prisustvu superoksida ili drugih redukcionih agenasa (npr. askorbinske kiseline), Cu^{2+} joni se redukuju do Cu^+ jona a zatim katalizuju reakciju formiranja hidroksi radikala iz vodonik peroksida preko *Haber – Weiss*– ove reakcije [157]:



Hidroksi radikal je najjači radikal koji reaguje sa gotovo svim biološkim molekulima [158] i inicira oksidativna oštećenja, apstrahujući vodonik iz amino grupa i masnih kiselina uz formiranje proteinskih i lipidnih radikala. Antimikrobna efikasnost Cu se pored formiranja reaktivnih kiseoničnih vrsta, vezuje i za direktne redoks procese na molekulima kao što je oksidacija ćelijskih tiola ili indirektno formiranje reaktivnih kiseoničnih vrsta [150]. Atomi Cu mogu da formiraju kovalentne veze sa atomima sumpora (S) iz tiolnih grupa ćelija mikroba, gradeći proteinske disulfide koji troše antioksidativne rezerve unutar ćelije mikroba [150] ili da izazovu oštećenja na specifičnim mestima ćelijskih proteina, koji gube svoju funkciju i razgrađuju se.

Drugi mehanizam antimikrobnog delovanja Cu čine mehanizmi zasnovani na metalnoj selektivnosti, tačnije, selektivnosti donorskih atoma. Naime, vezivanjem jona Cu ili njegovih kompleksa za atome donorskih liganada (O, N, S) [150,159], zamenjuju se „originalni“ elementi biomolekula, što dovodi do ćelijske disfunkcije [137,150]. Ovakve interakcije se nazivaju jonska odnosno molekulska mimikrija. Usled formiranja organskih kompleksa između prisutnih jona metala i npr. sumpornih, azotnih ili kiseoničnih funkcionalnih grupa, smanjuje se aktivnost enzima mikroba čime, pored promena osmotske ravnoteže, nastaju deformacije u konformacionoj strukturi proteina i nukleinskih kiselina.

Često se postavlja pitanje gde nanočestice Cu deluju, da li na ćelijskoj membrani ili u međućelijskom prostoru. Oba mesta delovanja nanočestica su međusobno povezana – prvo dolazi do oštećenja ćelijske membrane usled adsorpcije nanočestica i interakcije otpuštenih pozitivnih jonasa negativno naelektrisanom površinom mikroorganizama, a zatim prodiranja ovih jona koji remete hemiosmotski potencijal membrane, u međućelijski prostor [160]. Ovi procesi su poznati pod nazivom „mehanizam Trojanskog konja“ [161]. Što je veća koncentracija otpuštenih jona u međućelijskom prostoru, veći su i oksidacioni procesi unutar mikroorganizama.

Veličina čestica je veoma važna za antimikrobnu efikasnost [156], posebno za ispitivanje minimalne inhibitorke koncentracije antimikrobnog agensa, kada je neophodno da on u što kraćem vremenskom periodu potpuno inhibira rast mikroorganizama. Za razliku od mikročestica Cu koje postepeno otpuštaju Cu^{2+} jone i s vremenom otpuštanje postaje konstantno, nanočestice Cu u kratkom vremenskom periodu otpuste sve jone, koncentracija

prisutnih jona Cu dostiže svoj maksimum, a zatim naglo opada [146,162]. Takođe, veličina nanočestica odgovara veličini bioloških molekula što olakšava njihovu međusobnu interakciju. Osim toga, što je veličina čestice manja, veća je njena specifična površina na kojoj se nalazi veliki broj površinski aktivnih atoma koordinisanih manjim brojem susednih atoma nego što je uobičajeno za kristalnu rešetku date supstancije. Samim tim, veća je mogućnost njihove interakcije sa membranom mikroorganizama, kao i mogućnost otpuštanja jona metala [163,164]. Pored veličine, na antimikrobnu efikasnost nanočestica utiče i njihov oblik [165,166], kao i prisutnost određenih kristalografskih ravni na njihovoj površini. Na primer, velika reaktivnost nanočestica potiče od prisutnih površinskih (111) kristalografskih ravni velike gustine atoma [167,168]. *Morones* je sa svojim saradnicima pokazao da postoji direktna interakcija ovih kristalografskih ravni sa površinom mikroorganizama [169]. Na drugoj strani, *Pal* i saradnici [165] su ispitujući antimikrobnu efikasnost različitih oblika nanočestica Ag (zarubljeni trouglići, sfere i štapići) prema bakteriji *Escherichia coli* (*E. coli*), pokazali da zarubljeni trouglići, sa najvećim procentom površinskih (111) ravni, imaju najbolju antibakterijsku efikasnost. Ovo ukazuje na činjenicu da nanočestice različitih oblika ali iste specifične površine, usled različitih kristalografskih ravni sa kojima su mikroorganizmi u kontaktu, pokazuju različite inhibitorne sposobnosti prema rastu mikroba.

Dosadašnja istraživanja antimikrobne aktivnosti nanočestica Cu odnose se uglavnom na prokariotske mikroorganizme – *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Bacillus subtilis* (*E. coli*, *S. aureus* i *B. subtilis*), a manje na eukariotske mikroorganizme, kao što je *Candida albicans* (*C. albicans*). Takođe, mali je broj onih istraživanja koja su ispitivala antimikrobnu efikasnost nanočestica Cu, dimenzija manjih od 10 nm i bez prisustva površinski aktivnih supstancija. Na primer, *Ruparelia* i saradnici 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, a potpuno ga zaustavljaju pri koncentracijama od 160 do 300 ppm, dok je za bakteriju *S. aureus* koncentracija Cu koja potpuno zaustavlja njen rast iznosila 160 ppm [137]. *Lee* i saradnici su ispitali antibakterijsku efikasnost nanočestica Cu, veličina 40 – 250 nm, sintetisanih biološkim postupkom – kao redukciono sredstvo je korišćen bujon lišća magnolije [170].

Najbolju inhibiciju rasta *E. coli* imaju čestice Cu veličine 40 nm. Dobru antimikrobnu efikasnost imaju i nanočestice Cu adsorbovane na podloge poput komercijalno dostupnog stakla – sepiolita [171] ili keramičke podloge [151]. Nanočestice Cu veličine oko 5 nm i sa 12 masenih procenata na sepiolitu, potpuno inhibiraju rast *E. coli* i *S. aureus* nakon 24 h [171], dok nešto veće čestice (20 – 70 nm) sa stabilizatorom CTAB – om i na kreamičkoj podlozi, zaustavljaju rast *E. coli* i *S. aureus* nakon 12 h [151]. Takođe, nanočestice Cu inkorporirane u matrice poput komercijalno dostupnog poliuretana i silikona [172], hidrogelova [173] i želatina [174] imaju dobra antibakterijska svojstva.

1.2 Provodni polimer – polianilin

Polimeri predstavljaju organske sisteme nastale procesom polimerizacije, odnosno kovalentnog vezivanja njihovih gradivnih jedinica –**monomera** u dugačke polimerne lance, čija se fizička i hemijska svojstva ne menjaju značajno ako se u molekulski lanac ugradi ili od njega otkine nekoliko konstitutivnih jedinica. Makromolekulske supstancije – polimeri se odlikuju višestrukim ponavljanjem ovih jedinica – monomera u molekulskom lancu i njihovo osnovno svojstvo je da sadrže barem dve funkcionalne grupe koje im omogućavaju međusobno povezivanje kovalentnim vezama. Reč polimer potiče od grčkih reči *poly* (grčki: πολυ) i *meros* (grčki: μέρος), što znači mnogo delova. 1977. godine, sasvim slučajno prilikom sinteze poliacetilena, otkrivena je jedna od danas značajnih karakteristika pojedinih polimera, a to je njihova provodljivost [175]. Ovi polimeri predstavljaju posebnu vrstu polimera – provodne polimere, specifične organske sisteme uglavnom izgrađene od atoma ugljenika (C), vodonika (H) i heteroatoma sumpora (S) i azota (N). Uslov za njihovu elektronsku provodljivost predstavlja produžena π elektronska konjugacija – osnovni lanac polimera je konjugovan odnosno izgrađen od naizmeničnih jednostrukih i dvostrukih veza.

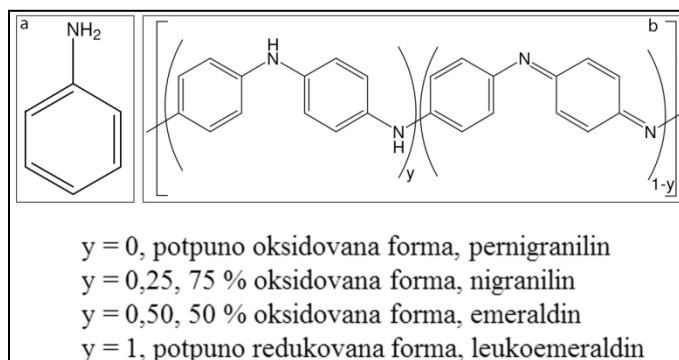
Zbog jedinstvenih morfoloških, elektronskih i optičkih karakteristika koje se mogu kontrolisati procesima protonovanja i deprotonovanja, visoke stabilnosti i relativno niske cene, PANI predstavlja najispitivaniji i najznačajniji provodni polimer. PANI je prvi provodni polimer koji je našao komercijalnu primenu, upravo zbog specifičnih svojstava, kako za skladištenje energije u vidu baterija i kapacitatora [176], tako i za konverziju energije u fotovoltaičnim ćelijama [177], proizvodnji dioda za emisiju svetlosti [178], elektrokatalizi [179], kao biosenzor [180] i hemijski senzor [181], itd. Novija istraživanja pokazuju da PANI poseduje i dobra antibakterijska svojstva prema mikroorganizmima *E. coli*, *S. aureus* [182] i *Pseudomonas aeruginosa* [183]. Značajan doprinos antimikrobnoj efikasnosti potiče od elektrostatičke interakcije PANI lanaca i ćelijske membrane bakterije, usled njihove različite naelektrisanosti. Na taj način ćelijska membrana puca, dolazi do curenja ćelijskog sadržaja i na kraju do smrti bakterije [182]. Ispitujući antimikrobnu efikasnost nanokompozita na bazi PANI i oksida Cu i Zn (PANI/CZO) pod dejstvom svetlosti, *Liang* i saradnici su pokazali da PANI učestvuje u mehanizmu formiranja

reaktivnih kiseoničnih vrsta [184], poput OH^- radikala, koji, kao jak oksidacioni agens, razlaže organski sadržaj mikroorganizama. Svojstva PANI kao antimikrobnog agensa su poboljšana njegovom funkcionalizacijom, odnosno prisustvom funkcionalnih grupa kao što su $-\text{COOH}$ [185], HSO_3^- , CH_3^- i OCH_3^- [183] u odnosu na običan, čist PANI. Na drugoj strani, funkcionalizovani PANI može da nalazi primenu i u medicinskim pomagalicama, kateterima i hirurškim implantima, kao biomaterijal ali i prilikom pakovanja/skladištenja hrane i pića, dok nanovlakna funkcionalizovanog PANI imaju potencijalnu primenu i kao materijali za antimikrobno tretiranje rana [185–187]. Nedostatak u primeni PANI kao antimikrobnog agensa u biološkim sistemima su nusproizvodi koji nastaju prilikom sinteze (kancerogeni benzidini), zbog čega je važan post-sintetski tretman sintetisanog PANI, tačnije njegovo prečišćavanje od sporednih produkata reakcije, na primer acetonom [185,188].

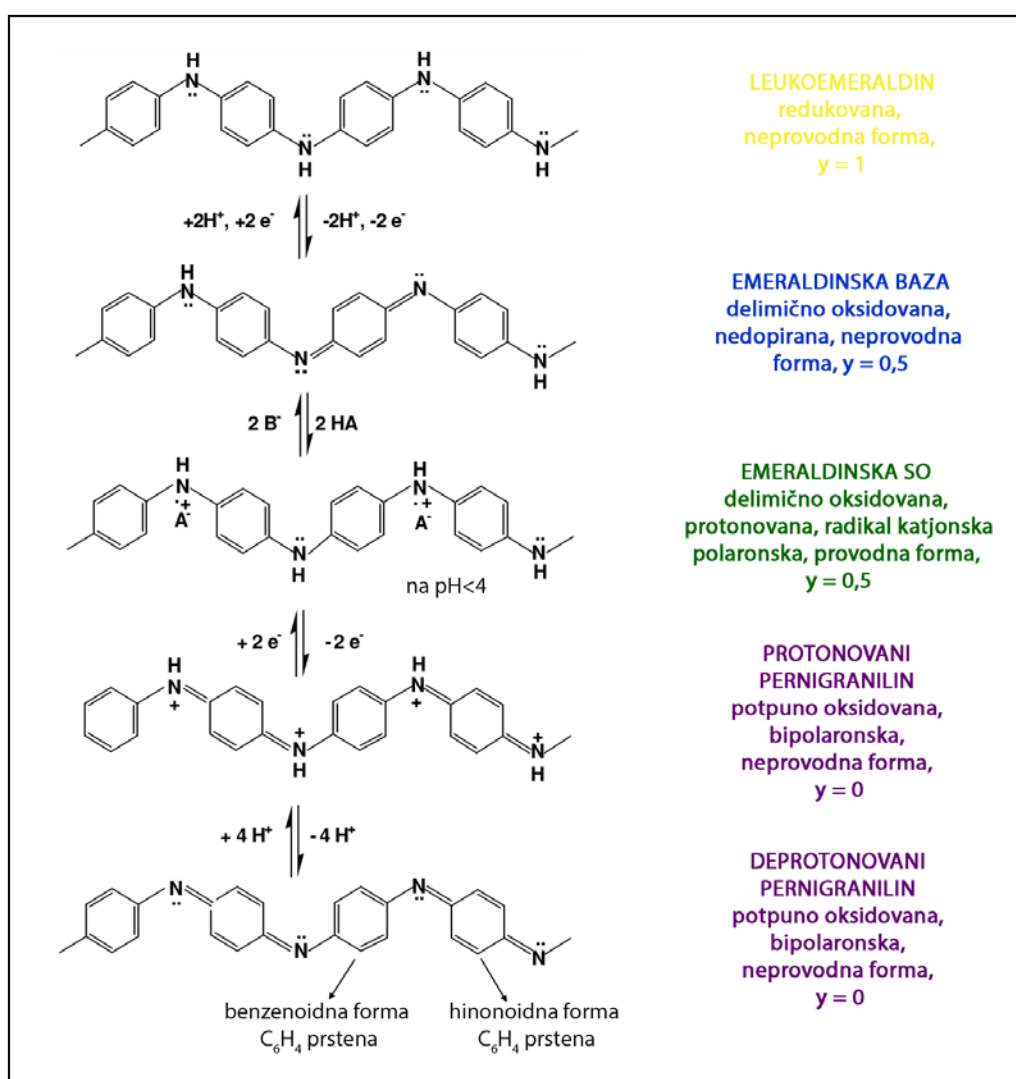
1.2.1 Oksido – redukcione i kiselinsko – bazne forme polianilina

Konstitutivna jedinica PANI je monomer anilin, prikazan na **Slici 1.10a**, čijim kovalentnim povezivanjem sa ostalim monomerima nastaje PANI u jednom od svojih mnogobrojnih redoks i kiselinsko–baznih stanja. Naizmeničnim kombinovanjem benzenoidnih i hinonoidnih segmenata, odnosno strukturnih jedinica 4–aminodifenilamina (4–ADPA, redukovana dimerna jedinica čiji je broj označen sa y) i N–fenil–1,4–benzohinondiimina (PBQI, oksidovana dimerna jedinica čiji je broj označen sa $1-y$), redom, određeno je oksidaciono stanje baznog oblika PANI, prikazanog na **Slici 1.10b**. Kao što je već pomenuto, jedna od glavnih karakteristika PANI – elektroprovodljivost, zasnovana je na različitim PANI redoks stanjima. Različite vrednosti y u opštoj formuli PANI, prikazanoj na **Slici 1.10b**, označavaju različite bazne PANI forme. Za $y = 0$, kažemo da se PANI nalazi u potpuno oksidovanoj formi koja se naziva **pernigranilin**. **Nigranilin** je 75 % oksidovana forma PANI ($y = 0,25$), dok **emeraldin** predstavlja 50 % oksidovanu formu. Ukoliko je vrednost y jednaka 1 , tada se PANI nalazi u potpuno redukovanom obliku kao **leukoemeraldin**.

Pored toga što se forme PANI razlikuju po oksidacionom stanju, razlikuju se i po svojoj elektroprovodljivosti i apsorpciji elektromagnetnog zračenja. Provodljivost PANI



Slika 1.10 a) Strukturna formula anilina, b) opšta formula baznih formi PANI.



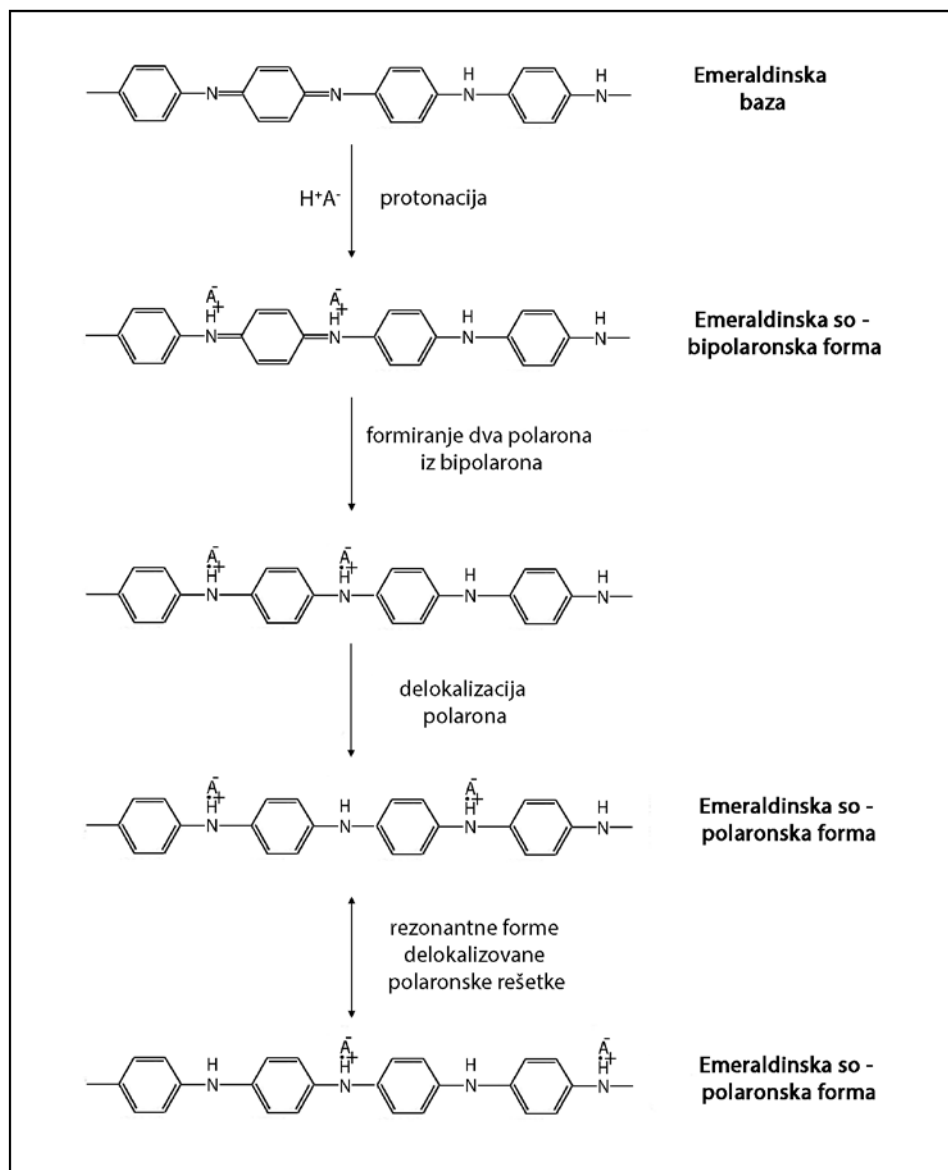
Slika 1.11 Različite oksido–redukcione i kiselinsko–bazne forme PANI

(A^- predstavlja anjon kiseline–dopant anjon).

zavisi od stepena njegove oksidacije (broja prisutnih slobodnih elektrona), odnosno stepena protonacije (broja prisutnih protona). Jedina forma PANI koja može biti dovoljno protonovana da pokazuje relativno visoku električnu provodljivost je emeraldin so forma (PANI-ES), kao poluoksidovani, protonovani oblik PANI, zelene boje. Njegova provodljivost, uz proces protonovanja/dopiranja, može dostići provodljivost metala ($\approx 10^3$ S/cm), što je nekoliko redova veličine veće od provodljivosti „običnih“ polimera ($< 10^{-9}$ S/cm) [189]. Ostale forme PANI (pernigranilin, nigranilin i leukoemeraldin) smatraju se izolatorima. Na **Slici 1.11** prikazane su različite oksido-redukzione i kiselinsko-bazne forme PANI koje se međusobno razlikuju po optičkim svojstvima (boji) ali i sposobnosti da provode električnu struju.

Emeraldinska baza (PANI-EB) sadrži jednake udele amino ($-NH-$) i imino ($=N-$) grupa (**Slika 1.12**). Nakon protonacije iminskih grupa kiselinom, označenom kao HA, emeraldinska baza prelazi u bipolaronsku formu emeraldinske soli (PANI-ES), koja se zatim preuređuje u formu polarona. Delokalizacijom polarona duž polimernog lanca obrazuje se tzv. delokalizovana polaronska rešetka, koja po strukturi predstavlja radikal-katjonsku formu PANI-ES (**Slika 1.12**).

Na električnu provodljivost PANI-ES utiče prisustvo polaronskih struktura. Naime, eksperimentalni rezultati su pokazali da PANI spada u grupu poluprovodnika p – tipa jer većinu njegovih nosilaca naelektrisanja čine šupljine [190–193]. Na poluprovodnička svojstva utiču delokalizovane π – trake. Može se reći da vezujuća π – traka odgovara valentnoj zoni dok antivezujuća π^* – traka provodnoj zoni [190]. Razlika između ove dve zone predstavlja zabranjenu zonu, čija vrednost određuje električna i optička svojstva polimera. Sa smanjivanjem veličine zabranjene zone, π - π^* prelaz postaje lakši, čime se i provodljivost polimera povećava. U polaronskoj strukturi radikal katjon jednog atoma N predstavljen je kao šupljina za koju možemo reći da je nosilac naelektrisanja, a popunjava je elektron sa susednog atoma N, čime ona postaje neutralna [189]. Na ovaj način se šupljine i elektroni kreću duž polimernog lanca, ali u suprotnim smerovima (*eng. hopping mechanism*), što polaronsku strukturu čini elektroprovodljivom i odgovornom za provodljivost polimera [189,194–201].



Slika 1.12 Polaron – bipolaron ravnoteža.

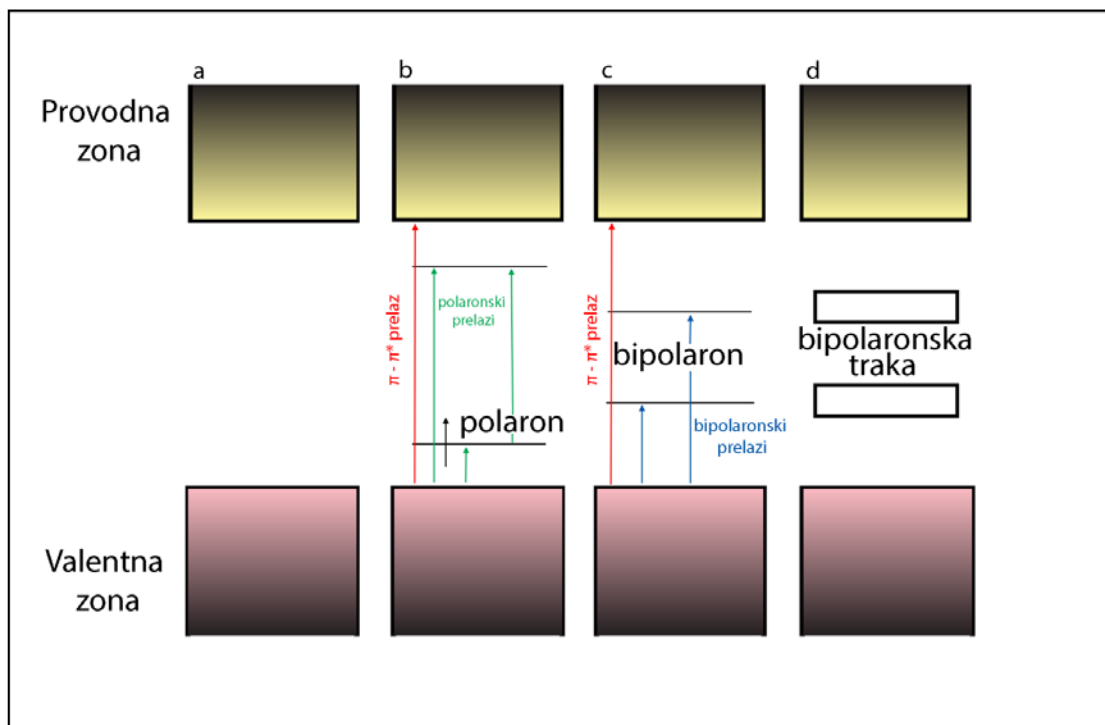
Međutim, kod bipolaronskih struktura ovakav vid kretanja šupljina i elektrona nije moguć jer su dve šupljine susedi jedna drugoj. Nprovodne forme PANI su po prirodi izolatori, jer je elektronsko okruženje atoma N duž polimernih lanaca uglavnom isto [189,194–196]. Protone, odnosno jone dopanta može privući bilo koji atom N usled čega se dva ili više protonovana atoma N mogu naći jedan do drugog, čime je mogućnost formiranja polarona, a samim tim i pojava elektronske provodljivosti, gotovo nemoguća.

1.2.2 Dopiranje polianilina

Kada su u odgovarajućem oksidovanom ili redukovanom stanju, provodni polimeri pokazuju poluprovodničku ili čak i metalnu provodljivost, što se postiže njihovim dopiranjem, procesom oksidacije ili redukcije, odnosno protonovanjem. Kontrolisano dopiranje/protonovanje, odnosno dodavanje čak i malih količina odgovarajućih hemijskih supstancija – dopanata (< 10 %), značajno utiče na svojstva polimera – električna, optička, strukturna i magnetna [202], čime se mogu sintetisati polimeri određenih karakteristika. Proces dopiranja je reverzibilan, i najčešće se vrši hemijski i elektrohemijski. Provodljivost provodnih polimera zavisi od vrste dodatog dopanta kao i od stepena dopiranosti – doping nivoa, koji predstavlja broj jona/molekula dopanata po monomernoj jedinici, pri čemu nije moguće postići nivo dopiranosti od 100 molskih %.

Polianilin se može naći u više oksidacionih stanja, od kojih svako može biti u protonovanom i deprotonovanom obliku. Procesom protonovanja odgovarajućim, jakim, protonskim kiselinama, poput hlorovodonične (HCl) ili sumporne (H₂SO₄), PANI se može prevesti u svoju provodnu formu PANI-ES, pri čemu ne dolazi do promene količine nosilaca naelektrisanja, već prisustvo protona/vodoničnih jona u vidu površinskih nečistoća smanjuje zabranjenu zonu PANI, čime je olakšan prelaz elektrona iz valentne u provodnu zonu, a samim tim i povećana provodljivost polimera [203]. Pored procesa protonovanja za povećanje provodljivosti PANI i drugih provodnih polimera koriste se i procesi redoks dopiranja, kod kojih je promena provodljivosti polimera vezana za promenu broja nosilaca naelektrisanja (elektrona). Dopiranje se može vršiti procesom redukcije, dodavanjem elektrona polianilinskom lancu, kada su naelektrisanja duž polimernog lanca delokalizovana na više monomernih jedinica. Nastala naelektrisanja prouzrokuju relaksaciju geometrije naelektrisanog polimernog lanca u energetski favorizovanu konformaciju. Ovakav tip dopiranja se naziva katjonsko dopiranje, tj. *n* – tip dopiranja. S druge strane, PANI se može dopirati i procesom oksidacije, odnosno uklanjanjem elektrona iz valentne trake. U tom slučaju na atomima N dolazi do formiranja pozitivnog naelektrisanja u vidu radikal katjona – polarona (–NH^{•+}–), za koje se elektrostatičkim interakcijama radi neutralizacije naelektrisanja, mogu vezati anjoni poput HSO₄[–], Cl[–], Ar–

COO^- , itd. Ova vrsta dopiranja je označena kao anjonsko dopiranje, odnosno p – tip dopiranja, dok su vezani anjoni kontra-joni ili dopant anjoni [204]. Dopiranje provodnih polimera uzrokuje prenos naelektrisanja duž polimernog lanca, što dalje vodi njegovoj relaksaciji [205]. Odstranjivanje jednog elektrona iz polimernog lanca, odnosno p – tip dopiranja prikazan je na **Slici 1.13**. Kao što se može uočiti na **Slici 1.13b**, ovaj tip dopiranja dovodi do formiranja polarona sa dva diskretna polaronska nivoa, koja se nalaze u energetske procepu polimera, između valentne i provodne zone, dok se sekundarnom jednoelektronskom oksidacijom formira bipolaronski nivo (**Slika 1.13c**). Naime, kod nisko dopiranih polimera unutar energetske procepa polimera formiraju se diskretni polaronski nivoi, dok povećanje nivoa dopiranosti vodi ka formiranju polaronskih, odnosno bipolaronskih traka između valentne i provodne zone. Teoretski, kada bi nivo dopiranosti iznosio 100 molskih %, verovatno bi došlo do slepljivanja/sjedinjavanja bipolaronskih traka sa valentnom i provodnom zonom uz smanjivanje veličine energetske procepa, što u stvarnosti nije moguće postići.

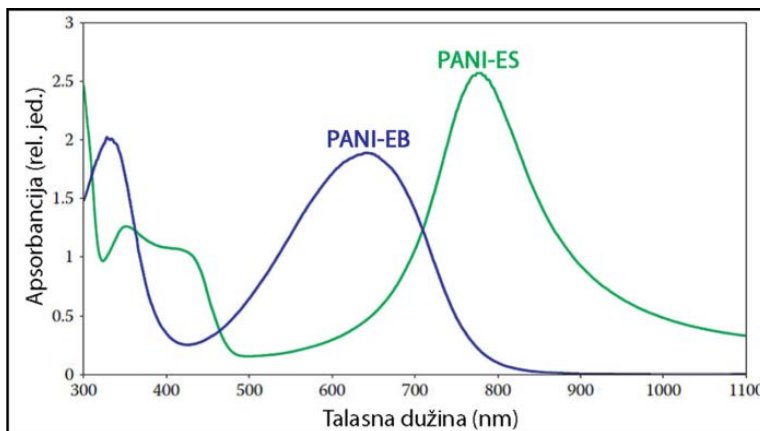


Slika 1.13 Struktura traka u konjugovanim polimerima (p – tip dopiranja); a) neutralan, nedopiran polimer; b) generisanje polarona primarnom jednoelektronskom oksidacijom; c) generisanje bipolarona sekundarnom jednoelektronskom oksidacijom; d) generisanje bipolaronskih traka daljom oksidacijom polimera.

Kod visoko dopiranih polimera, prema modelu bipolarona, po kome su bipolaroni nosioci naelektrisanja odgovorni za provodljivost polimera, polaronski nivoi spontano prelaze u bipolaronske nivoe, odnosno bipolaronske trake, sa daljim povećanjem stepena dopiranja [206]. Međutim, model polaronske rešetke tretira polarone (radikal katjone) kao vrste odgovorne za polimernu provodljivost, pri čemu se unutar energetskog procepa provodnog polimera formiraju široke, polupopunjene polaronske trake. Prema nekim teoretičarima, bipolaroni su energetski povoljnije vrste odgovorne za provodljivost polimera od polarona [207], međutim, danas su polaroni prihvaćeni kao nosioci naelektrisanja koji utiču na visoku električnu provodljivost polimera [204]. Pored toga, pokazano je da u provodnom obliku PANI, pored polaronskih oblika postoje i manje količine bipolaronskih oblika, koje nisu odgovorne za provodljivost PANI [208].

Na karakteristike PANI, kao što je oksidaciono stanje, stepen protonovanja, struktura, dužina i konformacija polimernih lanaca, mogu da ukažu njegovi elektronski spektri. Naime, položaji apsorpcionih traka PANI u UV i Vis oblasti su veoma osetljivi na promene navedenih karakteristika, pa će se i obojenje različitih formi PANI u rastvoru razlikovati. Tako će rastvor PANI-ES imati zeleno obojenje, PANI-EB plavo, dok će rastvor leukoemeraldinske forme PANI biti bledo žut, odnosno bezbojan. Karakteristične apsorpcije u spektru PANI-ES forme, nalaze se na 330 nm (π - π^* elektronski prelaz koji odgovara vrednosti energetskog procepa PANI), 440 nm (polaron- π^* prelaz) i 800 nm (π -polaron prelaz). U zavisnosti od provodljivosti PANI-ES forme, umesto definisane trake sa maksimumom na oko 800 nm koja se pripisuje nepotpuno delokalizovanim polaronima, može se javiti veoma široka i jaka apsorpcija u obliku tzv. apsorpcionog repa (*eng. free-carrier-tail*), koja se prostire na talasnim dužinama iznad ~700 nm i ulazi u blisku IR oblast. Ova apsorpcija potiče od nesparenih, potpuno delokalizovanih elektrona, kao slobodnih nosilaca naelektrisanja iz delokalizovane polaronske strukture i pripisuje se izduženoj konformaciji PANI-ES forme polimernih lanaca (konformaciji izduženog klupka). Za razliku od PANI-ES forme, kod koje polimerni lanci imaju izduženu konformaciju, PANI-EB lanci će zauzeti oblik nasumičnog klupka. Kao što je šematski prikazano na **Slici 1.12**, deprotonacijom PANI-ES forme, on prelazi u neprovodni PANI-EB oblik, koji u apsorpcionim spektru sadrži dve karakteristične apsorpcije (**Slika 1.14**).

Prva se javlja na 330 nm i odgovara π - π^* elektronskom prelazu, dok se druga nalazi na oko 600 nm i posledica je intramolekulskog prelaza naelektrisanja sa najvišeg popunjenog energetskog nivoa (*HOMO*) u benzenovom prstenu (B) na najniži nepopunjeni energetski nivo (*LUMO*) u hinonoidnom prstenu (Q) (B \rightarrow Q eksciton). Plava boja PANI-EB potiče od ovog prelaza. Protonacijom/dopiranjem PANI-EB do PANI-ES forme, apsorpciona traka na 600 nm nestaje usled prelaska hinonoidnog prstena u semihinonoidni oblik.



Slika 1.14 UV-Vis spektri emeraldinske soli i emeraldinske baze polianilina. Slika adaptirana iz reference [206].

1.2.3 Sinteza polianilina

Provodni polimeri, a među njima i PANI, mogu se sintetisati metodama polimerizacije koje svrstavamo u tri različite grupe. Hemijska oksidativna polimerizacija i elektrohemijaska anodna polimerizacija su metode koje se najčešće koriste za sintezu provodnih polimera, dok u treću grupu spadaju posebne metode, koje kao inicijatore reakcije polimerizacije koriste enzime – enzimski katalizovana polimerizacija [209] ili fotone – fotohemijaska inicirana polimerizacija [210]. Nezavisno od metode koja se koristi za njihovu sintezu, proces polimerizacije sadrži tri faze: inicijacija, propagacija i terminacija, u okviru kojih se monomeri, kao prekursori reakcije oksiduju do vrsta malih molekulskih masa, oligomera, koji se zatim na potencijalima nižim od potencijala oksidacije monomera, dalje oksiduju do polimera [211].

Elektrohemijaska anodna polimerizacija se zasniva na oksidaciji monomernih jedinica, u ciklusima, primenom odgovarajućih potencijala, da bi se zatim, dobijeni polimer

deponovao u vidu filma na supstrat – provodnu elektrodu. Pored toga što se elektrohemijskom polimerizacijom dobijaju elektroprovodni i elektroaktivni polimeri, ova metoda omogućava i kontrolu debljine polimernog filma, njegovih svojstava poput elektroaktivnosti i elektrohromizma, kao i brzinu procesa polimerizacije.

Hemijska oksidativna polimerizacija kao inicijator reakcije polimerizacije koristi relativno jaka oksidaciona sredstva u cilju dobijanja većih količina provodnih polimera, pre svega prahova. Velika prednost ovakvog načina sinteze u poređenju sa elektrohemijskom anodnom polimerizacijom, pored količine dobijenog produkta, jeste i mogućnost dobijanja provodnih prevlaka i na provodnim i na neprovodnim podlogama.

Za sintezu materijala koji su predmet ispitivanja ove doktorske disertacije, korišćena je metoda hemijske oksidativne polimerizacije anilina na granici faza.

Mehanizam hemijske oksidativne polimerizacije anilina

Hemijska oksidativna polimerizacija je metoda najčešće korišćena za sintezu PANI. Kao prekursori se mogu koristiti monomer anilin ili njegove soli – anilin hidrohlorid ili anilin sulfat [212]. Prema literaturnim podacima kao oksidaciono sredstvo se najčešće koristi amonijum peroksidisulfat (APS) [213–216], ali u upotrebi su i gvožđe (III) hlorid (FeCl_3) [217], H_2O_2 , kalijum tiosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$), kalijum dihromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [218], itd. U toku procesa polimerizacije molekuli anilina se vezuju jedan za drugi do oligomernih i polimernih struktura, uz oslobađanje atoma H – protona. Na taj način, prilikom oksidacije anilina, pH sistema konstantno opada [215,219–224], što menja prirodu i reaktivnost vrsta koje učestvuju u daljem toku polimerizacije.

Provodna forma PANI se najčešće sintetiše u prisustvu jakih kiselina. Prilikom oksidacije monomera anilina, kao prvi produkti reakcije nastaju njegovi dimeri – semidini, zatim trimeri koji sadrže određenu količinu fenazinskih vrsta – nukleata/jezgara, dok na nižim pH vrednostima rastvora ($\text{pH} < 2,5$) nukleati postaju centri inicijacije za formiranje PANI lanaca [212]. Eksperimentalni uslovi, poput početne temperature i pH sredine, utiču na dužinu indukcionog perioda i kasniji tok polimerizacije. Sa opadanjem vrednosti početne temperature dužina indukcionog perioda raste, jer se polimerizacija, kao egzotermna reakcija, na nižim temperaturama sporije odvija. Međutim, na ovaj način je moguće

sintetisati PANI veće molekulske mase i stepena kristaliničnosti [225–227]. Dužina perioda indukcije se smanjuje sa smanjivanjem pH reakcione smeše, odnosno sa povećanjem koncentracije kiseline [228]. Inicijalna faza polimerizacije je uvek vezana za oksidaciju neutralnih molekula anilina [212]. Oligomeri koji nastaju predstavljaju smešu *orto*- i *para*-kuplovanih monomernih jedinica, dok se kao rezultat intramolekulske ciklizacije *orto*-kuplovanih anilina formiraju fenazinske jedinice. Zavisno od pH reakcione smeše, početna oksidacija molekula anilina može ići u dva smera: oligomerizacija neutralnih molekula anilina ili polimerizacija katjona anilina. Na većim pH vrednostima ($\text{pH} > 4$), molekuli anilina u reakcionoj smeši su prisutni kao neutralni molekuli, čijom se oksidacijom formiraju oligomeri, dok se polimerizacija ne dešava. Sa smanjenjem pH vrednosti smeše ($2,5 < \text{pH} < 4$), koncentracija neutralnih molekula anilina se smanjuje usled njihove protonacije do katjona, što vodi sporij oksidaciji i formiranju kratkih oligomera koji sadrže fenazinske segmente. U ovoj oblasti pH dolazi do indukcije polimerizacije. U rastvorima velike kiselosti ($\text{pH} < 2,5$) dolazi do brze polimerizacije prisutnih katjona anilina. Neutralni molekuli anilina se nalaze u tragovima ali su od značaja kao centri inicijacije za naknadnu polimerizaciju. Kao što je već pomenuto, oksidacijom neutralnih molekula anilina formiraju se kratki oligomeri trimeri – nukleati. Adicijom novog molekula anilina nastaju tetrameri koji sadrže fenazinske jedinice, da bi protonacijom imino grupa nastali centri inicijacije. Ovi fragmenti, nakon perioda inicijacije, započinju rast PANI lanaca na niskim pH kada katjoni anilina predstavljaju monomerne jedinice i adiraju se u sledećem stupnju polimerizacije – propagaciji. U periodu propagacije oksidacioni potencijal opada dok je rast PANI lanaca favorizovan u odnosu na formiranje novih nukleata. Brzina propagacije je veća od brzine inicijacije a molekuli anilina se dodaju isključivo u *para* položajima, jer je takva struktura energetski povoljnija i olakšano je formiranje konjugovanih sistema uz istovremenu delokalizaciju naelektrisanja duž PANI lanaca. Poslednji stupanj procesa polimerizacije je terminacija u toku koje, najverovatnije, dolazi do hidrolize krajnjih amino grupa, ili njihove interakcije sa reakcionim intermedijerima i drugim polimernim lancima.

1.2.4 Nanostrukture polianilina

Kontrolisanjem uslova sinteze, lanci provodnih polimera se mogu organizovati u stabilne supramolekulske strukture različitih morfologija. Uslovi sinteze su ključni za kontrolu formiranja određene PANI nanostrukture, bilo da su u pitanju 1D morfologije – nanovlakna, nanorodovi ili nanotube, 2D objekti – nanotrake, nanoploče ili 3D čestice – mikrosfere, nanosfere ili granule.

Granularna morfologija nanostrukturnog PANI je njegova najtipičnija forma, i može se nazvati standardnom. Granule (drugi naziv globule), veličine od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara, nastaju kao produkt klasične oksidativne polimerizacije anilina u kiseloj sredini. Sam mehanizam formiranja granularne PANI nanostrukture nije potpuno razjašnjen ali se pretpostavlja da je posledica nasumičnog slaganja/pakovanja fenazinskih nukleata. Pri velikim koncentracijama monomernih jedinica i oksidanta visokog elektrodnog potencijala, konverzija formiranih fenazinskih jedinica u centre inicijacije je brza [229]. Kada je koncentracija nukleata velika, njihova rastvorljivost je ograničena a procesi u kojima učestvuju su brzi, pa se može reći da nema dovoljno vremena za njihovu organizaciju [229]. Pri ovakvim uslovima, stepen organizacije nukleata je redukovan, jer se usled njihove visoke koncentracije u kratakom vremenskom periodu formira veliki broj nukleata koji će nasumično aglomerirati, što je favorizovan proces u odnosu na organizovano slaganje. Polimerni lanci započinju svoj rast pre nego se centri inicijacije “organizovano slože”, a njihova naknadna organizacija je nemoguća. Takođe, formirani nukleati su hidrofobni, zbog čega će se adsorbovati u vidu kapi na površinu prethodno formiranih PANI granula, započinjući rast novih. Proces formiranja prve PANI granule smatra se homogenim procesom, dok su svi naredni po prirodi heterogeni. Granularna struktura PANI se najčešće formira u uslovima velike kiselosti ($\text{pH} < 2,5$), za visoke koncentracije monomera anilina (iznad 0,1 M) i oksidaciona sredstva poput peroksidisulfata ili jona zlata koji omogućavaju skraćivanje dužine indukcionog perioda. Važno je napomenuti da je granularna morfologija, kao i sve ostale, rezultat uslova sinteze, tačnije nastaje u toku samog procesa sinteze, a nije rezultat uzajamnog privlačenja već gotovih čestica [230]. U literaturi se može naći podatak da granularna PANI morfologija

odgovara konceptu tzv. provodnih ostrva – visoko provodne regije koje čine uređeni lanci a okružene su neprovodnom, neuređenom fazom [231–233].

U slučaju kada je moguća regularna organizacija fenazinskih nukleata, odnosno kada se formiraju organizovne strukture stabilizovane π - π interakcijama, nastaje 1D PANI morfologija –nanovlakna. Ovakav način organizovanja nukleata – fenazinskih oligomera je moguć ako su njihovi lanci kratki, tj. ako su prisutni kao anilinski trimeri i ukoliko je proces organizacije dovoljno spor, kako bi se izbeglo formiranje defekata [234,235]. Tada će PANI lanci rasti normalno na nukleat, praveći telo nanovlakna [212]. U homogenoj fazi formiranja PANI strukture, rast nanovlakna je favorizovan u odnosu na početak rasta novog. Najverovatnije je da se novi fenazinski nukleati prave direktno na hidrofobnoj površini rastućeg nanovlakna, praveći na taj način 1D mrežu. Naime, slobodni nukleati se adsorbuju na površinu formiranog PANI nanovlakna što rezultuje grananjem lanaca [212]. Nanovlakna čine 1D mrežu lanaca, dijametra nekoliko desetina nm i dužine reda veličine u μ m. Kao što je pomenuto, nanovlakna su razgranata i mogu da formiraju 3D mrežu.

Jedan od načina sinteze PANI nanovlakana je sinteza na granici faza između dve nemešljive tečnosti, vode i organskog rastvarača (toluena, hloroforma, ksilena), pri čemu se reaktanti nalaze u različitim fazama, monomer anilin je rastvoren u organskoj fazi, dok se oksidaciono sredstvo nalazi u vodenoj fazi [227,236–242]. Reakcija se dešava na granici faza između dve sredine, gde se reaktanti susreću. Na granici faza dielektrična konstanta se redukuje, kao i disocijacija elektrolita, što lokalno povećava pH rastvora [212,229]. Sapurina i saradnici su prepostavili da polimerizacija na granici faza odgovara polimerizaciji u srednje kisloj sredini, u oblasti pH između 2,5 i 4 [229]. Pod tim uslovima dolazi do spore akumulacije fenazinskih nukleata na granici faza, pri čemu će se nukleati samoorganizovati, pre nego dođe do rasta polimernih lanaca.

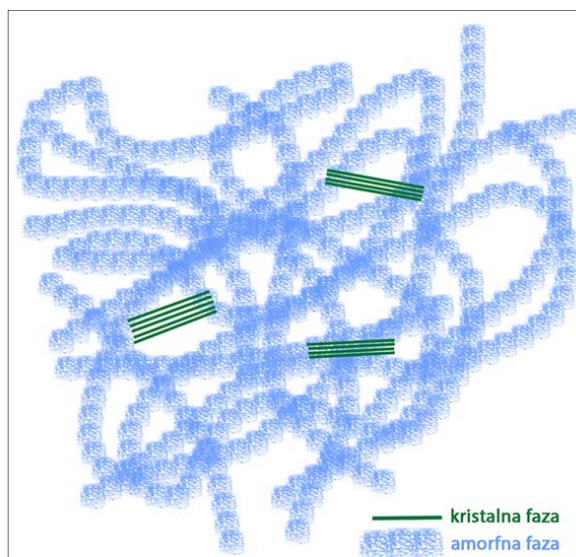
Sinteza PANI nanovlakana na granici faza može se izvesti na dva načina, pažljivom depozicijom organske faze sa anilinom na vodenu fazu u kojoj je rastvoren oksidant [243] ili brzim mešanjem dve faze, da bi se po završetku reakcije one razdvojile [227]. Takođe, ova vrsta sinteze PANI je blisko vezana za emulzionu polimerizaciju, kao jednog od načina sinteze, a podrazumeva prisustvo surfaktanata koji povećavaju dodirnu površinu između dve faze, npr. u prisustvu CTAB – a adsorbovanog na površini nanočestica Au [227].

Proces formiranja PANI nanovlakana nije isključivo vezan za polimerizaciju na granici faza, već za sam proces oksidacione polimerizacije, odnosno postizanje odgovarajućih uslova sinteze. U nekim slučajevima kod ovakvog načina sinteze nastaju i druge PANI strukture, kao što su sfere veličine 30 – 80 nm [244]. Kada se kao reakciona smeša koristi vodeni rastvor organskih rastvarača poput metanola [245,246] i etanola [247,248] u prisustvu jakih kiselina [246,249], to utiče na disocijaciju korišćene kiseline, odnosno na smanjenje kiselosti sistema, čime je redukovana i protonacija amino i imino grupa kao reakcionih intermedijera. U tom slučaju, fenazinski oligomeri kao nukleati mogu da se samoorganizuju, a rast polimernih nanovlakana je odložen.

Pored granularne morfologije i nanovlakana, PANI lanci se u zavisnosti od organizacije nukleata, mogu organizovati i u drugačije nanostrukture. Nanotube, jednodimenzioni objekti slični nanovlaknima, ali sa unutrašnjom šupljinom, sintetišu se najčešće u prisustvu nosača (*eng. template*) [250] ili bez njega [251]. Pored ovih nanostrukture, PANI lanci se mogu organizovati tako da formiraju nanoštapiće [252,253], nanosfere [254,255], nanoigle [256] ili nanoploče [257].

1.2.5 Kristalografska struktura PANI

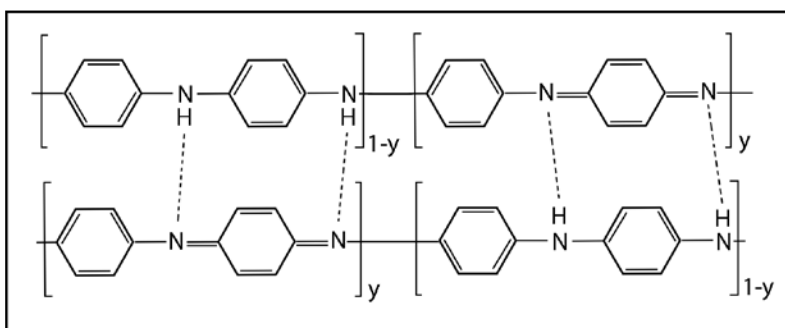
Polimeri, između ostalih i PANI, spadaju u grupu materijala koji imaju delimično kristalnu strukturu (udeo kristalne strukture u polimerima iznosi 30 – 80 %) pa se nazivaju i kristaliničnim polimerima, odnosno semikristalnim polimerima. Oni predstavljaju dvo-fazne sisteme, tj. sisteme koji u okviru svoje strukture imaju dve različito uređene regije. Faza u kojoj su polimerni lanci međusobno para-leleni i



Slika 1.15 Grafički prikaz izgleda polimernih faza.

uređeni u gusto pakovane strukture čine kristalnu regiju poli-mera, dok faza u okviru koje su lanci nasumično raspoređeni i nisu međusobno paralelni predstavlja amorfnu regiju (**Slika 1.15**).

Povećanje stepena uređenja polimernih lanaca i vrste interakcija između njih, dovodi do porasta kristaliničnosti polimera [258]. Tako će vodonične veze formirane između amino grupa polimernih lanaca kao i elektrostatička interakcija između susjednih lanaca, uticati na stepen uređenja. Kada se između amino grupa koje imaju pravilan raspored duž PANI lanaca lako formiraju međulančane jake vodonične veze i dipol – dipol interakcije, dolazi do bolje i uređenije orijentacije polimernih lanaca (**Slika 1.16**).



Slika 1.16 Šematski prikaz vodoničnih veza formiranih između PANI lanaca.

Osim toga, stepen kristaliničnosti provodnih polimera je usko povezan sa njihovom provodljivošću – što je polimerna struktura uređenija, mobilnost nosilaca naelektrisanja duž polimernih lanaca je veća, a samim tim i provodljivost. Takođe, sa većim uređenjem kristalnih domena unutar polimera smanjeno je rastojanje između lanaca, čime je omogućen i prelazak nosilaca naelektrisanja između njih, što opet povećava provodljivost. Važno je istaći da kristalna struktura nanostrukturnog PANI zavisi od uslova sinteze, kao i prisutnih jona dopanata. Na primer, *Bhadra* i saradnici su, upoređujući kristalne strukture (difraktograme) sulfonovanog PANI (PANI sintetisan u prisustvu H_2SO_4) i standardnog PANI (PANI sintetisan u prisustvu HCl), pokazali da je kristaliničnost sulfonovanog PANI veća u odnosu na standardni PANI [259]. Naime, obe vrste polimera imaju trikliničnu kristalnu rešetku sa P1 prostornom grupom simetrije, ali su parametri njihovih rešetki različiti. Sulfonacijom PANI, zapremina jedinične ćelije se povećava u poređenju sa standardnim, dok se benzenovi prstenovi, atomi azota iz glavnog polimernog lanca, kao i

sulfonske grupe iz H_2SO_4 uređuju duž kristalografskih ravni. Sulfonske grupe dva susedna polimerna lanca se nalaze sa iste strane, na relativno malim udaljenostima, što omogućava, kao što je pomenuto, formiranje vodoničnih veza i elektrostatičke interakcije između njih. Ovakva prostorna konformacija pokazuje veću kristaliničnost u odnosu na standardni PANI, kod koga je verovatnoća formiranja vodoničnih veza između susednih polimernih lanaca manja jer se atomi azota nalaze udaljeni jedan od drugog. Pored ovoga, prema nekim istraživanjima, ireverzibilni (fiksni ili strukturni) molekuli vode, vezani za atome N iz amino i/ili imino grupa PANI lanaca preko dve vodonične veze, imaju uticaj na kristalnu strukturu PANI lanaca, relativni odnos kristalna/amorfna regija i ukupnu strukturnu homogenost [260,261]. Novija ispitivanja kristalne strukture oligoanilinskih vrsta formiranih u različitim stadijumima sinteze PANI, pokazala su da morfologija krajnjeg produkta PANI zavisi od kristalografskog uređenja ovih vrsta. Ova istraživanja doprinela su razjašnjavanju veze između kristalografije i morfologije PANI nanostruktura [262].

1.3 Nanokompoziti polianilina i nanočestica metala

Raznolikost nanomaterijala prisutnih u današnje vreme pruža velike mogućnosti za njihovo kombinovanje radi dobijanja novih materijala kao što su nanokompoziti, sa velikim rasponom karakteristika i mogućih primena. Njihova svojstva prevazilaze svojstva uobičajenih kompozitnih materijala zbog nano – dimenzija i morfologije upotrebljenih punioca.

Prema istorijskim podacima, prvi nanokompozit nastao kombinacijom nanočestica Au i prirodne gume, sintetisan je 1835. godine [263], da bi kasnije, početkom 20. veka, prirodni polimeri biljnog i životinjskog porekla bili impregnirani rastvorima soli Ag i Au [263–265]. Dalji pomak u sintezi nanokompozita početkom devedesetih godina prošlog veka doveo je do pojave nove grupe kompozitnih materijala – polimernih nanokompozita, nastalih uvođenjem punila nanometarskih dimenzija u polimernu matricu. Tako su sintetisani višefazni sistemi u kojima polimerna matrica čini kontinualnu fazu, a dispergovana faza je neorgansko punilo kod koga je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Usled velikog odnosa površine i zapremine, uvođenjem male količine nanočestica u polimernu matricu može doći do značajnih promena njenih mehaničkih, termičkih, optičkih i električnih svojstava.

Polimerni nanokompoziti na bazi provodnih polimera i nanočestica metala čine noviju generaciju funkcionalnih materijala. Nanometarske dimenzije metalnih čestica omogućavaju veliki udeo površinskih atoma u odnosu na ukupan broj atoma, što utiče na površinska svojstva metala kao što su energetske nivoi, elektronska struktura i reaktivnost, koja se mogu dosta razlikovati od unutrašnjih stanja. Ovo može doprineti poboljšanju optičkih, električnih, termičkih, magnetnih i drugih svojstava nanokompozita, čime se proširuje polje primene ovih materijala. Pored toga, površina nanočestica značajno utiče i na veličinu međupovršine – dvodimenzionalno područje kontakta između dve faze, polimera i nanopunioaca, unutar koje se svojstva polimera razlikuju od svojstava polimera u masi. Kada raste udeo nanočestica u polimeru, rastojanje između čestica postaje uporedivo sa veličinom međupovršine (~ 10 nm) [266]. Relativni zapreminski udeo ove površine u odnosu na masu polimera drastično raste kako se smanjuje veličina nanočestica. Na ovaj

način se mogu menjati karakteristike samog polimera i dobiti neke nove, karakteristične za polimerni nanokompozit.

U ovom poglavlju biće predstavljeni načini sinteze polimernih nanokompozita, sa posebnim osvrtom na one koji su korišćeni u našim istraživanjima – nanokompozite na bazi provodnog polimera PANI i nanočestica bakra i zlata, kao i njihove glavne karakteristike i moguće primene.

1.3.1 Sinteza nanokompozita polianilina i nanočestica metala

Postoji čitav niz objavljenih metoda za sintezu nanokompozita na bazi provodnih polimera i nanočestica metala, koje su prilagođene ili posebno razvijene u zavisnosti od njihove dalje primene. Ovi materijali se najčešće sintetišu hemijskim [109,227,267–270] i elektro–hemijskim metodama [271,272], mada postoje i fizičke metode sinteze [273] koje najčešće podrazumevaju prosto mehaničko mešanje odgovarajućih konstituenata – faza, između kojih se formiraju slabe veze, poput vodoničnih veza ili *van der Waals* – ovih sila [274]. Nedostatak ovakvog načina formiranja nanokompozita je velika verovatnoća agregacije nanočestica (punioca), čime se poništava njihova glavna karakteristika – mala veličina/velika specifična površina. Takođe, vremenom može doći i do razlaganja polimerne matrice i odvajanja faza. Elektrohemijske metode sinteze nanokompozita zasnovane su na formiranju filmova provodnih polimera kao što je PANI [275] ili polipirol [276] na elektrodi, u koje se zatim primenom odgovarajućeg elektrodnog potencijala inkorporiraju ili deponuju anjoni metala iz elektrolita, ili se inkorporacija dešava u toku elektropolimerizacije monomera u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica metala [277].

U zavisnosti od toga da li se sinteza metalnih nanočestica odvija u toku polimerizacije ili ne, razlikuju se dva načina hemijske sinteze nanokompozita na bazi PANI i plemenitih/prelaznih metala: *ex situ* i *in situ*. *Ex situ* metode su zasnovane na polimerizaciji monomernih jedinica u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica metala. Na primer, nanokompoziti Cu–PANI, Ag–PANI i Au–PANI sintetisani su u vodi kao medijumu u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica Cu [109,267], Ag [268,269] i Au [270], redom. Prednosti *ex situ* metoda su u tome što se na ovaj način, zbog razvijenih

metoda koloidne hemije, obično dobijaju nanočestice dobro definisanih geometrijskih karakteristika koje su prethodno stabilisane i funkcionalizovane površinski aktivnim supstancijama, radi smanjenja površinske energije i mogućnosti aglomeracije čestica u toku polimerizacije. Međutim, ukoliko polimer ne interaguje sa nanočesticama, može doći do aglomeracije nanočestica, čime se narušava njihova disperzija i homogenost materijala. *In situ* metode sinteze nanokompozita započinju atomskim odnosno molekulskim prekursorima. Sinteza se odvija u rastvoru u kome je prisutna so metala ili kiselina čiji anjon sadrži jon metala (kao prekursori za formiranje nanočestica metala i istovremeno oksidaciona sredstva) i monomerne jedinice u odgovarajućem molskom odnosu, kako bi se istovremeno odvijala redukcija jona metala do nanočestica i oksidacija/polimerizacija monomernih jedinica. Ovakav način sinteze nanokompozita smanjuje broj reaktanata koji učestvuju u reakciji, kao što je oksidaciono sredstvo (npr. APS) potrebno za reakciju polimerizacije, konvencionalni dopanti za dobijanje provodnih polimera i surfaktanati/površinski aktivne supstancije u cilju formiranja stabilnijih nanočestica metala. Rastvori metalnih prekursora mogu predstavljati dopante, odnosno oksidaciona sredstva koja indukuju reakciju polimerizacije, kao što su joni Cu^{2+} , Ag^+ i Au^{3+} , sa standardnim redukcionim potencijalima (+0,34 V, +0,8 V i +1,498 V), koji mogu da iniciraju oksidaciju anilina i da se istovremeno redukuju do atoma generišući se na površini formiranih polimernih lanaca u vidu klastera ili malih čestica. Naime, formirani polimerni lanci predstavljaju neku vrstu površinski aktivne supstancije, koja prenosom naelektrisanja između čestica metala i funkcionalnih grupa ili heteroatoma polimera, nanočestice metala čine stabilnijima [107]. Prema literaturnim podacima medijumi za *in situ* sinteze nanokompozita su različiti, pa su tako Wang i saradnici, jednostavnom sintezom bez prisustva kiselina, surfaktanata ili nekih drugih komponenti u vodenom rastvoru, sintetisali Au-PANI nanokompozit prostom oksido-redukcionom reakcijom između jona Au^{3+} i monomera anilina [278]. *In situ* metode sinteze nanokompozita su moguće i na granici faza, na primer voda/ugljentetrahlorid (CCl_4), koju su koristili Zhang i saradnici za formiranje PANI nanosfera „dekorisanih“ nanočesticama Au, prečnika 2 nm [279], ili u organskoj sredini (metanol) u kojoj se obrazuju PANI nanovlakna i nanočestice Au [280,281], kao i mezoporozni nanokompozit Cu-PANI [282]. Takođe, kombinovanjem organskih

rastvarača metanola i toluena, mogu se sintetisati PANI nanosfere, veličine ≈ 350 nm, „dekorisane“ sfernim nanočesticama Au, prečnika 10 nm [283]. Prilikom sinteze nanokompozita *in situ* metodama, na intenzitet i pravac rasta nanočestica utiču funkcionalne grupe polimera, čime se dobijaju materijali sa ravnomernim prostornim rasporedom nanočestica. Međutim, zbog smanjene kontrole rasta uslovima sinteze, često se može dobiti i široka raspodela veličina čestica unutar polimera. Na primer, Han i saradnici su pokazali da se pri manjim koncentracijama jona Au^{3+} formiraju agregati nanočestica, umesto uniformno raspoređenih nanočestica Au na prethodno sintetisanim, dedopiranim PANI nanovlaknima [284]. Redukcija Au^{3+} jona se odvija na površini PANI lanaca/vlakana, gde se susreću reduktant (amino i imino grupe PANI lanaca i π elektroni benzenovih prstenova) i oksidant (Au^{3+} joni) uz istovremenu oksidaciju dedopiranog PANI, pri čemu će Au nukleusi biti locirani na površini lanaca i delimično stabilisani amino grupama. Međutim, pored kontaktnih mesta nukleusa Au i PANI matrice, druge površine nukleusa nisu efikasno zaštićene, pa lako može doći do spajanja i slepljivanja susednih nukleusa u veće agregate [284]. S druge strane, ukoliko su nanočestice Au unete u reakcioni sistem stabilisane supstancijama poput polivinilpirolidona (PVP), ili su PANI lanci dopirani tioglikolnom kiselinom, one će biti uniformno raspoređene na površini PANI nanovlakana [285,286]. PVP sadrži karbonilni kiseonik iz dipolarne imidne grupe i nosi frakciono negativno naelektrisanje, koje unapređuje elektrostatičku interakciju između Au nanočestica i pozitivno naelektrisanih PANI lanaca, slično tioglikolnoj kiselini koja ima jak afinitet prema formiranju nanočestica Au inkorporiranih u PANI nanovlakna. Na ovakav način obezbeđena je uniformnost i homogenost kompozita PANI nanovlakna/Au nanočestice.

Korišćenjem prethodno opisanih metoda mogu se dobiti različite strukture nanokompozita, odnosno polimerne matrice unutar kompozita. Najčešće se dobijaju polimerna nanovlakna [285–287] i granule [288], na čije formiranje značajno utiču eksperimentalni uslovi u kojima se odvijaju sinteze. Na primer, pokazano je da jaka kiselina, HCl, za razliku od slabije sirćetne kiseline, favorizuje formiranje granularne strukture PANI lanaca, dok slabije kiseline za iste pH vrednosti omogućavaju formiranje nanovlakana [288], kada dolazi do samoorganizacije kratkih PANI lanaca – njihovog

povezivanja π - π interakcijama, vodoničnim vezama ili *van der Waals* – ovim silama u 1D strukture [289]. Takođe, koncentracija jona metala je značajan parametar koji utiče na krajnju morfologiju nanokompozita. Wang i saradnici su uporedili morfologije nanokompozita Au-PANI, sintetisanih u vodi u prisustvu jona Au^{3+} i anilina, ali za različite molarne odnose ovih reaktanata [278]. U slučaju jednakih koncentracija reaktanata, formiraju se strukture u obliku maslačka, nanosfere Au „dekorisane“ PANI lancima u obliku bodlji, dok sa povećanjem molskog odnosa $[\text{Au}^{3+}]/[\text{anilin}]$ dužina bodlji se skraćuje, odnosno nanosfere Au teže aglomeraciji i formiranju nanokompozita u obliku kišne gliste. Može se navesti još jedan interesantan primer, kada je prilikom sinteze nanokompozita ZnO-PANI u vodenoj sredini u prisustvu prethodno sintetisanih štapića ZnO, dobijen nanokompozit pahuljaste morfologije. Međutim, sa povećanjem molskog procenta nanoštapića ZnO u kompozitu, došlo je do smanjenja veličine pahulja [290].

U cilju istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, nanokompoziti Cu-PANI i Au-PANI su sintetisani procesima hemijske oksidativne polimerizacije anilina u metanolu (sinteza nanokompozita Cu-PANI sa nanočesticama Cu sintetisanim *in situ*), na granici faza voda/toluen u prisustvu kiseline (sinteza nanokompozita Au-PANI u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica Au, *ex situ* metoda) i na granici faza voda/toluen gde je sinteza nanokompozita Au-PANI podrazumevala *in situ* sintezu nanočestica Au.

1.3.2 Osnovne karakteristike i primena nanokompozita polianilina i nanočestica metala

Nanokompoziti polimera sa nanočesticama metala mogu da naslede karakteristike konstitutivnih materijala kao što su optička, električna ili katalitička svojstva nanočestica i termička, mehanička, električna ili hemijska svojstva polimera. Međutim, često se usled međusobne interakcije nanočestica i polimera navedene karakteristike modifikuju ili se javljaju nove, karakteristične samo za dati polimerni nanokompozit. Kod ovih sistema matrica može višestruko da utiče na geometrijska svojstva i prostornu organizaciju nanočestica. Kako je površinska energija nanočestica veća od njihove ukupne vezivne energije, to omogućava niz difuzionih procesa koji dovode do rasta i promene oblika nanočestica metala. Adsorpcijom polimernih lanaca na površinu nanočestica, ovi difuzioni

procesi biće otežani i dodatno sprečeni ostvarivanjem hemijskih veza površinskih atoma metala sa funkcionalnim grupama polimera. Na ovaj način polimeri mogu sprečiti grupisanje nanočestica metala i obezbediti stabilnost metalne faze unutar formiranog nanokompozita, čime se obezbeđuje veća međupovršina kontakta između dve faze, koja ima veliki uticaj na krajnja svojstva nanokompozita.

Kada se radi o provodnom polimeru PANI, veličina, oblik, specifična površina i priroda inkorporiranih metalnih nanočestica, mogu značajno da utiču na neka od svojstava PANI, kao što su elektronska i termalna provodljivost, fizička svojstva (optička, magnetna, dielektrična), termalna stabilnost, mehaničke karakteristike (čvrstoća, Jungov modul elastičnosti, otpornost polimera na zamor i abraziju), gustina, itd. [291]. Na primer, inkorporacijom nanočestica metala (Au, Ag, Cu) u PANI matricu dobijaju se nanokompoziti boljih električnih [109,227,287,292], optičkih i dielektričnih svojstava u odnosu na čist PANI [269]. Ova svojstva su osetljiva na relativno male promene u količini prisutnih nanočestica metala u PANI matrici. Naime, *Pillalamarri* i saradnici su pokazali da sa povećanjem koncentracije jona Au^{3+} od 0,002 do 0,02 M u inicijalnoj reakcionoj smeši pri konstantnoj koncentraciji 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 [287]. 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 [292], 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 [109]. Može se reći da nanočestice metala predstavljaju provodni čvor između PANI lanaca, koji doprinosi povećanju električne provodljivosti nanokompozita u odnosu na čist PANI. S obzirom da je električna provodljivost nanočestica metala funkcija međučestičnog rastojanja, koja opada sa njegovim povećanjem, π – konjugovani polimeri predstavljaju molekulske žice koje pojačavaju kuplovanje između susednih čestica i tako utiču na povećanje električne provodljivosti [293]. Takođe, kao i kod čistog provodnog polimera, stepen kristaliničnosti odnosno uređenosti polimernih lanaca unutar nanokompozita utiče na provodljivost polimerne matrice. Na primer, *Feng* i saradnici su napravili poređenje

između nanokompozita Au–PANI, sintetisanih *ex situ* metodom u vodi u prisustvu kamforsulfonske (CSA) i hlorovodonične (HCl) kiseline [294]. Dobijeni kompoziti nanotubularne (uz CSA kao dopant) i nanovlaknaste (uz HCl kao dopant) morfologije PANI lanaca, pokazuju različite stepene kristaliničnosti. Veći stepen uređenosti PANI lanaca dobijen je kod nanotubularne morfologije, najverovatnije usled različite veličine molekula kiseline dopanata. Električne provodljivosti ovih nanokompozita se takođe razlikuju i iznose 1,07 S/cm za nanotubularni kompozit, odnosno 0,93 S/cm za nanovlaknasti kompozit. Zaključuje se da veća kristaliničnost/uređenost PANI lanaca u Au–PANI nanokompozitu dopiranom sa CSA u odnosu na Au–PANI dopiranom sa HCl, dovodi do njegove veće provodljivosti.

Električna provodljivost nanokompozita usko je povezana i sa njihovim optičkim svojstvima. Prisustvo metalnih nanočestica u PANI utiče na π – π^* apsorpcionu traku provodnog PANI preko elektrostatičke interakcije sa polimernim lanacima. Osim toga, na ovu apsorpciju utiče i dužina PANI lanaca. Što je π – π^* apsorpciona traka više pomerenka ka crvenom delu spektra, to je veća dužina konjugovanih lanaca a samim tim i provodljivost. Takođe treba napomenuti da se u apsorpcionim spektrima ovih nanokompozita često ne može uočiti rezonancija površinskog plazmona nanočestica metala. Lanci provodnih polimera, odnosno π konjugovanih molekula koji povezuju susedne nanočestice metala, stvaraju provodnu vezu između njih, skraćuju dipolni moment i dovode do perturbacije kuplovanih plazmona nanočestica [295]. S obzirom da stepen kuplovanja između površinskih plazmona zavisi od međučestičnog rastojanja, sa njegovim smanjenjem jača dipol – dipol interakcija među česticama. Ova interakcija pomera površinski plazmon ka crvenom delu spektra i dovodi do njegovog preklapanja sa π – π^* apsorpcionom trakom provodnog polimera, usled čega nije moguće uočiti apsorpciju koja potiče od nanočestica metala.

Primena nanokompozita polianilina i nanočestica metala

Međusobni uticaj karakteristika koje potiču od gradivnih konstituenata nanokompozita, nanočestica metala i provodnog polimera, čini ove materijale pogodnim za primenu u različitim oblastima, kao što su elektrokataliza, mikroelektronika, elektronski i

optički uređaji, organske baterije, senzori, antimikrobni agensi, prevlake biomedicinskih uređaja, prečišćavanje otpadnih voda i druge.

Jedno od najvažnijih svojstava nanokompozita na bazi PANI i nanočestica metala su katalitička svojstva, koja omogućavaju primenu ovih sistema kao elektrokatalizatora u različitim hemijskim reakcijama. 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. Energija veze između atoma katalizatora i molekula iz njihovog okruženja je različita, zavisno od toga koje kristalografske ravni se nalaze na površini katalizatora [296–298]. Naime, katalitička svojstva nanočestica metala zavise od njihove veličine, oblika i strukture [299–301], pri čemu uticaj oblika nanočestica potiče od kristalografskih ravni koje se nalaze na površini čestice. Kristalografske ravni nanočestica metala sa površinski centriranom kubnom rešetkom (*fcc*) visokih *Miller* – ovih (*hkl*) indeksa, imaju veliku gustinu površinski aktivnih atoma koji su koordinisani manjim brojem susednih atoma, pa i veću katalitičku aktivnost u poređenju sa ravnima manjih (*hkl*) indeksa. Međutim, kristalografske ravni visokih indeksa imaju i veliku površinsku energiju što dalje vodi strukturnoj nestabilnosti, a mogu dovesti i do smanjenja katalitičke aktivnosti nanočestica metala tokom katalitičkih ciklusa [302,303]. Možemo reći da nanočestice metala sa površinskim kristalografskim ravnima visokih (*hkl*) indeksa pokazuju dobru katalitičku aktivnost, ali je njihovo iskorišćenje moguće u jednom elektrokatalitičkom ciklusu. Međutim, sinteze nanočestica metala sa površinskim kristalografskim ravnima manjih (*hkl*) indeksa ili njihova distribucija u provodne polimere, omogućava formiranje relativno stabilnih sistema koji pokazuju dobru elektrokatalitičku aktivnost i predstavljaju dobar materijal za elektrokatalitičku primenu. Kod nanomaterijala čija je glavna karakteristika velika specifična površina, elektronska struktura površinskih atoma se razlikuje od makroskopskog kristala, što utiče na njihova katalitička svojstva. Inkorporacija nanočestica metala u PANI matricu je efikasan način da se poveća elektrokatalitička aktivnost obe komponente [273,304]. S obzirom da elektrokatalitička svojstva nanočestica metala zavise, između ostalog i od sredine u kojoj se nalaze, kada se inkorporiraju u elektroprovodnu

sredinu, poput matrice provodnih polimera (na primer PANI), njihova elektrokatalitička aktivnost se povećava [305,306]. Takođe, kao što je pomenuto, sa distribucijom metalnih nanočestica u PANI, raste elektroprovodljivost polimernih lanaca, a samim tim i elektrokatalitička aktivnost u odnosu na čist polimer. Na primer, *Granot* i saradnici su pokazali da je brzina reakcije oksidacije askorbinske kiseline 220 % veća u prisustvu nanokompozita Au–PANI kao elektrokatalizatora nego u prisustvu čistog PANI, dok je nanokompozit pet puta aktivniji u reakciji oksidacije glukoza oksidaze od čistog PANI [304]. Na drugoj strani, istraživanja *Fenga* i saradnika ukazuju da je anodna struja elektrokatalizovane reakcije oksidacije dopamina, 2,8 puta veća kod kompozita Au–PANI deponovanog na elektrodi, nego kod čistog PANI [273]. Povećana elektrokatalitička aktivnost nanokompozita u odnosu na svoje konstituente pripisuje se boljem transportu naelektrisanja kroz PANI lance u prisustvu nanočestica metala [304,307].

Zahvaljujući svojim karakteristikama, nanokompoziti Au–PANI predstavljaju dobre materijale za različite tipove elektrohemijskih senzora, npr. za detekciju askorbinske kiseline [285], glukoza oksidaze [308], elektrooksidacije dopamina [309], reakciju redukcije kiseonika [310,311], itd. Na primer, *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^{3+} u kiseloj sredini (fosforna kiselina) i u prisustvu natrijum dodecilsulfata (SDS), ima dobra elektrokatalitička svojstva prema reakciji redukcije kiseonika [310], kao i u slučaju Au–PANI nanokompozita, sintetisanog elektrostatičkom adsorpcijom i *in situ* redukcijom Au^{3+} jona na već formiranim PANI nanovlaknima [311]. Takođe, zbog visoke osetljivosti i selektivnosti, nanokompoziti Au–PANI mogu naći primenu i kao SERS (*eng. surface enhanced Raman spectroscopy*) senzori za hemijsku detekciju elemenata koji štete životnoj sredini. *Wang* i saradnici su pokazali da nanokompozit Au–PANI, kao SERS senzor, ima visoku osetljivost prema Hg^{2+} jonima [278]. Na drugoj strani, Au–PANI nanovlakna nalaze primenu i kao memorijski uređaji/čipovi u npr. informacionim tehnologijama – kompjuterima i digitalnoj elektronici [307], ali i kao elektrohemijski senzori za *in vitro* detekciju ćelija raka [312]. Ovakvi senzori rade na principu senzitivnog vezivanja između folatnih receptora prisutnih na površini ćelija raka i folata imobilisanih na nanokompozitu. Filmovi kompozita PANI i

nanočestica Au stabilisanih dimerkaptosukcinskom kiselinom, mogu se koristiti i kao detektori DNK hibridizacije, jer karboksilne grupe prisutne na površini nanočestica Au mogu da vežu enzime i druge biomolekule [313].

Polimerni nanokompoziti na bazi PANI i metalnih nanočestica predstavljaju novu generaciju materijala, koja sve više nalazi primenu kao antimikrobni materijal. Antimikrobna efikasnost ovih sistema zavisi od doprinosa obe komponente i vezana je za toksičnost koju poseduju nanočestice metala i otpušteni joni sa njihove površine, sa jedne strane, i elektrostatičku interakciju PANI lanaca, tačnije azotnih grupa PANI lanaca sa funkcionalnim grupama u ćelijskom zidu mikroorganizama, sa druge [146]. Ispitujući antimikrobnu aktivnost nanokompozita Ag–PANI vlaknaste morfologije sa različitim molarnim odnosima anilina i jona Ag^+ (50, 10 i 5), *Jia* i saradnici su pokazali da antimikrobna aktivnost nanokompozita raste sa povećanjem koncentracije Ag^+ jona, što je objašnjeno formiranjem bolje kristalne strukture PANI nanovlakana sa povećanjem sadržaja jona metala [314]. Nanokompoziti na bazi PANI i bimetalnih čestica, Au–Pd [315] i Ag–Pt [316], takođe imaju dobru antimikrobnu efikasnost. Upoređujući antimikrobne aktivnosti nanokompozita Au/Pd–PANI i Au–PANI, *Boomi* i saradnici su pokazali da već 25 ppm nanokompozita sa bimetalnim česticama vodi inhibiciji bakterijskog rasta, za razliku od 75 ppm potrebnih u slučaju nanokompozita Au–PANI [315]. Kako se mehanizam antimikrobnog delovanja nanočestica metala jednim delom vezuje za otpuštanje jona metala i njihovu elektrostatičku interakciju sa elektron – donorskim grupama ćelijske membrane, *Boomi* i saradnici navode da, u slučaju nanokompozita Ag/Pt–PANI, Pt poboljšava transport jona Ag kroz sistem, povećavajući i antimikrobnu aktivnost bimetalnog nanokompozita, u odnosu na čist PANI, npr. [316]. Pored masenog udela inkorporiranih nanočestica metala u polimer, dužina lanaca i morfologija PANI značajno utiču na antimikrobnu efikasnost nanokompozita. Naime, međusobno povezani PANI lanci obezbeđuju veliku površinu kontakta između nanokompozita i mikroba, odnosno metalnih nanočestica i mikroba. Na ovaj način onemogućeno je snabdevanje mikroba nutrientima iz okolne sredine, kao i njihovo razmnožavanje, što doprinosi njihovom postepenom umiranju.

Većina dosadašnjih istraživanja antimikrobne efikasnosti nanokompozita na bazi PANI i metalnih nanočestica, odnosi se na nanočestice Ag [314–318]. Istraživanja antimikrobne efikasnosti nanokompozita na bazi PANI i nanočestica Cu nisu do sada rađena, osim u slučaju kada su nanočestice CuO kombinovane sa ZnO u određenom masenom odnosu prilikom sinteze kompozita sa PANI [184]. Sa povećanjem masenog udela, od 20 do 80 masenih %, nanočestica CuO/ZnO u kompozitu, raste i antimikrobna aktivnost nanokompozita prema sve tri vrste ispitivanih mikroorganizama: *E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans*, i veća je od antimikrobnih aktivnosti čistog PANI i nanočestica CuO/ZnO. Istražujući ove nanokompozite, Liang i saradnici su pretpostavili mogući mehanizam njihovog delovanja na mikrobe: otpuštanje jona Zn^{2+} i Cu^{2+} sa površine nanočestica CuO/ZnO adsorbovanih na površini ćelijske membrane, mehaničko razaranje membrane izazvano penetracijom nanočestica CuO/ZnO i generisanje aktivnih kiseoničnih vrsta odnosno H_2O_2 , vrlo moćnog i za žive organizme štetnog oksidacionog agensa, na površini CuO/ZnO.

Nedostatak primene nanočestica Ag kao antimikrobnih agenasa, ako se koriste u većim koncentracijama, je toksičnost Ag^+ jona prema sisarima usled neželjene adsorpcije ovih jona na ćelijski epiderm i znojne žlezde [319,320]. Alternativa nanočesticama Ag, mogu biti nanočestice Cu u koncentracijama koje nisu toksične za sisare, s obzirom da je Cu esencijalni metal već prisutan u živom svetu i ima važnu ulogu u ljudskom organizmu (Poglavlje 1.1.6). Takođe, ljudsko telo, odnosno tkiva poseduju određene mehanizme zaštite na ćelijskom nivou od eventualne toksičnosti Cu [321,322]. Naime, Cu koji se na primer ishranom unosi u organizam, apsorbuje se preko crevne sluznice, i venom portom dovodi do jetre, odakle se inkorporira u ceruloplazmin, oslobađa u krvotok i dospeva do tkiva. Veći deo ovako apsorbovanog Cu se preko žuči oslobađa u digestivni trakt, gde se meša sa Cu iz pankreasa, crevnim tečnostima i ćelijama, i preko fecesa izbacuje iz organizma. Takođe, manje količine Cu se iz organizma izbacuju znojem i urinom, dok se vrlo male količine (manje od 100 mg, što je manje od količina gvožđa ili cinka prisutnih u organizmu) zadržavaju, i to u jetri, zatim mozgu, bubrezima i srcu. Ukoliko je na primer dijetetsko uzimanje Cu, hranom ili suplementima, kontrolisano, količina apsorbovanog i izlučenog Cu reguliše količinu koja se zadržava u telu, čime se organizam štiti od deficiteta

Cu ali i njegove potencijalne toksičnosti. Svakako, u cilju komercijalizacije nanokompozita Cu-PANI za na primer pakovanje hrane, sterilizaciju biomedicinske opreme ili za prečišćavanje otpadnih voda, potrebno je sintetisati materijale u kojima je postignuto kontrolisano otpuštanje metalnih jona, kako bi se izbegla toksičnost na bilo kom nivou, osim prema mikroorganizmima.

1.4. Cilj rada

Posmatrajući dosadašnju dinamiku istraživanja i razvoja nanočestica metala i njihovih kompozita sa provodnim polimerom polianilinom, može se zaključiti da će u bliskoj budućnosti sve prednosti ovih materijala, počev od optičkih, električnih, hemijskih, katalitičkih, pa sve do antimikrobnih, biti ekonomski iskorišćene.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, imala su za cilj da dosadašnja istraživanja ovih nanomaterijala dopune onima koja još nisu prikazana u literaturi, bilo da se radi o novim sintezama, karakteristikama ili potencijalnim primenama. Najveća pažnja je posvećena nanočesticama Cu i Au i njihovim kompozitima sa provodnim polimerom polianilinom. Proučavanje mogućnosti korišćenja nanočestica Cu i nanokompozita Cu–PANI kao antimikrobnih materijala, bio je prvi zadatak ove disertacije. U tu svrhu bilo je potrebno sintetisati nanočestice Cu, dimenzija < 10 nm, bez prisustva surfaktanata ili površinski aktivnih supstancija, da bi se olakšao njihov pristup ćelijskom zidu mikroorganizama i obezbedila slobodna površina za otpuštanje jona. Cilj je bio da se ispita antimikrobna aktivnost ovih čestica i objasni mehanizam njihovog delovanja na mikroorganizme od javnog interesa, kao što su Gram – negativne bakterije *E. coli*, Gram – pozitivne bakterije *S. aureus* i gljivice *C. albicans*, upotrebom klasičnih antimikrobnih testova i korišćenjem dostupnih metoda za praćenje promena na ćelijskim zidovima ovih mikroba. Dobijena saznanja su zatim upotrebljena u svrhu dobijanja novih antimikrobnih materijala koja do sada nisu prepoznata u literaturi. Naime, sledeći korak imao je za cilj povećanje stabilnosti i antimikrobne efikasnosti nanočestica Cu, njihovom inkorporacijom u polianilinsku matricu, koja takođe ima antimikrobna svojstva. Antibakterijska i antimikotička aktivnost dobijenog nanokompozita Cu–PANI, ispitana su i upoređena sa nanočesticama Cu i čistim PANI.

Na drugoj strani, cilj je bio da se iskoristi druga značajna karakteristika polimerne matrice PANI – električna provodljivost, koja uz odgovarajuće procese protonovanja/dopiranja može dostići provodljivost metala, što je nekoliko redova veličine veće od provodljivosti „običnih“ polimera. Kombinovanjem ovog polimera sa nanočesticama Au različitih veličina i oblika, karakterističnih optičkih, električnih i

katalitičkih svojstava, cilj je bio sintetisati nanokompozite Au-PANI dobre elektroprovodljivosti i katalitičke aktivnosti. U tu svrhu su sintetisani Au-PANI nanokompoziti novim metodama sinteze, ispitane njihove optičke, strukturne i električne karakteristike, a takođe i moguća primena nanokompozita kao nove vrste neplatinastih katalizatora, baziranih na elektrokatalitičkoj aktivnosti za reakciju redukcije kiseonika.

2.EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Priprema uzoraka

Hemikalije korišćene u disertaciji bile su komercijalni proizvodi najveće čistoće: bakar (II) hlorid dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), natrijum borhidrid (NaBH_4 , Aldrich), askorbinska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Aldrich), zlato (III) hlorid trihidrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), natrijum citrat dihidrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich), anilin (p.a. > 99,5 %, Centrohem), sumporna kiselina (H_2SO_4 , Aldrich), amonijum peroksidisulfat (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Centrohem), hlorovodonična kiselina (HCl, Aldrich), metanol (CH_3OH , Merck), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck) i toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Aldrich). Anilin je pre upotrebe destilisan pod vakuumom i čuvan na sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Za pripremanje rastvora korišćena je dejonizovana voda, prečišćena u Mili – Q – Water sistemu sa četiri jonoizmenjivačke kolone. Ovakva voda odgovara četiri puta destilovanoj vodi, električne otpornosti 18,2 M Ω .

2.1.1 Sinteza nanočestica bakra

Nanočestice Cu sintetisane su jednostavnim procesom hemijske redukcije soli bakar (II) hlorid dihidrata u prisustvu natrijum borhidrida, kao jakog redukcionog sredstva i askorbinske kiseline, kao antioksidacionog sredstva [91]. Kako bi se izbeglo formiranje oksida bakra ili njegovog hidroksida, sinteza je vršena u inertnoj atmosferi argona u slabo kiseloj sredini ($\text{pH} = 3 - 4$) uz konstantno mešanje. Rastvor soli bakra ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,5 mM) i askorbinske kiseline (1,24 mM) je izložen konstantnom protoku argona, u toku 15 minuta, kako bi se uklonili svi rastvoreni molekuli kiseonika pre dodavanja natrijum borhidrida (13,2 mM). Inicijalna svetlo plava boja reakcione smeše se gotovo trenutno menja, preko boje rđe do crveno – braon boje, karakteristične za formiranje nanočestica Cu.

2.1.2 Sinteza nanočestica zlata

Koloidne disperzije sfernih nanočestica Au su pripremljene redukcijom vodenog rastvora HAuCl_4 pomoću natrijum citrata kao redukcionog i stabilizacionog sredstva [92]. Variranjem odnosa koncentracija rastvora natrijum citrata i Au^{3+} , kontrolisana je veličina dobijenih nanočestica Au (17 i 30 nm), odnosno upotrebom manje količine natrijum citrata dobijene su veće nanočestice. U balonu sa refluks kondenzatorom, uzorak od 200 ml 1 mM HAuCl_4 je zagrejan do ključanja uz energično mešanje. Nakon toga je u rastvor brzo dodato 20 ml (za sintezu čestica veličine 17 nm), odnosno 10 ml (za sintezu čestica veličine 30 nm) 38,8 mM vodenog rastvora natrijum citrata. Promena boje reakcione smeše iz žute u boju crvenog vina ukazuje na formiranje nanočestica Au. Koloidni rastvori su ostavljeni da ključaju još 15 minuta, a zatim su ohlađeni do sobne temperature uz konstantno mešanje. Sve koloidne disperzije su do upotrebe čuvane na temperaturi $+4\text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.3 Sinteza kompozita polianilina sa nanočesticama Cu

Nanokompozit bakar–polianilin (Cu–PANI) sintetisan je metodom oksidativne poli–merizacije monomera anilina u prisustvu jona Cu^{2+} , u metanolu kao rastvaraču, na sobnoj temperaturi uz konstantno mešanje [107]. Rastvoru soli bakra ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,12 M) u metanolu, prvo je podešena pH vrednost na < 4 , 1 M rastvorom HCl, a zatim dodat

anilin (0,04 M) u molarnom odnosu Cu^{2+} : anilin =1:3. Početna fluorescentno zelena boja rastvora soli Cu, gotovo trenutno prelazi u tamno crveno – braon boju, a zatim u braon – zelenu sa formiranjem Cu–PANI nanostruktura. Reakciona smeša je ostavljena 20 h na sobnoj temperaturi uz mešanje. Dobijeni rastvor nanokompozita, uparen je do suva na rotacionom vakuum uparivaču, kako bi se uklonio metanol i u njemu rastvoreni oligomeri anilina. Nakon uparavanja, precipitat je ispran rastvorom HCl koncentracije 5 mM i osušen u vakuum sušnici na 30° C. Sprašeni uzorak nanokompozita čuvan je do upotrebe na sobnoj temperaturi u eksikatoru.

2.1.4 Sinteza kompozita polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim *ex situ*

Kompoziti polianilina sa nanočesticama Au (Au–PANI) sintetisani su na granici faza, u dvofaznom, nemešljivom voda/toluen sistemu, reakcijom površinske hemijske oksidativne polimerizacije anilina u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica Au veličine 17 nm i 30 nm [227]. U reakcionom balonu koji sadrži 32 ml smeše 5 mM vodenog rastvora APS u 1 M H_2SO_4 i 0,267 mM koloidne disperzije Au, dodat je rastvor anilina u toluenu (20 ml 31 mM). Reakcija se odvijala uz konstantno mešanje u ledenom kupatilu. U toku same reakcije moguće je pratiti proces polimerizacije anilina, promenom boje vodene faze od tirkizne, preko plave do maslinasto zelene, koja ukazuje na formiranje PANI u provodnoj, emeraldin so formi. Istovremeno, boja organske faze prelazi u narandžastu, usled formiranja oligomera anilina. Reakcija polimerizacije se odvija relativno sporo (20 h). Nakon završetka sinteze vodena faza je odvojena od organske, a zatim centrifugirana u cilju prikupljanja zelenog precipitata koji sadrži Au–PANI nanokompozit. Precipitat je nakon toga redispergovan u etanolu i ponovo centrifugiran, a zatim ispiran 5 mM rastvorom H_2SO_4 u etanolu i osušen u vakuum sušnici 3 h na 60° C. Osušeni i sprašeni uzorci nanokompozita čuvani su na sobnoj temperaturi u eksikatoru. Uzorci Au–PANI sintetisani u prisustvu nanočestica Au veličina 17 nm i 30 nm u daljem tekstu nose oznake 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI.

2.1.5 Sinteza kompozita polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim *in situ*

Nanokompozit Au–PANI u kome su nanočestice Au sintetisane *in situ*, dobijen je metodom oksidativne polimerizacije anilina u prisustvu jona Au^{3+} kao oksidacionog sredstva koji aktivira anilin za polimerizaciju [323]. Polimerizacija se odvijala na sobnoj temperaturi uz mešanje na granici faza voda/toluen, pri čemu se u vodenom rastvoru nalazila rastvorena HAuCl_4 , a organskom anilin rastvoren u toluenu. Variranjem odnosa jona Au^{3+} i anilina, 1:1, 1:2 i 1:4 dobijaju se različiti produkti reakcije, oligomeri PANI, nanokompozit Au–PANI i nanočestice Au, redom. Za sintezu nanokompozita Au–PANI ($\text{Au}^{3+} : \text{anilin} = 1:2$), 10 ml vodenog rastvora 0,05M HAuCl_4 je pomešano sa 10 ml 0,1M rastvora anilina u toluenu. Nakon izvesnog vremena (~ 1 h), vodena faza reakcione smeše menja boju u braon a zatim prelazi u maslinasto zelenu, ukazujući na formiranje dopiranog, provodnog oblika PANI. Po završetku reakcije polimerizacije (20 h), vodena faza je odvojena od organske, filtrirana i ispirana 5 mM vodenim rastvorom H_2SO_4 . Osušen (3 h na 60°C) i sprашen uzorak nanokompozita, čuvan je do upotrebe na sobnoj temperaturi u eksikatoru.

2.1.6 Sinteza čistog polianilina

Radi poređenja karakteristika nanokompozita Cu–PANI i Au–PANI sa karakteristikama samog polimera PANI, sintetisan je čist PANI kao referentni uzorak. Za sintezu je korišćena ista procedura kao u sekciji 2.1.5, odnosno reakcija hemijske oksidativne polimerizacije anilina na granici faza voda/toluen. Oksidaciono sredstvo APS koncentracije 5 mM, rastvoren je u vodenom rastvoru 1 M H_2SO_4 , dok je anilin koncentracije 31 mM rastvoren u toluenu. Reakcija polimerizacije se izvodi uz konstantno mešanje u ledenom kupatilu (20 h). Vodena faza smeše menja boju od tirkizne, preko indigo plave do maslinasto zelene, dok boja toluenske faze prelazi u narandžastu. Nakon završetka reakcije, vodena faza je dekantovanjem odvojena od organske, a zatim centrifugirana. Precipitat – čist PANI odvojen od supernatanta, ispiran je 5 mM rastvorom

H₂SO₄ u etanolu i osušen u vakuum sušnici na 60° C u toku 3 h. Osušen uzorak PANI je sprашen u avanu i čuvan na sobnoj temperaturi u eksikatoru.

2.2 Uređaji i metode

- ❖ UV–Vis spektroskopija. Za određivanje optičkih karakteristika koloidnih disperzija Cu i Au, kao i vodenih faza sintetisanih nanokompozita i čistog polimera PANI, snimljeni su apsorpcioni spektri na instrumentu Thermo Evolution 600 UV–Vis spectrophotometer. Za merenja su korišćene kvarcne kivete dimenzija 1cm x 1cm x 4.5 cm (optički put 1cm).
- ❖ Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR. Vibracioni spektri sprашenih uzoraka nanokompozita i čistog PANI, dispergovani u KBr–u i kompresovani u pastile, su analizirani na instrumentu Nicolet 6700 FTIR Spectrometer (Thermo Scientific, USA), sa rezolucijom 2 cm⁻¹ u opsegu 4000–400 cm⁻¹, odnosno na instrumentu Thermo Nicolet Corporation Model 380 Fourier transform IR Spectrophotometer (Attenuated Total Reflection Mode) za uzorak nanokompozita Cu–PANI.
- ❖ Ramanska spektroskopija. Struktura dobijenih nanokompozitnih sistema i čistog PANI, je određena snimanjem ramanskih spektara na uređaju Thermo Scientific DXR Raman microscope, opremljenim optičkim mikroskopom i CCD detektorom. HeNe laserski snop (talasne dužine 633 nm, snage 0,3 mW) je fokusiran na uzorak objektivom čije je uvećanje x 50. Rasejana svetlost je analizirana spektrografom sa difrakcionom rešetkom koja sadrži 1200 ureza/mm.
- ❖ Rendgeno strukturalna analiza – XRD. Kristalna struktura nanokompozita Au i PANI kao i čistog PANI je dobijena pomoću Rigaku SmartLab Diffractometer, koristeći Cu K α liniju. Intenzitet difrakcije je meren skanirajućom tehnikom uz korake merenja od 0,03° i brzinom merenja od 5 °/min. Kristalografska svojstva Cu–PANI su određena Bruker D8 Advance difraktometrom, sa fokusirajućim germanijumskim kristalom kao primarnim monohromatorom (tip Johanson) koji generiše Cu K α liniju (vreme koraka: 6 ili 8 s; korak: 0,028 ° ili 0,058 °).
- ❖ Transmisiona elektronska mikroskopija – TEM. Morfologija nanočestica Au, nanokompozita Au–PANI i čistog PANI je određena pomoću instrumenta JEOL JEM–2100 LaB6 maksimalnog ubrzanja elektrona od 200 kV, dok je morfologija i veličina nanočestica

Cu utvrđena JEOL–1200 EX transmisionim elektronskim mikroskopom pri naponu od 120 kV. Morfologija i mikrostruktura nanokompozita Cu–PANI je ispitivana TEM JEOL–JEM–2100, pri naponu od 200 kV. Praškasti uzorci nanokompozita i čistog polimera su redispergovani u destilovanoj vodi i sonifikovani 30 min a zatim naneti na bakarne mrežice prekrivene tankim slojem ugljenika, dok su koloidi Cu i Au kao i Cu–PANI naneti kao što su i pripremljeni.

- ❖ Skanirajuća elektronska mikroskopija – SEM. Morfologija uzoraka je određena i pomoću JEOL JSM–6610 LV skanirajućeg elektronskog mikroskopa. Mikrografije uzoraka dobijene su pomoću emisije sekundarnih elektrona kao i u režimu u kome se detektuju elektroni rasejani unazad (BSE). Hemijski sastav materijala određivan je putem difrakcije X–zračenja emitovanog izbacivanjem elektrona iz unutrašnjih nivoa atoma na površini uzorka pomoću modula za analizu X–zraka koji je u sastavu instrumenta (EDX).
- ❖ Skanirajuća elektronska mikroskopija sa emitujućim poljem – FESEM. Mikrostruktura i morfologija sintetisanog uzorka Cu–PANI je analizirana skanirajućom elektronskom mikroskopijom sa emitujućim poljem na Zeiss ULTRA plus instrumentu, sa energetski disperzivnim spektrometrom (EDXS, Inca 400, Oxford Instruments) i skanirajućim elektronskim mikroskopom SEM, JEOL JSM–6610 LV.
- ❖ Elementarna analiza. Sadržaj C, H, N i S u sintetisanim uzorcima nanokompozita Au i PANI i čistog polimera je određen na instrumentu Elemental Analyzer Vario EL III (Elementar).
- ❖ Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom – ICP–AES. Sadržaj Au u koloidnoj disperziji i u nanokompozitima, kao i sadržaj Cu, je određen pomoću ICP–AES Spectroflame 17 instrumenta, na 4 MHz, odnosno pomoću ICP–AES Spectroflame P instrumenta, na 27,12 MHz i 2,5 kW. Uzorci su pripremljeni rastvaranjem koloida Au (0.1 ml) odnosno nanokompozita 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI (1.1 mg) u 0.9 ml odnosno 2 ml carske vode (smeša koncentrovane azotne i hlorovodonične kiseline u odnosu 1:3). Sadržaj Au u kompozitu Au–PANI je utvrđen rastvaranjem 1 mg uzorka u 5 ml carske vode, dok je količina Cu inkorporiranog u nanokompozit Cu–PANI određena rastvaranjem 10 µl kompozita u 5 ml koncentrovane azotne kiseline.

- ❖ Električna provodljivost. Provodljivost uzoraka nanokompozita Au i PANI i čistog polimera je merena AC mostom (Wayne Kerr Universal Bridge B 224) na fiksnoj frekvenciji od 1,0 kHz. Prahovi su kompresovani između klipova od nerđajućeg čelika pod pritiskom od oko 80 MPa.
- ❖ Antimikrobni testovi. Antimikrobna aktivnost nanočestica Cu i nanokompozita Cu–PANI je kvantitativno određena za tri mikroorganizma: Gram – negativnu bakteriju *Escherichia coli* (ATCC 25922), Gram – pozitivnu bakteriju *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) i gljivicu *Candida albicans* (ATCC 10259). Inokulum svakog pojedinačnog mikroorganizma je pripremljen zasejavanjem određene kulture u triptonsoja bujonu (TSB, Torlak, Srbija), koji je zatim dopunjen 0,6 % ekstraktom kvasca (Torlak, Srbija) i ostavljen preko noći na 37 °C. Pripremljeni su 1 % test rastvori inokuluma mikroorganizama (3 ml) sa različitim koncentracijama koloida Cu i nanokompozita Cu–PANI u fiziološkom rastvoru (8.5 g u 1 l destilovane vode) kao i kontrolni uzorci (bez koloida Cu za ispitivanje antimikrobne efikasnosti koloida Cu, odnosno čist PANI za ispitivanje antimikrobne efikasnosti nanokompozita Cu–PANI). Koloid Cu je korišćen kako je i pripremljen, dok je spraseni uzorak Cu–PANI rstvaran u sterilisanom fiziološkom rastvoru. Svi pripremljeni test rastvori su inkubirani 2 h (za koloid Cu), odnosno 1 i 2 h (za nanokompozit Cu–PANI) na 37 °C. Nakon inkubacije, po 100 µl svakog uzorka je decimalno razblaženo u sterilnom fiziološkom rastvoru. Iz svakog ovako pripremljenog rastvora je odvojeno 100 µl, zasejano u sterilnu Petri – šolju na čvrstoj podlozi triptonsoja agara (TSA, Torlak, Srbija) i inkubirano 24 h na 37 °C. Nakon perioda inkubacije određen je broj izraslih kolonija (CFU). Procenat mikrobne redukcije (R, %) je izračunat pomoću formule

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

gde C_0 predstavlja CFU kontrolnog uzorka a C CFU tretiranih uzoraka.

- ❖ Mikroskopija atomskih sila – AFM. Mikrostrukturne i morfološke promene mikrobnih ćelija su praćene AFM Quesant–Scope Universal Scanning (Ambios Technology, USA) instrumentom, upoređivanjem morfologije ćelija mikroba pre i nakon njihovog kontakta sa nanočesticama Cu i nanokompozitom Cu–PANI. Mikroorganizmi su za analizu

pripremljeni centrifugiranjem (13000 rpm, 1 min) njihovog rastvora u TSB a zatim ispiranjem sterilnim fiziološkim rastvorom. Tako pripremljeni mikroorganizmi su inkubirani sa koloidom Cu (32 ppm) 2 h i nanokompozitom Cu-PANI (1, 2, 5, 10 i 20 ppm) 1 h i 2 h na 37 °C. Čelije su zatim fiksirane 1 h u 2,5 % gluteraldehidu i ispirane tri puta fosfatnim puferom (13000 rpm, 3 min). Za AFM ispitivanja 20 µl ovako pripremljenih suspenzija je naneto na odgovarajuće MICA diskove pomoću spin – kotera (3500 rpm, 1 min).

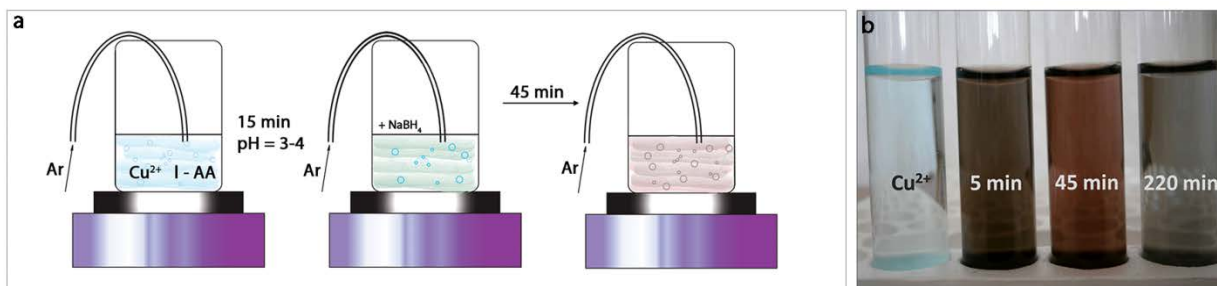
- ❖ Elektrohemijska merenja – Elektrohemijska svojstva uzorka nanokompozita Au-PANI su ispitana Gamry PCI-4/750 potencijostat/galvanostatom, pomoću konvencionalne elektrohemijske ćelije sa tri elektrode: Pt folijom kao kontra elektrodom, kalomelskom elektrodom (SCE) kao referentnom i disk elektrodom od staklastog ugljenika (GC) (geometrijski poprečni presek iznosi 0,196 cm²). Kap suspenzije uzorka, koja je pripremljena redispergovanjem i homogenizovanjem, 30 minuta u ultrazvučnom kupatilu, 5 mg nanokompozita u 1 ml smeše etanol/voda (40 v/v %), je naneta na GC disk elektrodu i osušena pod strujom azota, a zatim prekrivena sa 10 µl 0,05 % rastvorom nafiona u etanolu. Rastvarač je uklonjen uparavanjem. Ciklična voltometrija i voltometrija sa rotirajućom disk elektrodom (RDE) su izvedene u 0,1M vodenom rastvoru KOH. Za ove eksperimente su korišćeni N₂ i O₂ visoke čistoće (5N).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Sinteza i karakterizacija nanočestica Cu

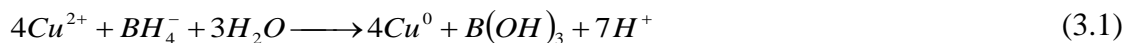
3.1.1 Sinteza nanočestica Cu

Koloidni rastvor Cu sintetisan je redukcijom soli bakra (CuCl_2) jakim redukcionim sredstvom (NaBH_4), u inertnoj atmosferi u prisustvu askorbinske kiseline [91], kao što je šematski prikazano na **Slici 3.1a**. Formiranje nanočestica Cu je vizuelno praćeno, promenom boje reakcione smeše od svetlo plave, preko tamno zelene do krajnje bordo-crvene boje (**Slika 3.1b**). Promena boje reakcione smeše je posledica interakcije prisutnih delokalizovanih elektrona, uglavnom sa površine čestica, sa upadnim elektromagnetnim zračenjem i praćena je procesima nukleacije, formiranja nukleusa i njihovog srastanja do krajnjih dimenzija nanočestica. Kada se koloidni rastvor izloži svetlosti, nanočestice Cu apsorbuju deo upadnog elektromagnetnog zračenja, dok se drugi deo svetlosti reflektuje, dajući reakcionoj smeši karakterističnu boju.



Slika 3.1 a) Šematski prikaz sinteze nanočestica Cu; b) Promena boje koloidnog rastvora Cu u toku starenja.

Na svojstva ovako sintetisanih nanočestica jednim delom utiče jačina i molekulska struktura redukcionog sredstva korišćenog za sintezu [62]. Jako redukciono sredstvo, poput NaBH_4 u ovom eksperimentu, omogućava brz proces nukleacije, odnosno formiranje velikog broja malih nukleusa u inicijalnoj fazi eksperimenta, što ima za rezultat obrazovanje manjih nanočestica Cu i usku raspodelu veličina u završnoj fazi sinteze. Mehanizam formiranja nanočestica Cu redukcijom NaBH_4 može se prikazati sledećom hemijskom reakcijom:



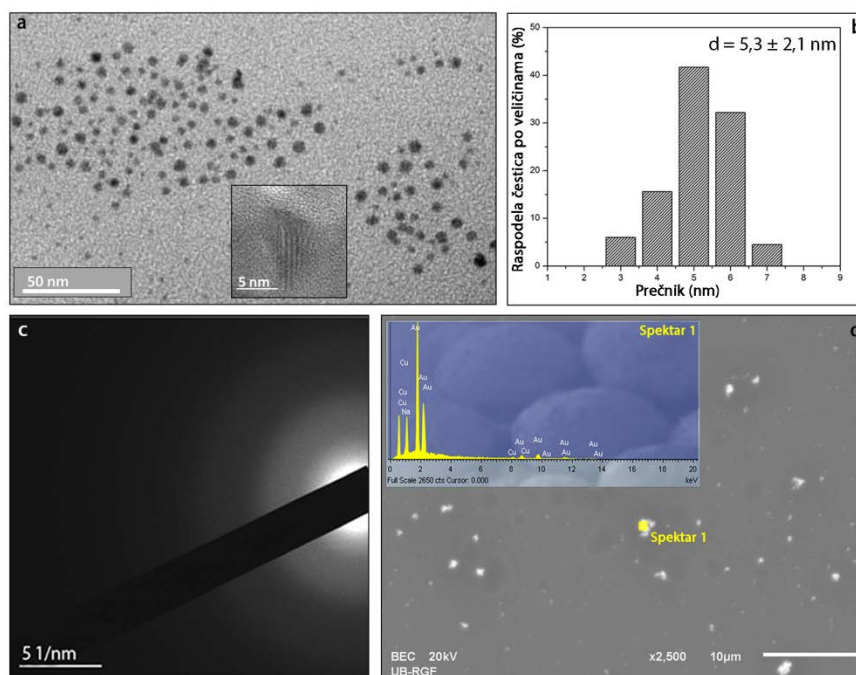
Ova reakcija se odigrava istovremeno sa homogenom hidrolizom BH_4^- jona koji se u rastvoru nalaze u višku i može se predstaviti sledećim reakcijama:



Reakcija hidrolize borhidridnih (BH_4^-) jona do boratnih (BO_3^{3-}) jona u vodi je spora reakcija, međutim prisustvo nanočestica metala katalizuje ovu reakciju [324,325]. U toku reakcije prisutni boratni joni privremeno stabilišu nanočestice metala, adsorbujući se na njihovoj površini, čime povećavaju efektivnu koncentraciju elektrona u česticama Cu. Na ovaj način stvara se elektrostatička barijera za agregaciju nanočestica do većih dimenzija i povećava se stabilnost koloida.

3.1.2 Morfologija nanočestica Cu

Raspodela veličina sintetisanih nanočestica Cu i njihova morfologija određena je transmissionom i skanirajućom elektronskom mikroskopijom (**Slika 3.2a,d**). Rezultati pokazuju usku raspodelu veličina izolovanih nanočestica Cu sfernog oblika, koje ne formiraju agregate, sa srednjim prečnikom $d = 5,3$ nm i standardnom devijacijom 2,1 nm (**Slika 3.2b**). Metodom visoko-rezolucione transmisione mikroskopije (**Dodatak na Slici 3.2a**) pojedinačne nanočestice Cu, uočene su kristalografske ravni na međusobnom rastojanju od 0,2041 nm, što odgovara kristalnoj ravni (111) nanočestica Cu [326]. Takođe, na difraktogramu elektrona prikazanom na **Slici 3.2c**, mogu se videti difuzioni prstenovi koji potiču od polikristalne strukture površine nanočestice Cu [327]. Dva najsvetlija difrakciona prstena odgovaraju ravnima (111) i (220), odnosno površinski centriranoj kubnoj kristalnoj rešetki (*fcc*) makroskopskog kristala Cu, prostorne grupe simetrije *Fm3m*. Na mikrofotografiji nanočestica Cu (**Slika 3.2d**) u BSE modu, u kojem kontrast na slici direktno zavisi od atomskog broja elemenata u uzorku, uočavaju se svetle tačke koje pripadaju česticama Cu, što potvrđuje kvalitativna analiza elemenata EDX metodom.

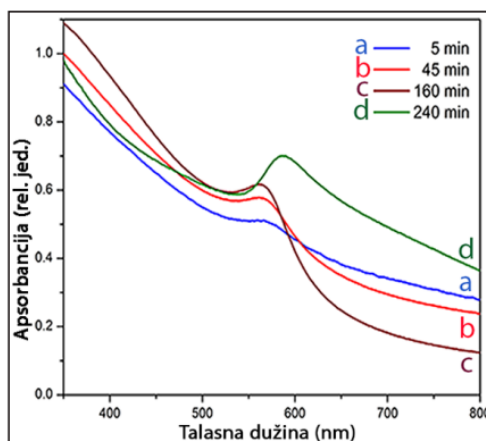


*Slika 3.2 a) TEM mikrografija koloida Cu sa HRTEM slikom pojedinačne čestice (Dodatak);
 b) Raspodela čestica Cu po veličinama; c) Elektronska difrakcija nanočestica;
 d) SEM mikrografija koloida Cu sa odgovarajućim EDX spektrom.*

3.1.3 Optička svojstva nanočestica Cu

Interakcija elektromagnetnog zračenja sa nanočesticama Cu se pored promene boje koloidnog rastvora, može pratiti i UV–Vis spektrofotometrijskom metodom, kao promena apsorpcije (njenog intenziteta i oblika) sa talasnom dužinom EM zračenja. Naime, kada frekvencija upadnog EM zračenja postane rezonantna sa koherentnim oscilovanjem provodnih elektrona, uglavnom sa površine čestica metala, u apsorpcionom spektru koloidnog Cu pojavljuje se apsorpciona traka površinskog plazmona (SPR; **Slika 3.3**). Ovo proističe iz činjenice da na osnovu frekvencije ultraljubičaste i vidljive svetlosti ($\sim 10^{15}$ Hz), dubina prodiranja svetlosti u metal iznosi oko 1 nm, tj. nekoliko atomskih slojeva, što dovodi do zaključka da se samo elektroni u površinskom sloju nanočestice metala ekscituju i proizvode oscilacije površinskog plazmona. Otuda, gustina ovih elektrona određuje frekvenciju oscilovanja površinskog plazmona nanočestica Cu. Pored toga, na obrazovanje

SPR pika, na njegov oblik, intenzitet i položaj, utiču različiti stadijumi formiranja nanočestica u toku starenja koloidnog rastvora, kao što se može videti na **Slici 3.3**.

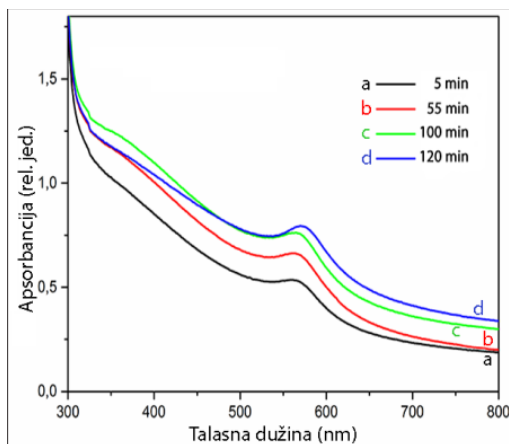


Slika 3.3 UV–Vis apsorpcioni spektar koloida Cu u funkciji vremena starenja.

Prvi stadijum formiranja nanočestica Cu predstavlja proces nukleacije, kada atomi Cu formiraju male nukleuse, klastere manje od 5 nm. Kao rezultat interakcije prisutnih delokalizovanih elektrona i EM zračenja, već 5 minuta nakon početka reakcije, u apsorpcionom spektru koloida Cu pojavljuje se široka apsorpciona traka na 568 nm [24]. Sa starenjem koloida, intenzitet ovog apsorpcionog pika raste, postaje oštiji i pomera se ka manjim talasnim dužinama (562 nm), što predstavlja sledeći stadijum – rast nukleusa difuzijom, njihova agregacija i srastanje do krajnjih dimenzija. Do promene intenziteta, oblika i položaja apsorpcionog pika dolazi usled povećanja gustine nosilaca naelektrisanja, adsorbovanih na površini čestica, sa vremenom [324,325]. Nakon 4 sata od početka reakcije, količina naelektrisanja na površini čestica se redukuje, narušava se elektrostatička barijera, troše se stabilizacioni faktori – molekuli askorbinske kiseline i joni borhidrida, što utiče na pomeranje apsorpcionog pika ka većim talasnim dužinama (580 nm) i njegovog širenja. Ovo ukazuje na početak oksidacije nanočestica Cu, koju prati promena boje reakcione smeše u maslinasto zelenu.

U cilju ispitivanja stabilnosti koloida Cu u realnim uslovima, jedan deo reakcione smeše je odvojen, 45 minuta od početka reakcije i ostavljen na vazduhu i sobnoj temperaturi. Postojanost nanočestica Cu, odnosno njihova postepena oksidacija, praćena je UV–Vis spektrofotometrijom. S obzirom da su sintetisane nanočestice malih dimenzija sa

velikim brojem površinskih, nekoordinisanih atoma, očekuje se da čestice relativno brzo oksiduju. Međutim, koloid u toku procesa starenja na vazduhu ostaje stabilan 100 min, što je i potvrđeno, prvo kao promena boje reakcione smeše u maslinasto zelenu nakon 100 min, a zatim i UV–Vis spektrofotometrijom, kada nakon 100 min dolazi do opadanja intenziteta apsorpcionog pika i njegovog pomeranja ka većim talasnim dužinama, tj. crvenom delu spektra (**Slika 3.4**).



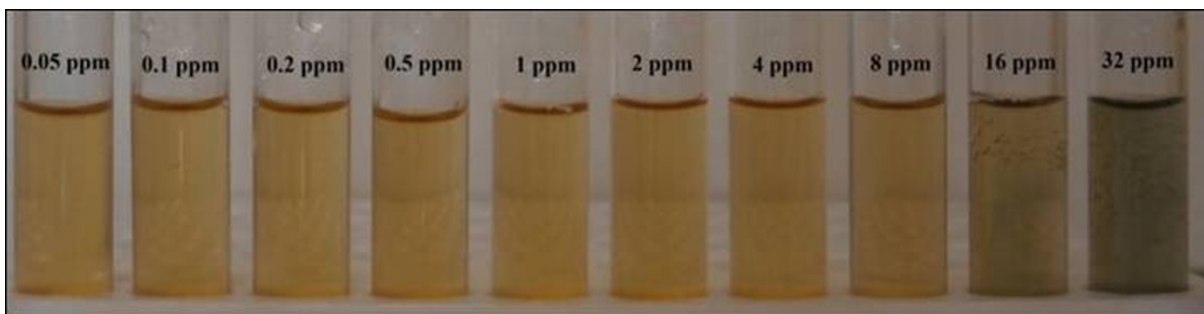
Slika 3.4 UV–Vis apsorpcioni spektar koloida Cu u funkciji vremena starenja koloida na vazduhu.

Na osnovu postojećih literaturnih podataka, i činjenice da apsorpcioni pik na 800 nm nije prisutan [328,329], možemo reći da proces oksidacije nanočestica Cu, nakon dva sata stajanja na vazduhu, dovodi do formiranja jezgro–ljuska strukture, sa česticom Cu unutar strukture i tankim oksidnim slojem (CuO, Cu₂O) oko nje [330].

3.1.4 Ispitivanje antimikrobne efikasnosti nanočestica Cu

3.1.4.1 Kvantitativna antimikrobna analiza

Antimikrobna aktivnost koloidnog rastvora Cu različitih koncentracija (**Slika 3.5**), kvantitativno je ispitana na razvoj jednoćelijskih patogenih mikroorganizama: Gram (–) bakteriji *E. coli*, Gram (+) bakteriji *S. aureus* i gljivici *C. albicans*. Analiza uticaja nanočestica Cu na razvoj patogenih mikroba, urađena je određivanjem broja preživelih kolonija nakon dva sata izlaganja nanočesticama Cu.



Slika 3.5 Fotografije koloidnog rastvora Cu različitih koncentracija. u prisustvu bakterije E. coli i fiziološkog rastvora.

Za ispitivanje antimikrobne efikasnosti nanočestica Cu, korišćene su različite koncentracije koloidnog rastvora Cu, koje su zavisile od bioloških karakteristika testiranih mikroba. S obzirom da je najbolja antimikrobna efikasnost postignuta za koncentracije koloida ≥ 8 ppm u toku dva sata kontakta sa mikrobima, u **Tabeli 1** su prikazani rezultati koji odgovaraju ovim koncentracijama koloida Cu.

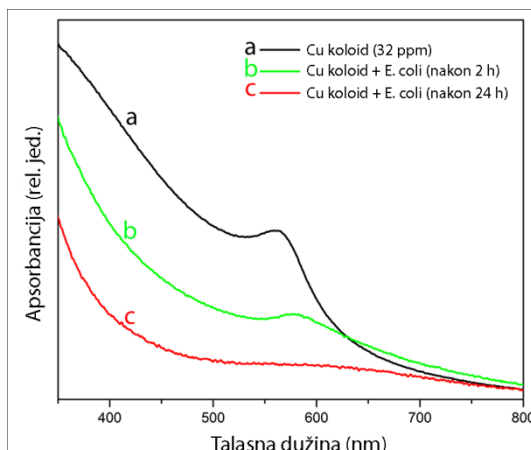
Tabela 1 Rezultati antimikrobne aktivnosti koloida Cu

Koncentracija koloida Cu (ppm)	Mikroorganizam	Početni broj kolonija (CFU)	Broj kolonija nakon 2 h kontakta sa koloidom Cu	Redukcija mikroba, (%)
8	<i>E. coli</i>	$5,0 \times 10^6$	$6,8 \times 10^3$	99,9
16			46	99,9
32			<10	99,9
8	<i>S. aureus</i>	$3,0 \times 10^6$	$4,1 \times 10^5$	86,3
16			$1,4 \times 10^5$	95,3
32			$6,0 \times 10^4$	98,0
8	<i>C. albicans</i>	$1,5 \times 10^6$	$2,4 \times 10^5$	84,0
16			$3,0 \times 10^4$	98,0
32			$1,8 \times 10^2$	99,9

Rezultati testa za kvantitativno određivanje antimikrobne aktivnosti ukazuju da sa povećanjem koncentracije koloida, broj izraslih kolonija mikroorganizama ima trend opadanja za sve vrste ispitivanih mikroba. Nakon dva sata kontakta, najveća koncentracija

koloida Cu (32 ppm) redukuje više od 98 % svih ispitivanih kolonija. Najveći procenat redukcije (99,9 %) ostvaren je u slučaju *E. coli*, za sve koncentracije koloida, dok za maksimalnu koncentraciju od 32 ppm možemo reći da je redukcija ove bakterije potpuna (< 10). Takođe, postignuta je gotovo potpuna inhibicija rasta kolonija *C. albicans* (99,9 %) pri koncentraciji koloida od 32 ppm, dok je redukcija bakterija nešto manja za *S. aureus* (98,0 %). Manje koncentracije koloida Cu pokazuju dobru, ali ne maksimalnu redukcionu sposobnost prema *C. albicans*, kao i u slučaju *S. aureus*. Razlog za manju antimikrobnu efikasnost koloida Cu prema *S. aureus* i *C. albicans* u odnosu na *E. coli*, verovatno leži u građi i načinu funkcionisanja ćelija ovih mikroba. Naime, površina ćelije *S. aureus* je zaštićena peptidoglikanskim slojem, debljine 20 – 80 nm, koji poseduje i *E. coli*, ali kao mnogo tanji sloj (7 – 8 nm) [331], pa je i otpornost *S. aureus* na spoljašnje uticaje veća nego kod bakterije *E. coli*. Na drugoj strani ćelijski zid gljivice *C. albicans* je krut, sastavljen od manoproteina, hitina i polisaharida koji igraju značajnu ulogu u očuvanju ćelija gljivice od spoljašnjih uticaja [332].

Kao dodatni eksperiment prethodnim testovima, snimljeni su apsorpcioni spektri koloida Cu pre i nakon 2 i 24 h kontakta sa bakterijom *E. coli* (Slika 3.6). Nakon dva sata inkubacije, test rastvor sadrži nanočestice Cu sa tankim oksidovanim slojem na površini, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim ispitivanjem stabilnosti koloida Cu na vazduhu. Međutim, prema literaturnim podacima, direktan kontakt nanočestica Cu sa ćelijama mikroba takođe dovodi do oksidacije površine nanočestice i doprinosi otpuštanju jona Cu sa njihove površine [333,334]. Ova reakcija je brža nego reakcija oksidacije nanočestica Cu u rastvoru, usled prisustva rastvorenog kiseonika. S obzirom da redukcija mikroba dostiže maksimum nakon dva sata kontakta u prisustvu maksimalne koncentracije koloida od 32 ppm, može se zaključiti da je najveći deo prisutnih nanočestica Cu oksidovan u direktnom kontaktu sa mikrobima uz otpuštanje Cu jona. Nakon 24 sata interakcije čestica sa bakterijom, apsorpcioni pik u potpunosti nestaje, ukazujući na kompletnu potrošnju nanočestica Cu u interakciji sa *E. coli*.



Slika 3.6 Apsorpcioni spektri a) koloida Cu (32 ppm) na vazduhu i nakon b) 2 h i c) 24 h interakcije sa *E. coli*.

Dosadašnji rezultati ispitivanja antimikrobne aktivnosti metalnih nanočestica, koji se mogu pronaći u literaturi, ukazuju na činjenicu da je teško razdvojiti antimikrobnu efikasnost nanočestica od efikasnosti jona otpuštenih sa površine čestice [14]. Postoje oprečna mišljenja da direktna interakcija nanočestica Cu i Ag sa ćelijskom membranom mikroba ne zavisi od otpuštenih metalnih jona u rastvor [169,335], odnosno da antibakterijska efikasnost nanočestica Cu, zavisi ne samo od njihove koncentracije već i od jona Cu otpuštenih sa njihove površine i adsorbovanih na ćelijama mikroba [15,336]. Takođe, jedna grupa istraživača [14,16] ukazuje da prisustvo oksidacionog sloja na površini nanočestica Cu doprinosi boljoj antimikrobnoj aktivnosti nego u slučaju elementarnog Cu, dok druga grupa istraživača [137] upoređujući aktivnost nanočestica Cu i Ag, manju antimikrobnu efikasnost nanočestica Cu pripisuje oksidovanom sloju na površini Cu za razliku od nanočestica Ag koje nisu oksidovale. Pored toga, istraživanja toksičnosti nanočestica Cu prema mikroorganizmima ukazuju da je ona rezultat cikličnih redoks reakcija između $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ jona koje se odvijaju na površini ćelija [333], pri čemu se obrazuju reaktivne kiseonične vrste (ROS) koje oštećuju ćelijske funkcije. Posmatrajući do sada rađene studije, može se reći da složen mehanizam toksičnosti metalnih nanočestica zavisi od različitih faktora kao što su fizičko–hemijska svojstva nanočestica (njihov prečnik i površinsko naelektrisanje), koncentracija nanočestica, uslovi inkubacije sa mikrobima

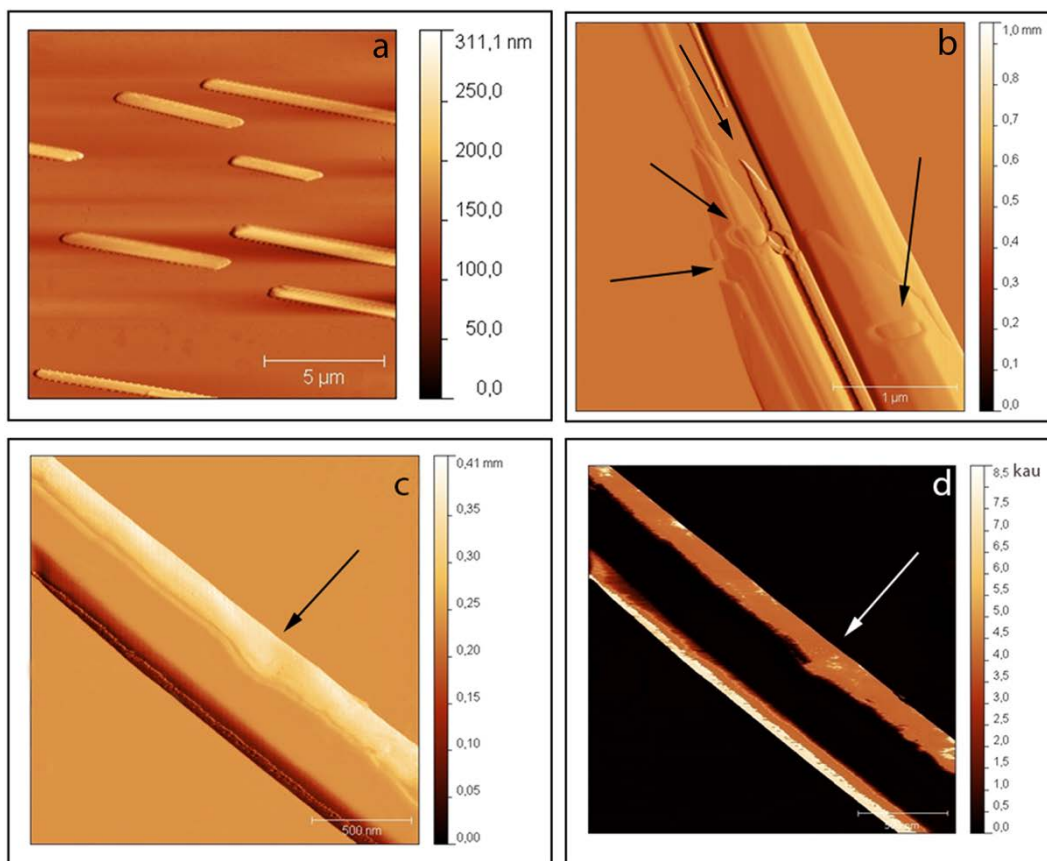
(vreme, temperatura, pH, aerobni/anaerobni uslovi) i početna koncentracija kolonija mikroba.

Upoređujući rezultate iz literature sa rezultatima naših ispitivanja, možemo zaključiti da je interakcija nanočestica Cu sa mikroorganizmima veoma složena i da se sastoji iz nekoliko reakcija koje se istovremeno odvijaju. Prvo, sinergistički efekat nanočestica Cu i otpuštenih jona sa njihove površine, odgovoran je za veoma dobru antimikrobnu efikasnost ispoljenu nakon samo 2 h kontakta sa mikrobima. Drugo, joni Cu^{2+} i Cu^+ se ponašaju kao donori i akceptori elektrona [147] i lako reaguju sa elektronima negativno naelektrisanog ćelijskog zida mikroba ili se vežu za odgovarajuća aktivna mesta koja čine aminokiseline (donorski atomi S iz cisteina i metionina, odnosno donorski atomi N iz histidina), obrazujući reaktivne slobodne radikale koji izazivaju peroksidaciju masti, denaturaciju i oksidaciju proteina, oštećujući na taj način citoplazmu i DNK testiranih mikroorganizma. Takođe treba istaći da su inhibitorne koncentracije nanočestica Cu, korišćene u našem slučaju, manje od vrednosti koncentracija korišćenih kod drugih sličnih sistema na kojima je testirana antimikrobna aktivnost Cu [171,337] a samim tim i manje toksične za ćelije koje ne pripadaju mikroorganizmima.

3.1.4.2 AFM analiza mikroorganizama u prisustvu nanočestica Cu

Pored kvantitativne antimikrobne analize, AFM metodom su posmatrana oštećenja na ćelijama mikroorganizama nastala dva sata nakon njihovog kontakta sa koloidnim rastvorom Cu, maksimalne koncentracije. Kao kontrolni uzorci, korišćeni su mikrobi bez prisustva nanočestica Cu, pripremljeni na isti način kao i uzorci sa nanočesticama Cu.

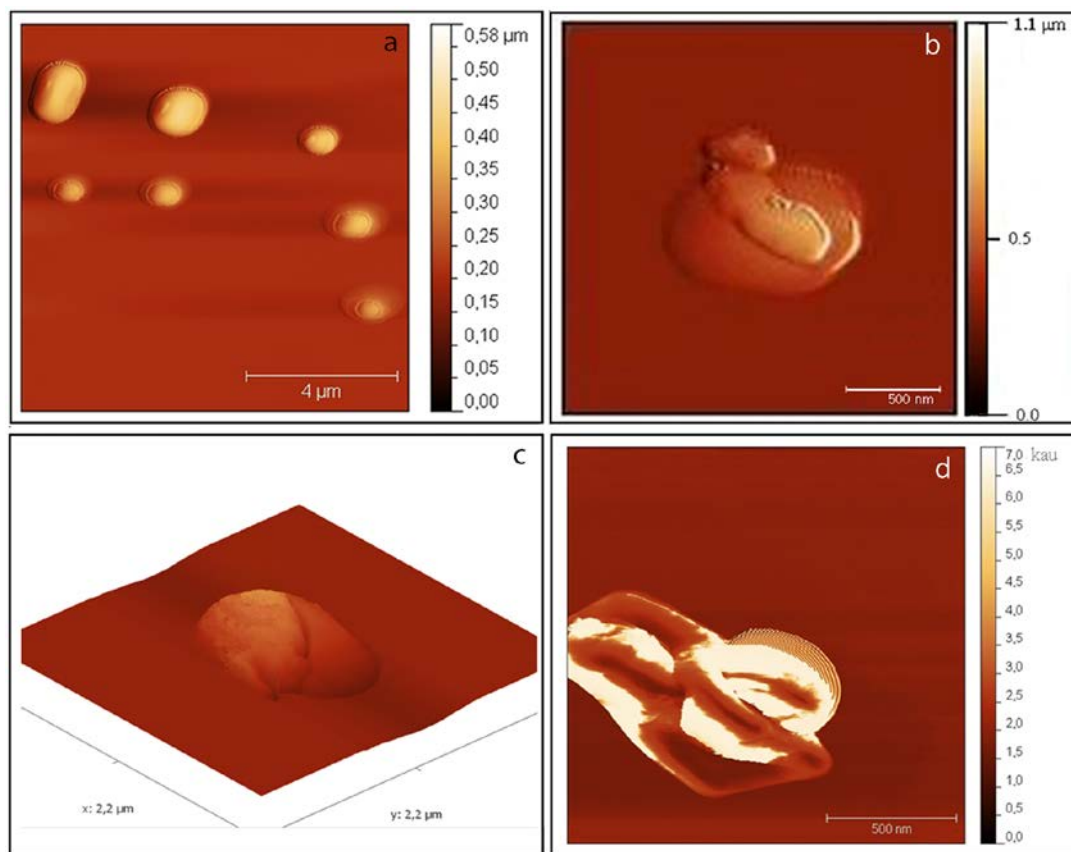
Kao što se vidi sa **Slike 3.7a**, pre tretiranja sa nanočesticama Cu, ćelije *E. coli* su kompaktne, štapićastog oblika, glatke i ravne površine bez ruptura i oštećenja. Nakon dva sata kontakta sa nanočesticama Cu, štapići *E. coli*, u poređenju sa kontrolnom bakterijom, pokazuju različite vidove oštećenja, poput žljebova, lezija i rupa na površini spoljašnje membrane. Pored



Slika 3.7 AFM fotografije bakterije *E. coli* a) pre kontakta sa koloidom Cu; b) nakon 2 h kontakta sa koloidom Cu; c) nakon 2 h kontakta sa koloidom Cu (različito uvećanje); d) fazni mod.

ovih oštećenja, vidljivo je i cepanje/listanje apikalnih krajeva (**Slika 3.7b**), kao posledica interakcije jona Cu sa fosfolipidima i peptidoglikanskim funkcionalnim grupama membrane [338]. Ovakav vid interakcije izaziva oštećenja i veoma osetljive unutrašnje membrane, usled čega dolazi do curenja sadržaja ćelije a zatim i njenog sušenja. Pored ovih merenja, uzorci su posmatrani i u faznom modu radi dobijanja kontrasta između regija jedne površine različitih svojstava (električna, viskozoelastična, hemijska) i modula elastičnosti. Kontrast faznog moda slike u našim merenjima je posledica heterogene prirode površinskih slojeva mikroba, uključujući i prisustvo Cu. Naime, na slici koja predstavlja fazni mod (**Slika 3.7d**), vidi se velika količina nanočestica Cu adsorbovana na površini bakterije. Takođe, može se uočiti ruptura (označena strelicom) na površini membrane koja predstavlja mesto prodiranja nanočestica i jona Cu u unutrašnjost ćelije.

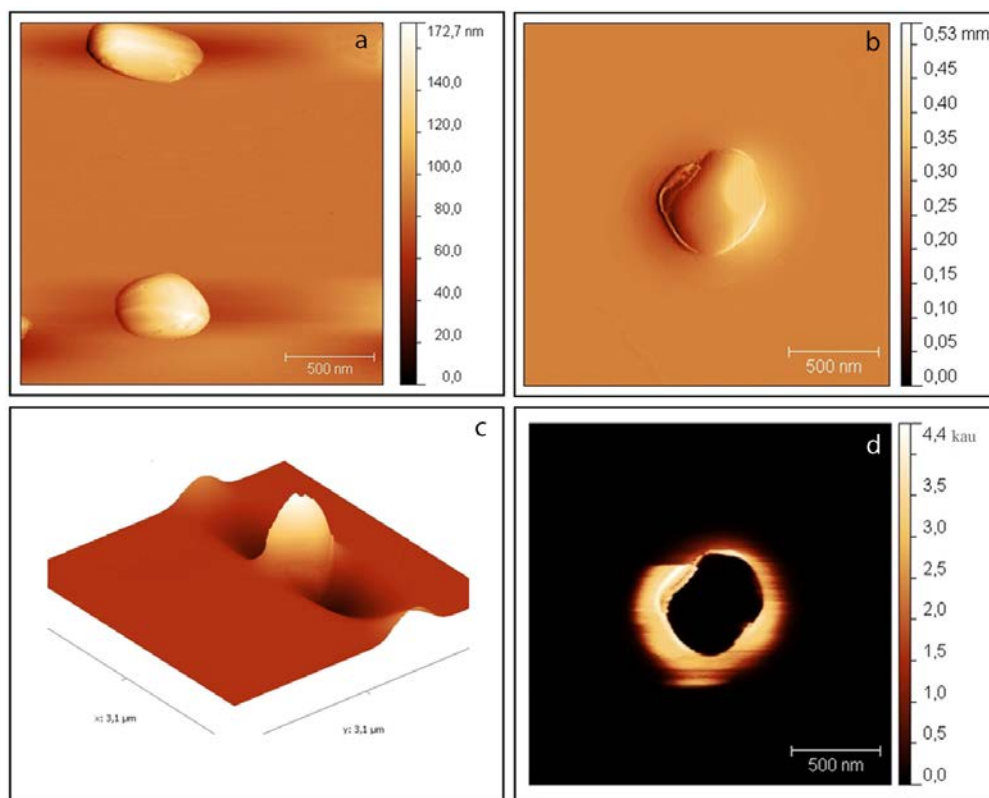
Efekti koje nanočestice Cu ispoljavaju prema bakteriji *S. aureus* razlikuju se od onih uočenih prema *E. coli*, iako su koncentracije koloida jednake u oba slučaja. Na **Slici 3.8a** prikazane su kontrolne ćelije *S. aureus*, približno sfernog oblika, glatke i neoštećene površine.



Slika 3.8 AFM fotografije *S. aureus* a) pre kontakta sa koloidom Cu; b) nakon 2 h kontakta sa koloidom Cu; c) topografija; d) fazni mod.

Nakon dva sata njihovog kontakta sa koloidnim rastvorom Cu, njihova površina postaje hrapava i gruba. Takođe se uočava da na pojedinim koki ćelijama dolazi do curenja ćelijskog sadržaja usled oštećenja membrane (**Slika 3.8b,c i d**). Glavne ćelijske komponente odgovorne za vezivanje nanočestica Cu i otpuštenih jona su amino i karboksilne grupe peptidoglikanskog sloja [339]. Depozicija nanočestica na ćelijskom zidu i vezivanje za ove grupe u periodu od 2 sata, dovoljno je vremena da dođe do oštećenja membrane koki ćelija.

U slučaju gljivice *C. albicans*, nakon dva sata kontakta sa koloidnim rastvorom Cu (Slika 3.9), takođe se uočavaju izvesne morfološke promene nastale kao posledica interakcije sa nanočesticama Cu. Za razliku od netretiranih ovalnih ćelija, glatke i dobro definisane površine,



Slika 3.9 AFM fotografije *C. albicans* a) pre kontakta sa koloidom; b) nakon 2 h kontakta sa koloidom Cu; c) topografija; d) fazni mod.

kod tretiranih ćelija spoljašnja membrana se transformiše, zauzimajući nepravilan oblik, odnosno dolazi do skupljanja ćelije na jednom kraju. Takođe, kao i u slučaju slike prikazane u faznom modu kod ćelija *E. coli* i *S. aureus*, i kod *C. albicans* se uočava prisustvo Cu na ivicama ćelije (Slika 3.9d). Ćelijski zid kod *C. albicans* se sastoji iz spoljašnjeg sloja izgrađenog od manoproteina i unutrašnjeg sloja sastavljenog od hitina i fibrilne polisaharidne matrice, koji zajedno čine tvrdoću ćelije [332]. Prisustvo čvrstog ćelijskog zida i njegove hidrofobne komponente imaju ključnu ulogu u očuvanju ćelija *C. albicans*, sprečavajući da nanočestice Cu načine veća oštećenja na njima.

Prikazani rezultati dobijeni AFM merenjima, su u saglasnosti sa kvantitativnim rezultatima dobijenim antimikrobnim testovima (**Tabela 1**) i pokazuju da su nanočestice Cu efikasni antimikrobni materijal sa brzim dejstvom. Brzo dejstvo ovih nanočestica je posledica velike specifične površine nanočestica malih dimenzija (~ 5.3 nm) i veoma reaktivnih kristalnih ravni (111) na njoj, što omogućava neposrednu interakciju nanočestica sa aktivnim centrima na ćelijskoj membrani i oksidaciju uz otpuštanja aktivnih $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ jona. Poređenja radi, Yoon i sardnici [14] su radeći sa nanočesticama Cu i Ag, dimenzija 100 nm i 40 nm, uspeli da ostvare do 90 % inhibicije rasta mikroorganizama *E. coli* i *B. subtilis*, tek nakon 24 h međusobnog kontakta, sa koncentracijama Cu (33,49 ppm) i Ag (58,41 ppm), koje su veće od koncentracija Cu korišćenih u ovom radu. Na drugoj strani, nanočestice Cu veličine 2–5 nm inkorporirane u sepiolit i nanočestice Cu veličine 2–250 nm inkorporirane u hitozan, pokazuju dobra antimikrobna svojstva ali tek nakon inkubacionog vremena od 24 h [171,340]. Treba istaći da se u literaturi ne mogu naći podaci o upotrebi nanočestica Cu, dimenzija manjih od 10 nm bez površinski aktivnih supstancija ili funkcionalizacije polimerima za ispitivanje antimikrobnih svojstava, te prikazani rezultati ukazuju na mogućnost korišćenja ovih nanočestica u uslovima kada je brza i jeftina dezinfekcija otpadnih voda, na primer u bolničkim uslovima, neophodna.

Na osnovu dobijenih rezultata (antimikrobnih testova i AFM merenja), zaključuje se da nanočestice Cu postižu najbolju antimikrobnu efikasnost prema ćelijama bakterije *E. coli* a nešto manju prema ćelijama *S. aureus* i *C. albicans*. Za razliku od *E. coli*, ćelije *C. albicans* i *S. aureus* proizvode antioksidativni enzim – katalazu, odnosno enzime alkil hidroperoksid reduktazu i stafiloksantin koji ih štite od reaktivnih slobodnih radikala koji se formiraju u prisustvu nanočestica Cu [341]. Takođe, gljivice poseduju ćelijski zid sastavljen od spoljašnjeg sloja manoproteina i unutrašnjeg sloja hitina, linearnog polisaharida β 1–4 N-acetilglukozamina i mikrofibrilarnog β 1–3–glukana prekrivenog β 1–6–glukanom, koji obrazuju polisahardnu matricu odgovornu za strukturnu čvrstinu *C. albicans* [342,343]. Osim toga, kao što je već napomenuto, deblji peptidoglikanski sloj u ćelijskom zidu *S. aureus* (20 – 80 nm) kompleksne građe (sastavljen od trodimenzionalne peptidoglikanske mreže sa kovalentno vezanim ugljenim hidratima, proteinima i anjonskim polimerima, npr. teihoičnom kiselinom) [344,345], omogućava njenu veću otpornost prema

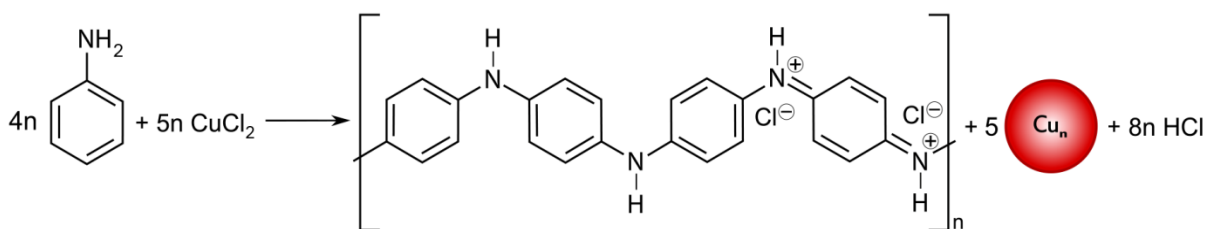
nanočesticama Cu za razliku od *E. coli* koja ima tanji peptido–glikanski sloj sastavljen od glikanskih lanaca alternirajućih N – acetilglukozamina i N – acetilmuramina, međusobno vezanih kratkim peptidnim vezama. Ispod peptidoglikanskog sloja nalazi se spoljašnja membrana kao bilaminarna struktura načinjena od gusto pakovanih fosfolipida i polisaharida sa membranskim proteinima (npr. porinima), koji povećavaju gustinu negativnog naelektrisanja na površini *E. coli* i olakšavaju vezivanje pozitivnih jona $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ za membranu [331,346]. Shodno tome, oštećenja do kojih dolazi na ćelijama *E. coli* u odnosu na ćelije *S. aureus* i *C. albicans*, su očekivana.

3.2 Kompozit polianilina sa nanočesticama bakra

Kao što smo videli u Poglavlju 3.1, nanočestice Cu sintetisane bez prisustva surfaktanata ili površinski aktivnih supstancija, pokazale su odlična antimikrobna svojstva prema ispitivanim mikroorganizmima. U cilju postizanja veće stabilnosti nanočestica Cu i iskorišćenja njihovih specifičnih svojstava, razvijena je procedura sinteze nanokompozita polianilina sa česticama Cu (Cu–PANI), pri čemu je obezbeđena stabilnost metalne faze u odnosu na promenu hemijskih i geometrijskih karakteristika. Takođe je postignuta i veća antimikrobna efikasnost sistema, upravo zbog dobrih antimikrobnih svojstava koje poseduje polianilin korišćen kao matrica. Nanokompozit Cu–PANI sa karakteristikama koje će biti opisane u ovom poglavlju, po prvi put je prikazan u literaturi [107] i u ovoj disertaciji, a takođe i njegova antimikrobna svojstva.

3.2.1 Sinteza nanokompozita Cu–PANI

Nanokompozit Cu–PANI sintetisan je jednostavnom metodom oksidativne polimerizacije monomera anilina u prisustvu jona Cu^{2+} (iz soli CuCl_2), u metanolu kao rastvaraču. U toku reakcije joni Cu^{2+} imaju ulogu oksidacionog sredstva koje aktivira anilin za polimerizaciju do PANI, dok se anilin ponaša kao redukciono sredstvo koje redukuje jone Cu^{2+} do nanočestica. Gotovo trenutno, nakon dodavanja anilina, boja reakcione smeše prelazi iz fluorescentno zelene u crveno–braon boju koja ukazuje na formiranje nanočestica Cu, a zatim u maslinasto zeleno–braon boju, karakterističnu za formiranje PANI u svojoj provodnoj, emeraldin so formi. Reakcija se može šematski prikazati kao na **Slici 3.10**.



Slika 3.10 Šematski prikaz formiranja Cu–PANI nanokompozita.

Kod ovakvog načina sinteze nanokompozita, kada u oksido–redukcionoj reakciji učestvuju samo joni metala i odgovarajući monomer, nukleacija, rast nanočestica Cu i proces polimerizacije anilina se dešavaju simultano. Azot iz amino grupe anilina redukuje jone Cu^{2+} , pri čemu amino grupe prelaze u imino, uz istovremeno formiranje nanočestica Cu, slično kao i kod reakcije anilina sa solima drugih metala [347–349]. Svaki korak u toku procesa polimerizacije odvija se uz otpuštanje elektrona [350] koji redukuju jone Cu^{2+} do atoma, zatim dolazi do njihovog sjedinjavanja u klastere koji rastu do konačnih dimenzija nanočestica Cu i bivaju zarobljeni u polimernoj matrici. Kako je brzina redukcije Cu^{2+} jona brza, najveći broj nukleusa Cu je formiran tokom prve faze redukcije, što favorizuje obrazovanje manjih nanočestica Cu (prečnika manjeg od 10 nm). Takođe, formiranje polimernih lanaca PANI, kinetički kontroliše brzinu rasta nanočestica Cu, adsorbujući se na različitim kristalografskim ravnima na površini nanočestica. Istovremeno, formiranje polimerne matrice oko nanočestica omogućava sternu i elektrostatičku stabilizaciju nanočestica, štiteći ih od oksidacije. S obzirom da reakciona smeša za kratko vreme dobija maslinasto zeleno–braon boju, koja ukazuje da je sintetisan polimer u svojoj provodnoj, emeraldin so formi, formirani π – konjugovani PANI lanci se ponašaju kao donori elektrona, koji transferom elektrona takođe mogu da redukuju jone Cu^{2+} do nanočestica.

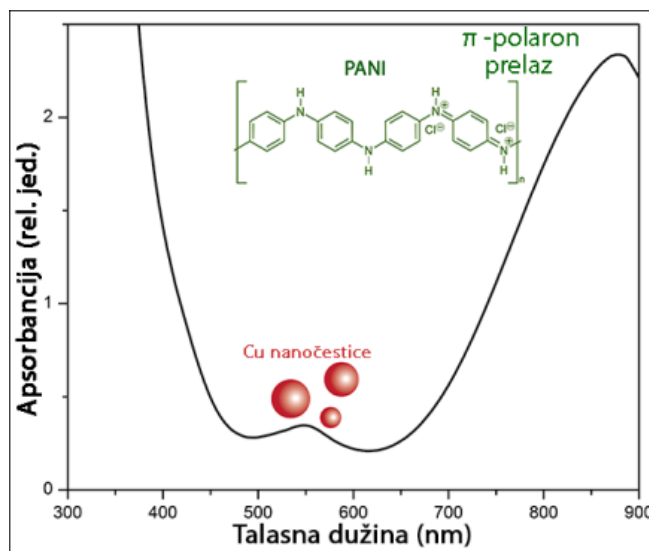
Nakon sinteze, sadržaj bakra u nanokompozitu određen je ICP–AES metodom i iznosio je 14,25 masenih %. Takođe treba istaći da su polazne komponente korišćene u sintezi (anilin, CuCl_2 , H_2O i metanol) jeftine i da je prinos nanokompozita relativno veliki, i više nego dovoljan da se uzorak okarakteriše različitim instrumentalnim metodama i ispita njegova antimikrobna aktivnost.

3.2.2 Optička i strukturna svojstva nanokompozita Cu–PANI

UV–Vis karakterizacija.

Prisustvo nanočestica Cu u kompozitu potvrđeno je snimanjem apsorpcionog spektra rastvora nanokompozita u metanolu, prikazanom na **Slici 3.11**, i to pojavom karakterističnog plazmanskog pika na 550 nm. Ova apsorpcija se javlja usled elektronskih prelaza unutar gornjih nivoa valentne trake formiranih nanočestica Cu.

Apsorpcija svetlosti koja potiče od prisustva provodne emeraldin so forme PANI u nanokompozitu, uočava se u vidu intenzivnog apsorpcionog maksimuma na 880 nm nastalog usled π -polaron prelaza delokalizovanih elektrona PANI, koji je karakterističan za elektroprovodni PANI dopiran HCl [286,347,351,352]. Usled većeg doping nivoa PANI i formiranja dugačkih polimernih lanaca, ovaj apsorpcioni maksimum je pomeren ka crvenoj oblasti (880 nm), za razliku od manje dopiranih i kraćih PANI lanaca (< 750 nm) [353–356]. Pored ovog maksimuma u apsorpcionom spektru je primetna i apsorpcija u UV oblasti (320 – 340 nm), koja odgovara π - π^* elektronskim prelazima unutar benzenoidnih segmenata PANI. Osim toga, za dopirani oblik PANI karakteristična je i apsorpcija na 440 nm usled polaron- π prelaza ekscitona unutar hinonoidnog prstena [357,358]. Međutim, u apsorpcionom spektru (Slika 3.11) ona nije vidljiva usled preklapanja sa apsorpcijom nanočestica Cu u tom delu spektra i interakcije između hinonoidnog prstena i nanočestica Cu. Posledica ove interakcije je i pomeranje plazmanskog pika nanočestica Cu ka manjim talasnim dužinama (550 nm) u odnosu na pik „golih“ nanočestica Cu (562 nm) [91] opisanih u Poglavlju 3.1, a sintetisanih bez prisustva polimera PANI.

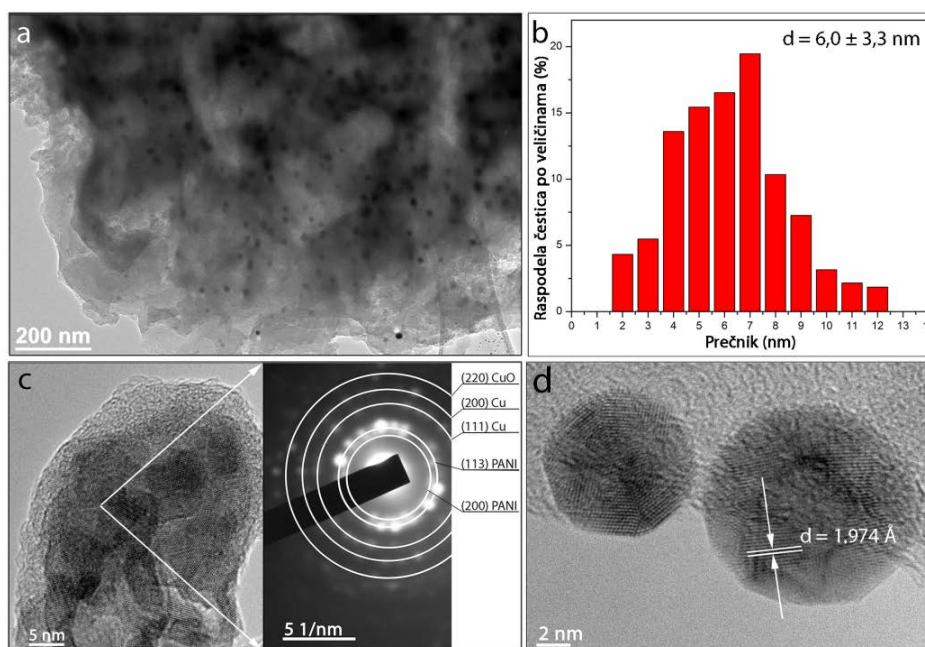


Slika 3.11 Apsorpcioni spektar Cu-PANI nanokompozita.

TEM karakterizacija.

Analizom uzorka nanokompozita metodom transmisione elektronske mikroskopije, prikazane na Slici 3.12, ustanovljeno je da su se u toku polimerizacije anilina formirale

nanočestice Cu sfernog oblika, dobro izolovane i homogeno raspoređene unutar polimerne matrice. Raspodela broja nanočestica po veličinama prikazana je histogramom na **Slici 3.12b**. Merenjem dimenzija 100 različitih čestica dobijena je srednja vrednost veličine nanočestica Cu od 6,0 nm i standardne devijacije 3,3 nm. Rezultati analize kristalne strukture nanokompozita pomoću difrakcije elektrona, prikazani na **Slici 3.12c**, ukazuju na prisustvo refleksija koje potiču od polimera i nanostrukture metala. Svetla mesta spojena koncentričnim krugovima ukazuju na formiranje semikristalnog PANI, dok superponirane refleksije u vidu tačaka na koncentričnim krugovima, potiču od različitih kristalografskih orijentacija polikristalne strukture nanočestica Cu [327]. Određene kristalografske ravni



Slika 3.12 a) TEM mikrofotografija Cu–PANI nanokompozita pri manjem uvećanju sa odgovarajućom raspodelom čestica po veličinama (b); c) TEM mikrofotografija pri većem uvećanju jedne grane nanokompozita–levo, sa odgovarajućom elektronskom difrakcijom–desno; d) HRTEM pojedinačnih nanočestica Cu.

(113) i (200), potiču od PANI, dok ravni (111) i (200) pripadaju nanočesticama Cu. Pored ovih ravni, uočena je i ravan (200) koja odgovara CuO, što ukazuje da je došlo do oksidacije nanočestica sa površine polimerne matrice, odnosno onih nanočestica koje nisu u potpunosti zaštićene molekulima polimera. Naime, određena frakcija nanočestica Cu

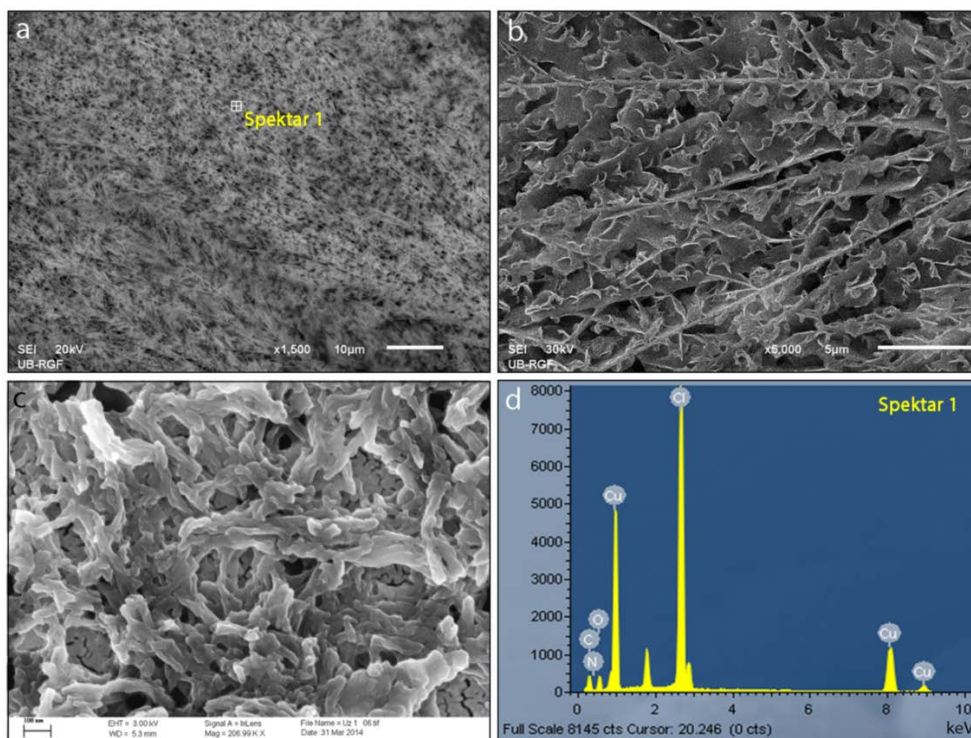
delimično koordinisana PANI lancima, izložena je vazduhu a samim tim i delimičnoj oksidaciji.

Pored određivanja kristalografskih ravni, tehnikom visokorezolucione elektronske mikroskopije, moguće je izvesti direktno merenje rastojanja između atoma u nanočesticama. Na mikrofotografiji pojedinačnih nanočestica Cu (**Slika 3.12d**), dobijenoj ovom metodom, uočene su kristalografske ravni (111) na međusobnom rastojanju $d = 0,1974$ nm, koje odgovaraju površinski centriranoj kubnoj kristalnoj rešetki (*fcc*) makroskopskog kristala Cu, prostorne grupe simetrije $Fm\bar{3}m$.

Morfološka karakterizacija.

Rezultati analize morfologije i mikrostrukture sintetisanog nanokompozita metodama SEM i FESEM prikazani su na **Slici 3.13**. Uočava se da nanokompozit Cu–PANI ima simetričnu dendritsku strukturu, sa tipičnom formom drveta – stabla i međusobno paralelnim granama u istoj ravni (**Slika 3.13a,b**). Dužina jedne grane dendrita izmerena na SEM (**Slika 3.13b**) je > 100 μm , dok je FESEM analizom (**Slika 3.13c**) pojedinačnih grana, određena širina grane u rasponu od 25 do 45 nm. Takođe se uočava da svaka PANI grana/stablo predstavlja osnovu za dalji rast novih grana praveći mrežu PANI nanovlakana koja daje koralni izgled nanokompozitu. Analizom više mesta na uzorku, uočena je uniformna dendritska struktura sintetisanog nanokompozita, velike poroznosti koju obrazuju grane PANI nanovlakana. Treba istaći da ovako dobijena mreža provodnih polimernih lanaca ima veliku efektivnu površinu, veću nego makroskopski materijali, što olakšava prenos elektrona i jona i povećava njegovu provodljivost [359]. Kvalitativnom analizom elemenata, EDX metodom, potvrđeno je prisustvo Cu, N, C, O i Cl u nanokompozitu (**Slika 3.13d**).

Na osnovu prethodnih rezultata dobijenih UV–Vis spektroskopijom, TEM i SEM analizom, možemo reći da je formiranje razgranatih PANI vlakana posledica procesa hemijske oksidativne polimerizacije ali i linearne prirode makromolekulskih PANI lanaca. Pored toga, na formiranje dendritske strukture nanokompozita uticala je brzina nukleacije i rasta polimernih vlakana tokom reakcije polimerizacije. Može se reći da sa jedne strane,



Slika 3.13 SEM mikrofotografije Cu–PANI nanokompozita pri a) manjem i b) većem uvećanju; c) FESEM mikrofotografija; d) EDX spektar dobijen sa slike a).

formiranje PANI nanovlakana, kinetički kontrolise brzinu rasta nanočestica Cu, adsorbujući se na različitim kristalografskim ravnima na površini nanočestica, dok na drugoj strani, nanočestice Cu predstavljaju centre nukleacije za rast PANI nanovlakana, koje katalizuju njihov orijentisani rast, što ima za rezultat dendritsku morfologiju nanokompozita.

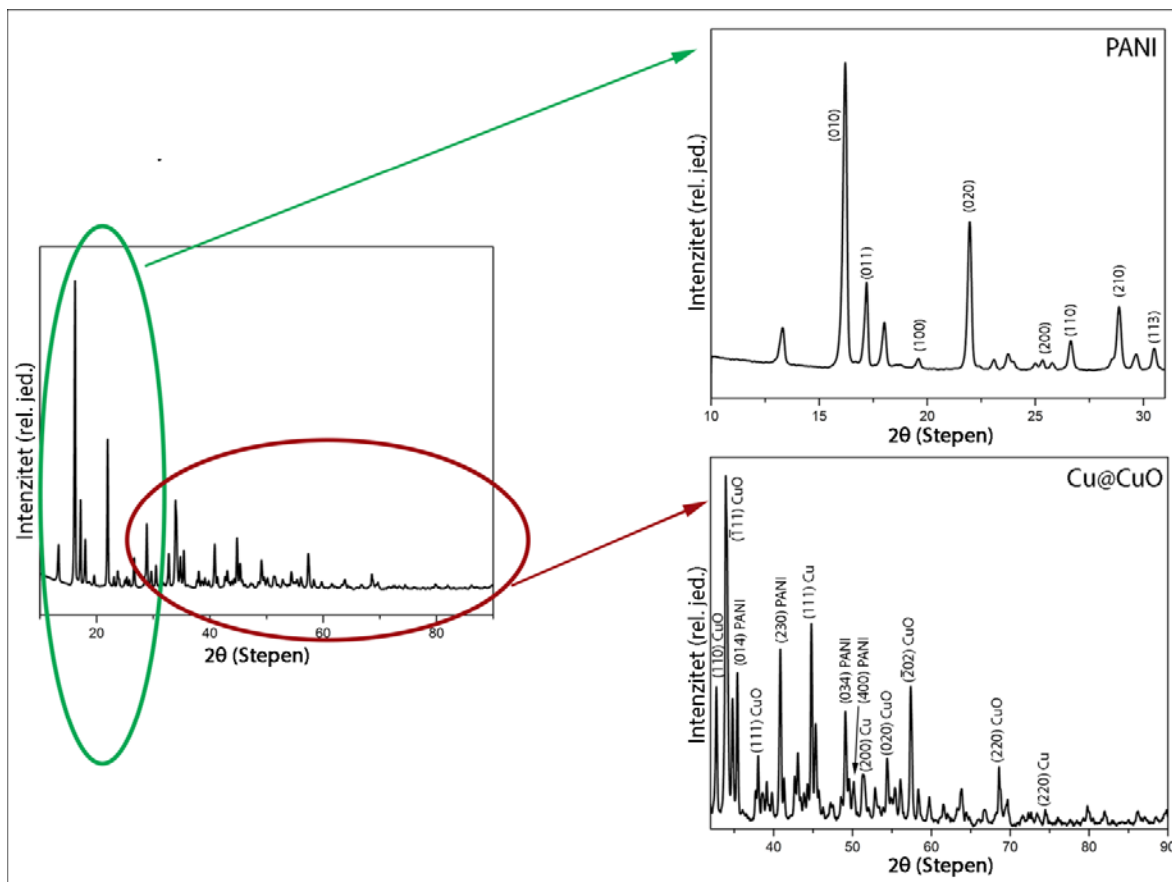
Rendgenostruktorna karakterizacija.

Detaljnija kristalna struktura nanokompozita određena je pomoću difrakcije x–zračenja. Rezultati rendgenostrukturne analize prikazani su na **Slici 3.14**. Kao što je već pomenuto u Poglavlju 1.2.5, kristaliničnost PANI zavisi od uslova sinteze i nivoa protonovanja, i u slučaju dopiranja različitim kiselinama dolazi do formiranja vodoničnih veza i organizovanja polimernih lanaca u uređene strukture. Osim toga, ugradnja nanopunioca u polimernu matricu PANI, takođe utiče na kristaliničnost polimernih lanaca. Kada je reč o provodnoj, emeraldin so formi PANI, njena struktura je semikristalna i sadrži i kistalne i amorfne domene, dok se za nedopirane PANI lance smatra da sadrže samo

amorfne domene. Iako predstavljaju dvokomponentne sisteme, u difrakcionim spektrima nanokompozita polimera sa nanočesticama metala, lako je razdvojiti doprinose polimera od refleksija nanostrukture. Naime, metali ispoljavaju relativno uske spektralne linije na većim uglovima, dok su za odziv makromolekula karakteristični maksimumi na malim uglovima 2θ koji potiču od superponiranih refleksija amorfne i kristalne faze polimera. Difraktogram nanokompozita na manjim uglovima 2θ prikazuje PANI sa delimično kristalnom strukturom i oštrim difrakcionim pikovima na $2\theta \sim 13,3^\circ, 16,0^\circ, 17,2^\circ, 18,0^\circ, 19,6^\circ, 21,9^\circ, 26,6^\circ, 28,9^\circ$ i $30,5^\circ$. Karakteristične refleksije na $2\theta \sim 16,0^\circ, 19,6^\circ$ i $26,6^\circ$, pripadaju ravnima (010), (100) i (110) PANI, redom, i odgovaraju njegovoj provodnoj, emeraldin so formi [360]. Refleksije koje se javljaju na $19,6^\circ$ i $26,6^\circ$ potiču od paralelne i normalne periodičnosti PANI lanaca, redom [351,361,362]. Dodatne refleksije uočene na difraktogramu, koje potiču od PANI, nalaze se na $2\theta \sim 38,9^\circ, 41,1^\circ, 48,5^\circ$ i $50,0^\circ$. U poređenju sa kompozitima PANI sa drugim nanočesticama metala koji se mogu naći u literaturi [286,363], prisustvo jasno definisanih oštrih pikova koji potiču od PANI u nanokompozitu Cu–PANI ukazuje na postojanje bolje organizovane kristalne strukture PANI lanaca, odnosno na postojanje bolje uređenih kristalnih domena unutar amorfnog medijuma. Kako kristalografska uređenost PANI stuktura varira od amorfne do delimično kristalne, zavisno od doping nivoa [361], dobijeni rezultati ukazuju da je dobijena visoko provodna emeraldin so forma PANI.

Na drugoj strani, refleksije koje odgovaraju nanočesticama Cu ukazuju na njihovu polikristalnu strukturu. Maksimumi na $2\theta \sim 44,8^\circ, 51,2^\circ$ and $74,1^\circ$ pripadaju (111), (200) i (220) kristalnim ravnima Cu. Uočena kristalna faza odgovara Cu kubne kristalne rešetke, prostorne grupe simetrije $Fm\bar{3}m$, No. 225 (PDF2 89–2838). Indikativno je i prisustvo refleksija koje potiču od oksida CuO iskristalisanog u monoklinoj prostornoj grupi $C2/c$, No. 15 (PDF2 89–2529). Ovaj podatak potvrđuje pretpostavku da su se sintetisane nanočestice Cu s vremenom delimično oksidovale i konvertovale u Cu@CuO. Kao što smo prethodno, analizom elektronske difrakcije pretpostavili (Slika 3.12c), do oksidacije verovatno dolazi u toku procesa starenja i rasta nanočestica koje su delimično koordinisane polimernim lancima PANI. Ovaj proces je ubrzan i činjenicom da su nanočestice malih

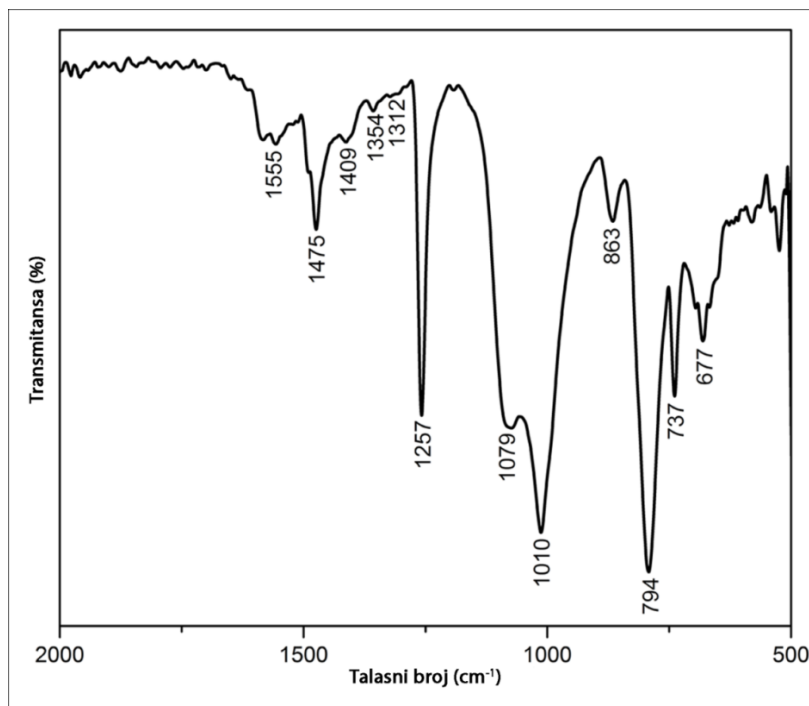
dimenzija veoma reaktivne, imaju veliku specifičnu površinu i veliki broj površinskih, nekoordinisanih atoma. Sa gledišta antimikrobne aktivnosti, koju smo ispitali na ovome sistemu, oksidacioni površinski sloj prisutan na pojedinim nanočesticama Cu nije nepoželjan, što će kasnije biti objašnjeno.



Slika 3.14 Difraktogram x -zračenja praha nanokompozita Cu–PANI.

FTIR karakterizacija.

Molekulska struktura Cu–PANI nanokompozita, okarakterisana je metodom FTIR spektroskopije. Transmisioni infracrveni spektar nanokompozita, prikazan je na **Slici 3.15**. Radi lakše analize dobijenih rezultata, položaji najistaknutijih traka kao i odgovarajući vibracioni modovi od kojih uočene trake potiču, prikazani su u **Tabeli 2**.



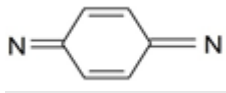
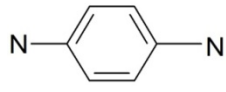
Slika 3.15 Transmisioni infracrveni spektar Cu-PANI nanokompozita.

Kao i kod prethodno navedenih metoda karakterizacije nanokompozita, i ovom metodom je potvrđeno prisustvo PANI u provodnoj, emeradin so formi, dopiranog HCl [364], pojavom vibracionih traka na 1555, 1475, 1312, 1257, 1010 i 1079 cm^{-1} . Takođe je primetno da su trake na 1555 i 1475 cm^{-1} , koje odgovaraju C=C vibracijama hinonoidnog prstena (Q) odnosno C=C vibracijama unutar benzenoidnog prstena (B) [365], pomerene ka manjim vrednostima talasnih brojeva u odnosu na podatke koji se mogu naći u literaturi za PANI dopiran HCl (na 1579 i 1493 cm^{-1}) [364]. Pomeranje ovih traka ka manjim energijama, je posledica prisustva nanočestica Cu u matrici, koje dovode do promene naelektrisanja u okolini benzenoidnih i hinoidnih prstenova PANI, slično kao i u slučaju kada su u PANI prisutne nanočestice Au [227] odnosno CuO [366]. Pored ovih promena u spektru, primećuje se da je i traka na 1354 cm^{-1} pomerena ka manjem talasnom broju, u odnosu na literaturne podatke za čist PANI, što ukazuje da nanočestice Cu utiči na amino i imino veze polimera [367]. Takođe treba istaći, da su se usled oksidativne intramolekulske ciklizacije razgranatih oligoanilina i PANI lanaca, formirali segmenti fenazinskog tipa (Phz), čije prisustvo je okarakterisano pojavom slabe trake na 1409 cm^{-1} [227]. U spektru je takođe

primećena i intenzivna traka sastavljena od dve linije na 1010 i 1079 cm^{-1} , koje potiču od N–H istežućih vibracija naelektrisanih jedinica B–NH⁺=Q i/ili B–NH⁺–B [227].

Rezultati analize infracrvenog spektra nanokompozita navode nas na zaključak da postoji interakcija nanočestica Cu sa PANI matricom, koja dovodi do perturbacija gustine elektrona u C–N vezi matrice usled prisustva nanočestica Cu u njoj.

Tabela 2 Karakteristične trake u FTIR spektru Cu–PANI nanokompozita

Talasni broj (cm^{-1})		Vibracija
1555		Istežuća vibracija hinonoidnog (Q) prstena ³⁶⁵
1475		Istežuća vibracija benzenoidnog (B) prstena ³⁶⁵
1409		Istežuće vibracije segmenata fenazinskog tipa ²²⁷
1354		C–N istežuća vibracija aromatičnih amina ³⁶⁸
1312		C–N istežuća vibracija sekundarnih aromatičnih amina ³⁶⁸
1257		C–N ⁺ istežuća vibracija upolaronskoj formi PANI emeraldin soli ³⁶⁸
1079		N–H istežuća vibracija unutar naelektrisane polimerne jedinice ²²⁷
1010		
863		
794		C–H deformaciona vibracija izvan 1,4 – disupstituisanog benzenovog prstena ²²⁷
737		
677		

3.2.3 Ispitivanje antimikrobne efikasnosti nanokompozita Cu–PANI

3.2.3.1 Kvantitativna antimikrobna analiza

Kvantitativna analiza uticaja nanokompozita Cu–PANI na razvoj patogenih mikroorganizama (*E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans*), urađena je određivanjem broja preživelih kolonija, nakon jednog, odnosno dva sata izlaganja nanokompozitu različitih koncentracija [107]. Radi poređenja antimikrobne aktivnosti, urađena je i kvantitativna analiza razvoja patogenih mikroorganizama sa uzorkom čistog PANI, pod istim uslovima kao i kod uzorka Cu–PANI. Kako bi se izbegli negativni uticaji nanokompozita na ćelije koje nisu od interesa, korišćene su koncentracije ≤ 20 ppm [156,369,370]. Rezultati testa za kvantitativno određivanje antimikrobne aktivnosti prikazani su tabelarno (Tabela 3, Tabela 4 i Tabela 5) i grafički (Slika 3.16) [111].

Tabela 3 Antimikrobna aktivnost Cu–PANI nanokompozita i čistog PANI prema bakteriji *E. coli* (Početni broj kolonija = $9,2 \times 10^6$).

Uzorak	Koncentracija (ppm)	Broj kolonija nakon 1 h kontakta (CFU)	Redukcija mikroba nakon 1 h (%)	Broj kolonija nakon 2 h kontakta (CFU)	Redukcija mikroba nakon 2 h (%)
Cu/PANI	1	$8,8 \times 10^6$	4,4	<10	99,9
	2	$7,0 \times 10^6$	23,9	<10	99,9
	5	$6,9 \times 10^6$	25,0	<10	99,9
	10	$4,9 \times 10^6$	46,7	<10	99,9
	20	$9,0 \times 10^3$	99,9	<10	99,9
PANI	1	$8,5 \times 10^6$	7,6	$8,0 \times 10^6$	13,0
	2	$8,1 \times 10^6$	12,0	$7,2 \times 10^6$	21,7
	5	$7,1 \times 10^6$	22,8	$6,1 \times 10^6$	33,7
	10	$6,7 \times 10^6$	27,2	$5,4 \times 10^6$	41,3
	20	$1,7 \times 10^6$	81,5	$1,0 \times 10^6$	89,1

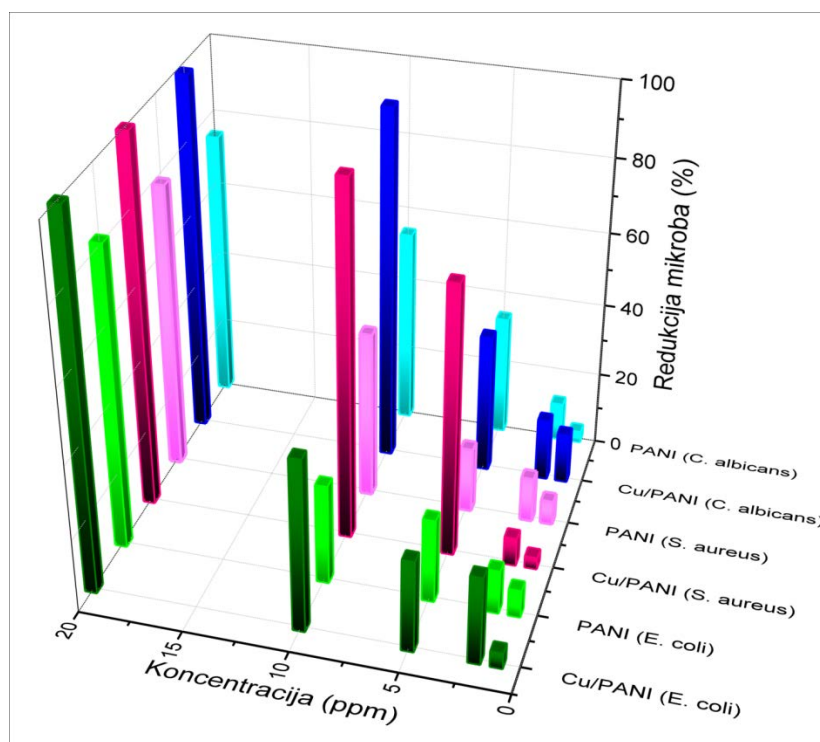
Tabela 4 Antimikrobna aktivnost Cu–PANI nanokomposita i čistog PANI prema bakteriji *S. aureus* (Početni broj kolonija = $9,0 \times 10^6$).

Uzorak	Koncentracija (ppm)	Broj kolonija nakon 1 h kontakta (CFU)	Redukcija mikroba nakon 1 h (%)	Broj kolonija nakon 2 h kontakta (CFU)	Redukcija mikroba nakon 2 h (%)
Cu/PANI	1	$8,7 \times 10^6$	3,3	<10	99,9
	2	$8,3 \times 10^6$	7,8	<10	99,9
	5	$2,4 \times 10^6$	73,3	<10	99,9
	10	$4,0 \times 10^5$	95,6	<10	99,9
	20	$1,1 \times 10^4$	99,9	<10	99,9
PANI	1	$8,4 \times 10^6$	6,6	$8,1 \times 10^6$	10,0
	2	$7,9 \times 10^6$	12,2	$7,3 \times 10^6$	18,9
	5	$7,4 \times 10^6$	17,8	$6,4 \times 10^6$	28,8
	10	$4,9 \times 10^6$	45,6	$4,2 \times 10^6$	53,3
	20	$2,0 \times 10^6$	77,8	$1,4 \times 10^6$	84,4

Tabela 5 Antimikrobna aktivnost Cu–PANI nanokomposita i čistog PANI prema gljivici *C. albicans* (Početni broj kolonija = $9,4 \times 10^6$).

Uzorak	Koncentracija (ppm)	Broj kolonija nakon 1 h kontakta (CFU)	Redukcija mikroba nakon 1 h (%)	Broj kolonija nakon 2 h kontakta (CFU)	Redukcija mikroba nakon 2 h (%)
Cu/PANI	1	$8,1 \times 10^6$	13,8	<10	99,9
	2	$7,8 \times 10^6$	17,0	<10	99,9
	5	$5,8 \times 10^6$	38,3	<10	99,9
	10	$4,0 \times 10^5$	95,7	<10	99,9
	20	$2,0 \times 10^5$	97,9	<10	99,9
PANI	1	$9,1 \times 10^6$	3,2	$8,8 \times 10^6$	6
	2	$8,4 \times 10^6$	10,6	$8,0 \times 10^6$	14,9
	5	$6,3 \times 10^6$	33,0	$5,8 \times 10^6$	38,3
	10	$4,4 \times 10^6$	53,2	$3,9 \times 10^6$	58,5
	20	$2,5 \times 10^6$	73,4	$2,0 \times 10^6$	78,7

Na osnovu prikazanih rezultata, vidimo da se broj kolonija (CFU) smanjuje značajno nakon jednog sata izlaganja uticaju nanokompozita i PANI, kod većih koncentracija. Ovaj uticaj na broj kolonija mikroba je izraženiji kod nanokompozita nego kod čistog PANI. Naime, nakon ovog vremena, gotovo potpuna inhibicija (99,9 %) rasta mikroba je postignuta za obe bakterije, dok je nešto manja za gljivicu (97,9 %), kada su ovi mikrobi izloženi uticaju nanokompozita Cu–PANI, najveće koncentracije. U ovom vremenskom periodu, čist PANI maksimalne koncentracije od 20 ppm, redukovao je 81,5 % *E. coli*, 77,8 % *S. aureus* i 73,4 % *C. albicans*. Najveći procenat redukcije i kod nanokompozita i kod PANI ostvaren je u slučaju *E. coli* i *S. aureus* dok su i gljivice *C. albicans* bile najotpornije.



Slika 3.16 Redukciona sposobnost PANI i nanokompozita Cu–PANI prema testiranim mikroorganizmima u funkciji korišćene koncentracije i vremenu inkubacije od 1 h.

Nakon dva sata interakcije mikroorganizama i nanokompozita Cu–PANI, za sve testirane koncentracije nanokompozita, inhibicija rasta kolonija svih mikroba je maksimalna. Dakle, nanokompozitu Cu–PANI je potrebno samo dva sata da u potpunosti

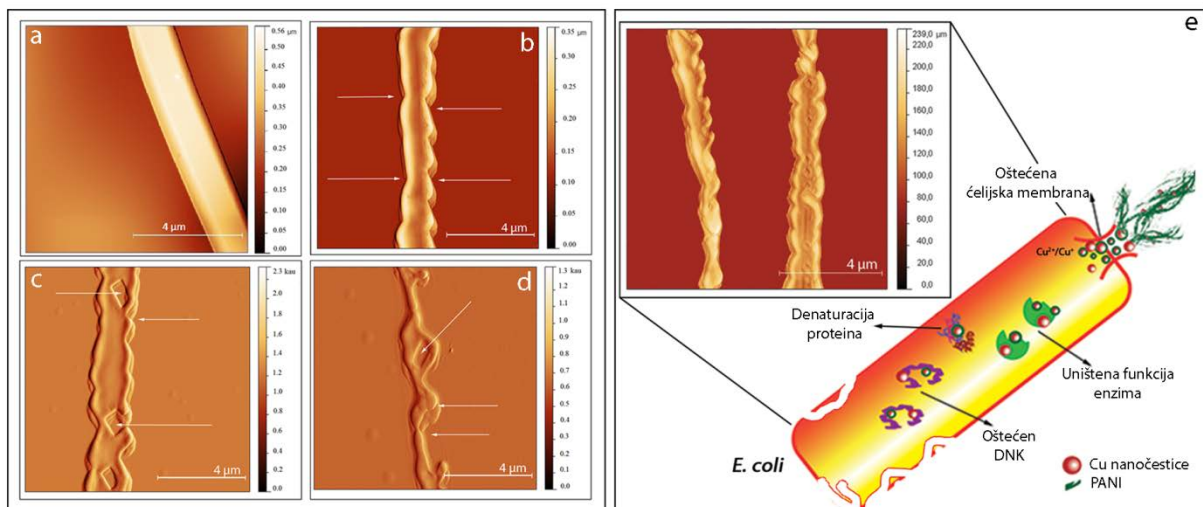
redukuje mikrobnu aktivnost, čak i za najmanju ispitanu koncentraciju od 1 ppm. U ovom period su kolonije mikroba potpuno redukovane (< 10). Za razliku od Cu-PANI, uzorak PANI i nakon dva sata ima slabiju redukciju broja kolonija svih mikroba, odnosno šest redova veličina manju redukciju mikroba nego Cu-PANI. Dobijeni rezultati pokazuju da nanokompozit Cu-PANI ispoljava značajno veću antimikrobnu efikasnost u poređenju sa čistim PANI i samim nanočesticama Cu opisanim u Poglavlju 3.1.1. Naime, antimikrobna efikasnost nanokompozita za period inkubacije od jednog sata i za manje korišćene koncentracije (1, 2 i 5 ppm), veća je nego u slučaju nanočestica Cu za duži period inkubacije (2 h) i veće koncentracije (8, 16 i 32 ppm). Ovo nas navodi na zaključak da je antimikrobna efikasnost pojedinačnih komponenti, PANI i nanočestice Cu, značajno veća kada ove dve komponente deluju zajedno.

S obzirom da do sada nije sintetisan nanokompozit Cu-PANI dendritske morfologije koji sadrži nanočestice Cu prečnika ~ 6 nm i nije ispitivana njegova antimikrobna aktivnost, dobijene rezultate nije moguće direktno porediti sa literaturnim podacima. Postoje podaci vezani za kompozite PANI sa drugim nanočesticama, kao što su nanočestice Au i bimetalne čestice Au-Pd i Au-Ag [315,371] i nanočestice Ag [314] i njihova antimikrobna svojstva prema *E. coli* (Au-PANI, AuPd-PANI, Ag-PANI), *S. aureus* i gljivicama (Ag-PANI). Primećuje se da su korišćene koncentracije ovih nanokompozita (25–150 ppm) značajno veće od koncentracija prikazanog nanokompozita Cu-PANI (1–20 ppm). Takođe, vreme kontakta mikroorganizama sa prethodnim nanokompozitima (Au-PANI, AuPd-PANI, Ag-PANI) za koje je primećena dobra redukcija mikroba, iznosi 24 h, što je značajno duže vreme izlaganja mikrobima za razliku od nanokompozita Cu-PANI gde je ovo vreme iznosilo 1–2 h. Ovo ukazuje na činjenicu da je sintetisani nanokompozit Cu-PANI veoma efikasan i brz antimikrobni agens.

3.3.3.2 AFM analiza mikroorganizama u prisustvu nanokompozita Cu-PANI

Ispitivanje oštećenja na ćelijama mikroorganizama nastala nakon jednog, odnosno dva sata kontakta sa nanokompozitom Cu-PANI maksimalne koncentracije (20 ppm), praćeno je AFM metodom. Kao kontrolni uzorci uzeti su mikroorganizami bez prisustva

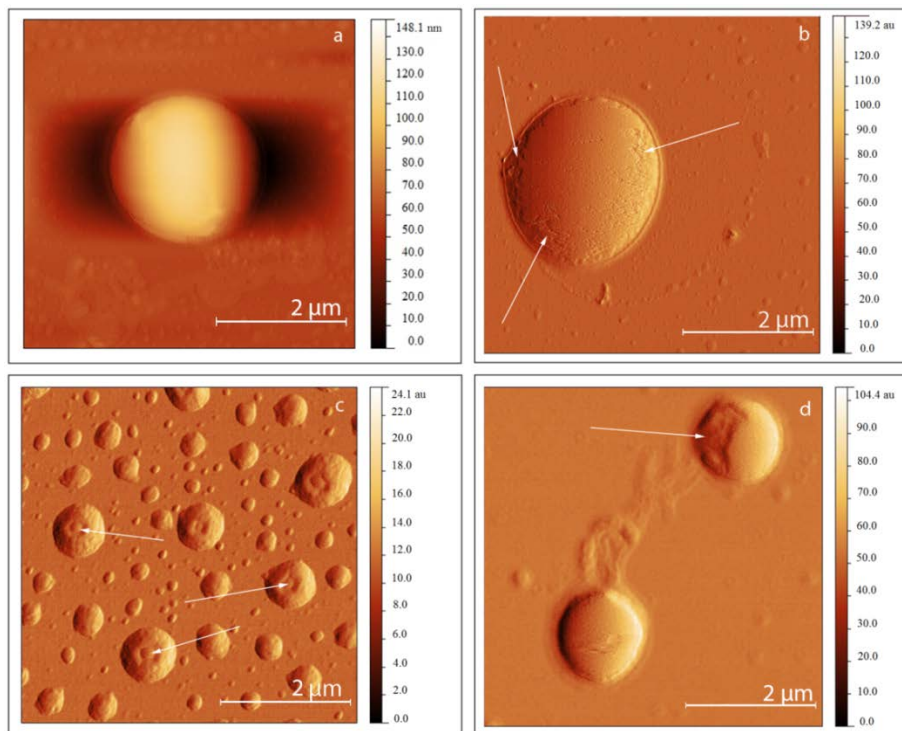
nanokompozita, pripremljeni na isti način kao i uzorci sa nanokompozitom, slično ispitivanjima rađenim sa nanočesticama Cu (Poglavlje 3.1.2).



Slika 3.17 AFM fotografije bakterije *E. coli* a) pre i b) nakon 1 h i c,d) 2 h kontakta sa nanokompozitom Cu–PANI; Slike su prikazane u širokopojasnom (BB) modu (a, b) i modu greške (c, d); e) Slikoviti prikaz oštećenja ćelije *E. coli* u prisustvu nanokompozita Cu–PANI.

AFM fotografije oštećenja na ćelijama *E. coli*, kao i slikoviti prikaz istih, prikazan je na **Slici 3.17**. Nakon perioda inkubacije od jednog sata sa Cu–PANI (**Slika 3.17b**), *E. coli* gubi svoj prvobitni izgled štapićaste ćelije, glatke površine i kompaktnog ćelijskog zida (**Slika 3.17a**). Na ćelijskoj membrani se uočava veliki broj udubljenja i ruptura, označenih strelicama, koja sa povećanjem vremena inkubacije na dva sata postaju veća (**Slika 3.17c,d**). Naime, sa povećanjem vremena inkubacije, pored povećanja stepena ruptura ćelijskog zida, na sredini bakterije javljaju se i jame, dimenzija oko 0,6 x 1,1 μm. Ovo su mesta na ćeliji kojima je nanokompozit najlakše prišao i izazvao najveća oštećenja, doveo do curenja ćelijskog sadržaja i smrti bakterije. Posmatrajući celu površinu ispitivanog uzorka pod mikroskopom, uočene su samo mrtve ćelije *E. coli*, sa istim ili sličnim oštećenjima, kao ona prikazana na **Slici 3.17**. Možemo reći da je interakcija nanokompozita Cu–PANI sa ćelijama *E. coli* izetno jaka i veoma brza, s obzirom da se radi o veoma kratkom vremenu inkubacije od dva sata. Kao i kod nanočestica Cu, elektrostatička interakcija između nanokompozita Cu–PANI i anjona fosfolipida odgovorna je za oštećenja

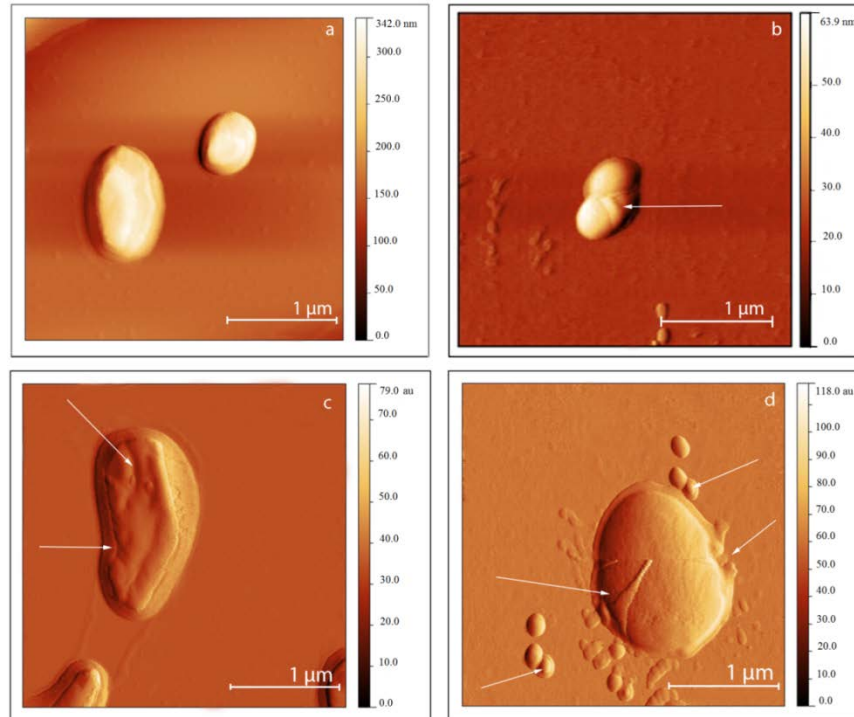
citoplazme i ćelijskog integriteta, a zatim i dovodi do njenog potpunog uništenja, odnosno smrti [372].



Slika 3.18 AFM fotografije bakterije *S. aureus* a) pre i b) nakon 1 h i c,d) 2 h kontakta sa nanokompozitom Cu–PANI; Slike su prikazane u širokopoljanskom (BB) modu (a, b) i modu greške (c, d).

Uticaj nanokompozita Cu–PANI na kolonije *S. aureus*, prikazan na **Slici 3.18b**, je primetan u vidu oštećenja ćelijskog zida bakterije već nakon jednog sata međusobnog kontakta, na šta ukazuje gruba površinska tekstura *koki* ćelije u poređenju sa glatkom i ravnom površinom kontrolnih ćelija (**Slika 3.18a**). U odnosu na *E. coli* u ovom stadijumu tretiranja nanokompozitom, ćelijska membrana nije potpuno uništena, pa ćelije sa manjim oštećenjima mogu još da održavaju neke od vitalnih funkcija ali u smanjenom obimu, za razliku od onih sa većim oštećenjima. Sa povećanjem vremena inkubacije na dva sata, oštećenja ćelijskog zida su veća, njegova površina je grublja a javljaju se i plitki žljebovi (**Slika 3.18c**), mesta na kojima dolazi do curenja ćelijskog sadržaja (**Slika 3.18d**) i na kraju do umiranja ovih ćelija. S obzirom da se ćelijski zid ove bakterije sastoji od peptidoglikana koji sadrže kovalentno vezane ugljene hidrate, proteine i anjonske polimere (kao što je

pomenuto u Poglavlju 3.1), interakcija sa nanokompozitom se najverovatnije ostvaruje preko njih, posebno preko amino i karboksilne grupe [339]. Na drugoj strani, otpušteni joni Cu^{2+} se vezuju za ćelijski zid preko ovih grupa, što dodatno dovodi do oštećenja ćelijskog zida.



Slika 3.19 AFM fotografije gljivice *C. albicans* a) pre i b) nakon 1 h i c,d) 2 h kontakta sa nanokompozitom Cu-PANI; Slike su prikazane u širokopojasnom (BB) modu (a, b) i modu greške (c, d).

U slučaju gljivice *C. albicans*, nakon jednog sata interakcije sa nanokompozitom, menja se njen oblik, na površini se stvara perforacija i dolazi do skupljanja ćelije (**Slika 3.19b**). Nakon dva sata tretiranja gljivice, ćelija se još više skuplja a njena površina postaje naborana (**Slika 3.19c**), dok kod nešto manjih ćelija gljivica (**Slika 3.19d**), dolazi do stvaranja pukotina i nepravilnih pupoljaka na ćelijskom zidu. Ova oštećenja mogu da se pripišu hitinu (oko 90 % ukupne količine hitina se nalazi u ćelijskom zidu), čije oštećenje dovodi do lizo-dezintegracije ćelije gljivice [373]. Kako sinteza hitina zavisi od ergosterola, pojava nepravilnih pupoljaka na manjim ćelijama gljivice se objašnjava

remećenjem dinamičke veze između ergosterola i sinteze hitina, nastale usled prisustva nanokompozita Cu–PANI.

Na osnovu dobijenih rezultata, vidi se da je osetljivost *E. coli* prema nanokompozitu Cu–PANI veća u odnosu na osetljivost koju pokazuju *S. aureus* i *C. albicans*, što je i očekivano s obzirom na građu i metabolizam ovih mikroorganizama. Kao što je već pomenuto, *S. aureus* ima znatno deblji peptidoglikanski sloj u odnosu na *E. coli* a samim tim i veću otpornost prema spoljašnjim uticajima. Na drugoj strani, ćelije *S. aureus* i *C. albicans* proizvode antioksidativne enzime – katalazu i alkil hidroksid reduktazu i stafiloksantin, koji ih, u određenoj meri štite od oštećenja [341] i povećavaju njihovu otpornost prema nanokompozitu Cu–PANI. Pored toga, čvršći ćelijski zid gljivice *C. albicans*, u odnosu na bakterije *E. coli* i *S. aureus*, kao i njegove hidrofobne komponente imaju ključnu ulogu u sprečavanju jače interakcije sa nanokompozitom Cu–PANI i većeg stepena oštećenja.

Rezultati oba merenja (kvantitativni test, AFM analiza) ukazuju da sinergijski efekat obe komponente nanokompozita, nanočestice Cu i PANI matrica, ima važnu ulogu u postizanju veće antimikrobne efikasnosti. Sa jedne strane, komponenta PANI pokazuje izvesnu antimikrobnu aktivnost kao posledicu protonacije azotnih grupa dugačkih polimernih lanaca [184,374]. Na njegovu antimikrobnu efikasnost takođe utiču i dužina i morfologija polimernih lanaca koji omogućavaju direktnu fizičku interakciju između ćelija mikroorganizama i kompozita. Pokazano je da sintetisana PANI matrica ima dendritsku morfologiju međusobno povezanih nanovlakana, dakle veliku specifičnu površinu koja je u direktnom fizičkom kontaktu sa ispitivanim mikroorganizmima. Ovakva morfologija polimernih nanovlakana koji obrazuju strukturu velike poroznosti, lako i potpuno prekriva ćelije mikroorganizama, povećavajući površinu kontakta sa nanočesticama Cu. Na ovaj način, dalje razmnožavanje mikroorganizama je onemogućeno i kontakt mikroba sa okolinom smanjen, a samim tim i dostupnost glavnih nutrienata iz rastvora, usled čega dolazi do gubitka vitalnih životnih funkcija ćelije.

Na drugoj strani, Cu i u nanočestičnom obliku i u jonskoj formi pokazuje veliku citotoksičnost prema različitim mikroorganizmima. Njegova toksičnost velikim delom potiče od cikličnih redoks reakcija između $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ jona koje se dešavaju na površini ćelija

mikroorganizama [333]. Ćelijski zid, odnosno površina ćelije mikroorganizama ima ulogu i elektron donora i elektron akceptora a samim tim i veliki uticaj na prenos elektrona i transport kiseonika [147]. Do formiranja reaktivnih kiseoničnih vrsta (ROS) u kontaktu sa nanočesticama Cu verovatno dolazi usled interakcije između elektrona iz provodne trake nanočestica Cu i nesparenih elektrona slobodnih radikala, slično kao u slučaju nanočestica Au [375].

Takođe treba istaći da prema literaturnim podacima, oksidovane nanočestice Cu imaju poboljšanu antimikrobnu efikasnost u odnosu na čist Cu [14,16] usled lakšeg otpuštanja Cu^{2+} jona u rastvor mikroba [336]. Na osnovu ovoga možemo reći da je delimična oksidacija nanočestica Cu, određena elektronskom i difrakcijom x-zraka u nanokompozitu (Poglavlje 3.2.2), uticala na povećanje njegove antimikrobne efikasnosti. Takođe, važno je naglasiti da i veličina sintetisanih nanočestica Cu u kompozitu (~ 6 nm) ima veoma važnu ulogu u povećanju njegove antimikrobne aktivnosti [169], kao i prisustvo veoma reaktivnih kristalografskih ravni (111) [166,169] određenih elektronskom difrakcijom na površini nanočestica Cu.

Na osnovu dobijenih rezultata antimikrobnih testova, kvantitativnih i AFM analize, možemo reći da nanokompozit Cu-PANI predstavlja brz i efikasan antibakterijski i antimikotički agens. Kao materijal koji za vrlo male koncentracije svojih komponenti i u kratkom vremenskom periodu inhibira i redukuje rast novih mikroba, ovaj nanokompozit bi bio odličan kandidat za, na primer, kontrolu mikroorganizama u otpadnim vodama, sterilizaciju prostora, opreme, itd.

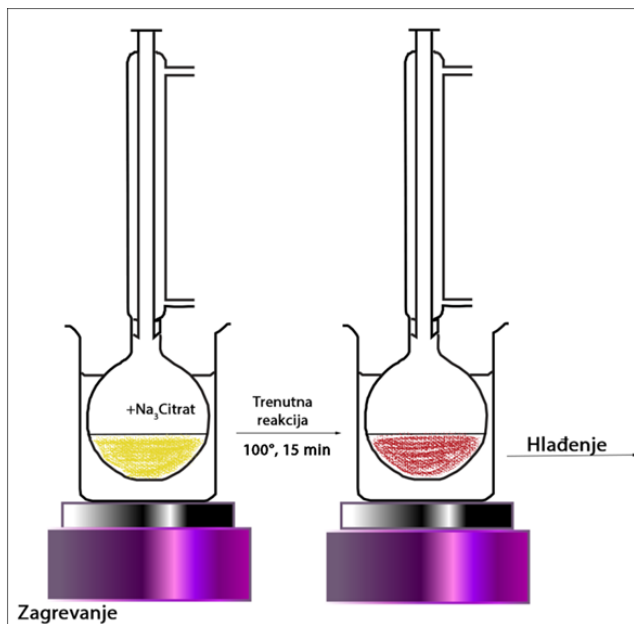
3.3 Kompozit polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim *ex situ*

Kombinovanjem karakterističnih fizičko-hemijskih svojstava nanočestica metala (optička, električna, hemijska, katalitička svojstva) sa karakteristikama provodne polimerne matrice PANI kao što su električna provodljivost, redoks aktivnost, elektrochromizam, mogućnost dopiranja–dedopiranja i druga, moguće je sintetisati nanokompozite poboljšanih optičkih, električnih, termičkih i drugih karakteristika u odnosu na polazne komponente. U ovom poglavlju prikazana je kombinacija nanočestica Au i PANI, radi dobijanja nanokompozita Au–PANI i analiziran uticaj koji ove nanočestice sfernog oblika i različitih veličina, imaju na optička, morfološka, strukturna i električna svojstva polimera. Po prvi put je prikazana sinteza nanokompozita Au–PANI metodom hemijske oksidativne polimerizacije anilina na granici faza u prisustvu prethodno (*ex situ*) sintetisanih nanočestica Au. [227].

3.3.1 Sinteza i karakterizacija nanočestica Au

Sinteza nanočestica Au.

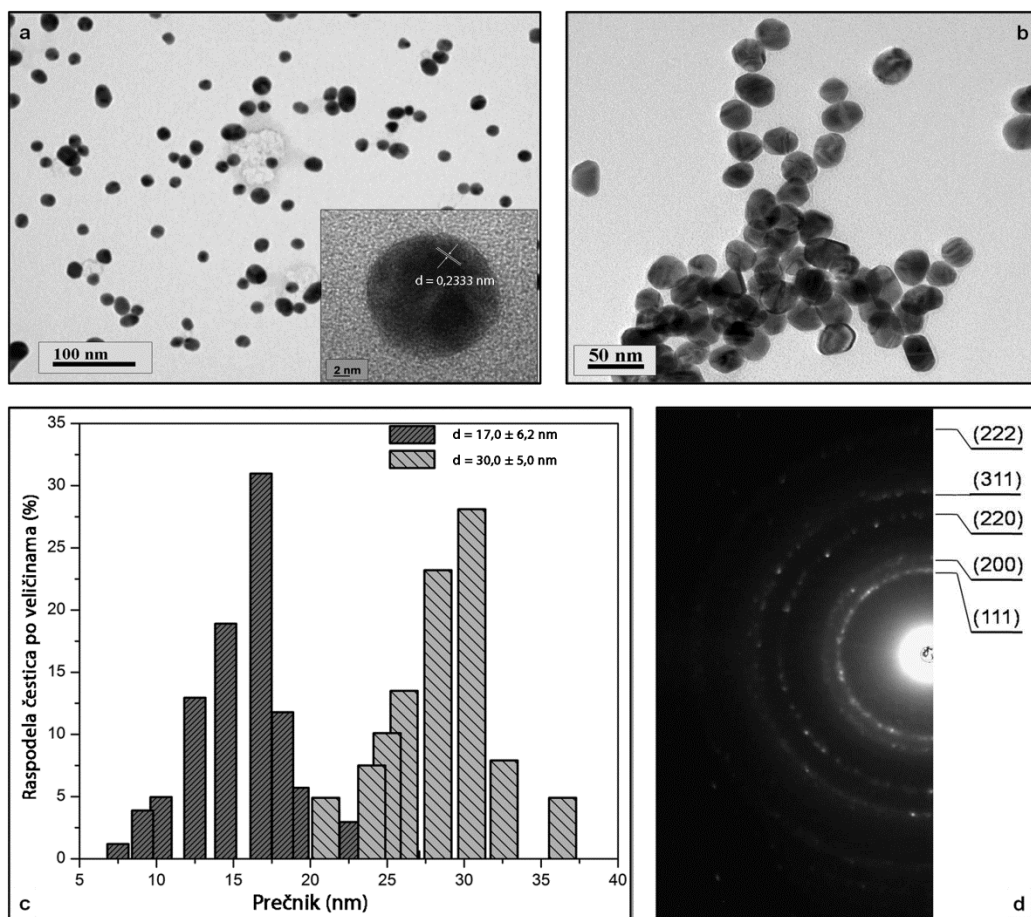
Koloidne disperzije sfernih čestica Au različitih veličina, sintetisane su reakcijom redukcije jona Au^{3+} u prisustvu Na–citrata kao redukcionog i stabilizacionog sredstva, zagrevanjem na refluku, kao što je prikazano na **Slici 3.20** [92]. Na veličinu sintetisanih nanočestica Au utiče količina dodatog Na–citrata, odnosno molski odnos $[Au]/[citrato]$. Povećanjem količine redukcionog sredstva sprečava se rast nukleusa formiranih na početku reakcije, što ima za rezultat obrazovanje



Slika 3.20 Šematski prikaz sinteze nanočestica Au.

koloidnog rastvora u kojem dominiraju nanočestice Au manjeg srednjeg prečnika, za razliku od koloidnog rastvora sintetisanog korišćenjem manje količine redukcionog sredstva, u kome većinu čine nanočestice Au većih dimenzija [376]. Takođe, dobijeni koloidni rastvori se razlikuju po boji u zavisnosti od veličine sintetisanih nanočestica Au, odnosno, u slučaju nanočestica manjeg prečnika, koloidni rastvor ima boju crvenog vina, dok kod nanočestica većeg prečnika on je ljubičasto-crven.

Morfološke karakteristike nanočestica Au.



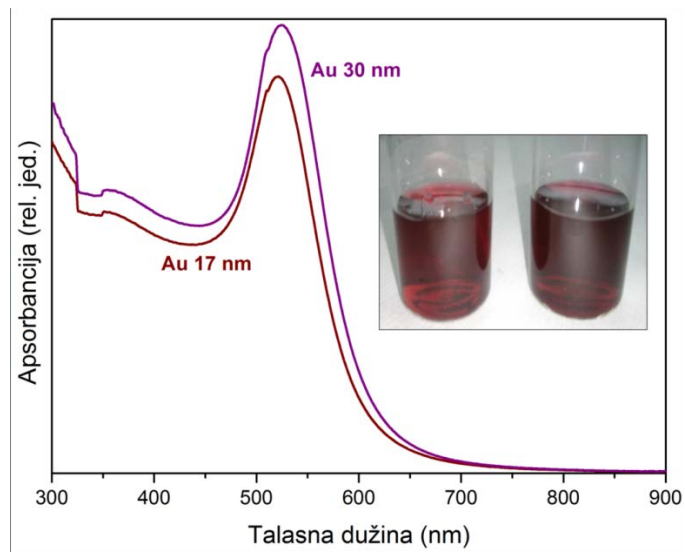
Slika 3.21 a) TEM mikrografija nanočestica Au veličine 17 nm, Dodatak: TEM slika jedne nanočestice; b) TEM mikrografija nanočestica Au veličine 30 nm; c) Raspodela čestica po veličinama; d) Elektronska difrakcija čestica veličine 17 nm.

Koloidni rastvori Au, korišćeni kao prekursori za sintezu nanokompozita Au-PANI, okarakterisani su transmisionom elektronskom mikroskopijom, a njihove mikrografije su

prikazane na **Slici 3.21a i b**. U oba slučaja sintetisane su uniformne čestice sfernog oblika, sa uskom raspodelom veličina, pri čemu je srednja veličina manjih čestica $17,0 \pm 6,2$ nm, dok za veće nanočestice ona iznosi $30,0 \pm 5,0$ nm. Na mikrofotografiji pojedinačne nanočestice Au (Dodatak na **Slici 3.21a**) dobijenoj visokorezolucionom elektronskom mikroskopijom, uočene su kristalografske ravni (111) na međusobnom rastojanju $d = 0,2333$ nm, koje odgovaraju površinski centriranoj kubnoj kristalnoj rešetki (*fcc*) makroskopskog kristala Au, prostorne grupe simetrije *Fm3m*. Analizom elektronske difrakcije (**Slika 3.21d**), pored karakteristične ravni (111), potvrđeno je prisustvo i drugih kristalografskih ravni zlata, kao što su (200), (220), (311) i (222) ravni. [377].

Optičke karakteristike nanočestica Au.

Dobijeni koloidni rastvori Au imaju intezivno vino–crvenu i ljubičasto–crvenu boju, a njihovi apsorpcioni spektri pokazuju jasne maksimume na 521 nm za sfere veličine 17 nm, odnosno na 524 nm za sfere prečnika 30 nm (**Slika 3.22**), koji potiču od površinske plazmonske rezonancije zlata. Ove rezonancije površinskog plazmona su rezultat interakcije površinskih elektrona nanočestica Au sa upadnim zračenjem, slično kao i kod prethodno opisanih nanočestica Cu.

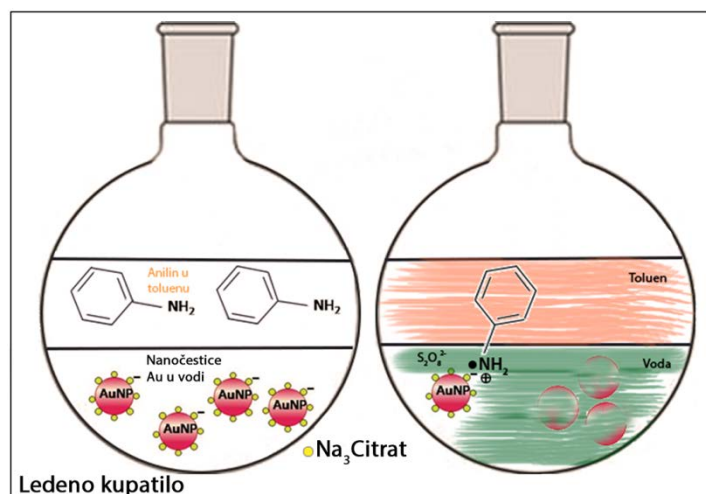


Slika 3.22. Apsorpcioni spektri koloidnih rastvora čestica Au, veličine 17 nm i 30 nm.

Dodatak: fotografije koloidnih rastvora Au.

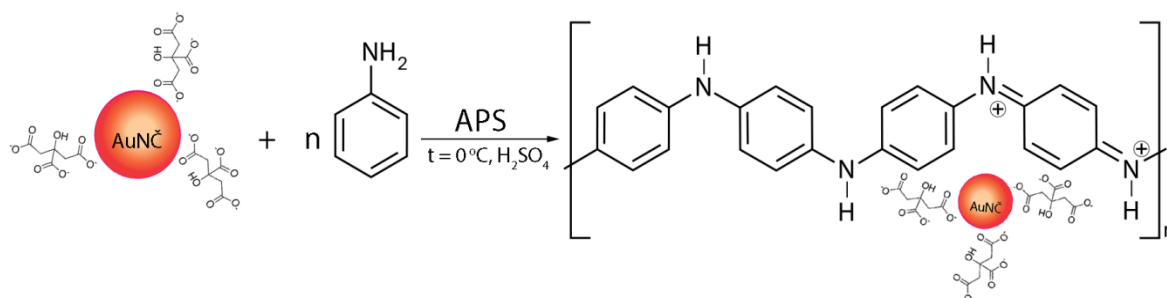
3.3.2 Sinteza nanokompozita Au–PANI

Nanokompoziti Au–PANI su sintetisani metodom oksidativne polimerizacije anilina na granici faza voda/toluen u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica Au, sfernog oblika, veličine 17 nm i 30 nm (opisanih u Poglavlju 3.3.1) [227]. Bez obzira što je polazna komponenta – anilin rastvoren u organskoj fazi, nanokompozit se formira u vodenoj fazi u kojoj su prisutne nanočestice Au, kao što je prikazano na **Slici 3.23**. Promena boje vodene faze reakcione smeše preko tirkizne do tamno zelene ukazuje da je PANI formiran u dopiranom, provodnom obliku.



Slika 3.23 Šematski prikaz sinteze nanokompozita Au–PANI.

Reakcija oksidativne polimerizacije može se šematski predstaviti sledećom reakcijom:



Slika 3.24 Šematski prikaz reakcije oksidativne polimerizacije anilina u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica Au.

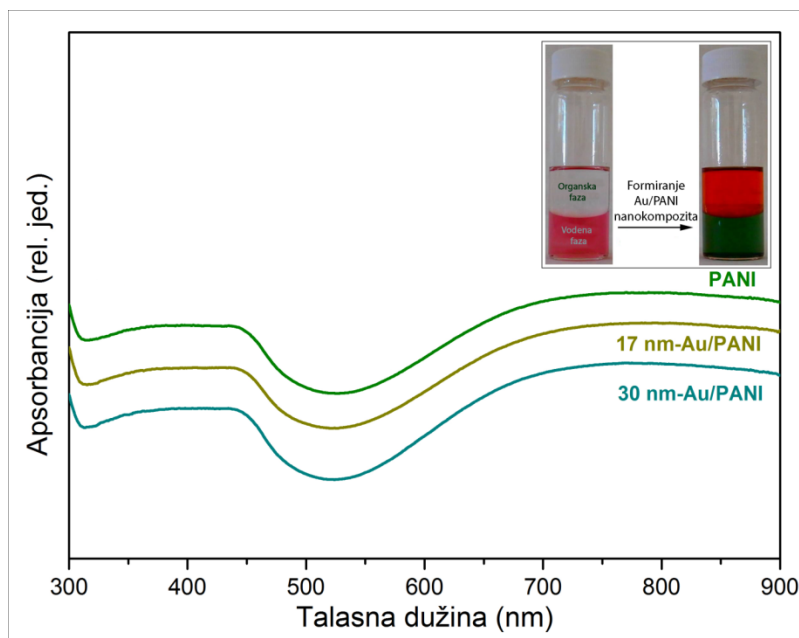
ICP–AES metodom analize određen je maseni udeo Au u uzorcima nanokompozita, koji je nešto manji od teoretski izračunate vrednosti (2,83 masenih %). Kod nanokompozita 17 nm–Au/PANI on iznosi 2,24 masenih %, dok je kod nanokompozita 30 nm–Au/PANI izmerena vrednost iznosila 2,45 masenih %.

Radi poređenja karakteristika nanokompozita sa karakteristikama samog polimera, sintetisan je čist PANI. Za sintezu je korišćena ista procedura, odnosno reakcija oksidativne polimerizacije anilina na granici faza voda/toluen, ali bez prisustva nanočestica Au.

3.3.3 Optička i strukturna svojstva nanokompozita Au–PANI i čistog PANI

Optičke karakteristike.

Apsorpcioni spektri sintetisanih nanokompozita Au–PANI i čistog PANI, koji u vodenoj fazi reakcione smeše ostaju kao zelene suspenzije (Dodatak na **Slici 3.25**), identični su (**Slika 3.25**) i imaju izgled karakterističan za PANI u emeraldin so, provodnoj formi [356].



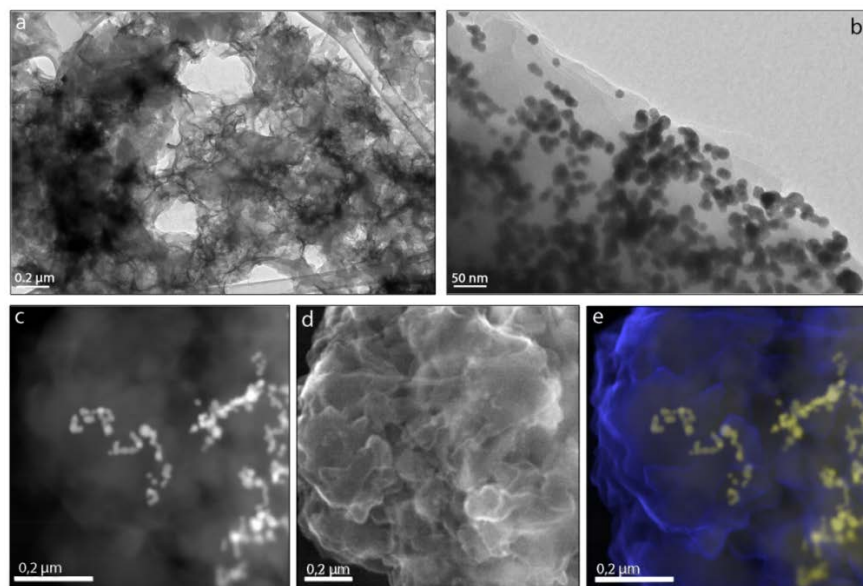
Slika 3.25 Apsorpcioni spektri PANI, nanokompozita 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI, kao i fotografije reakcione smeše na početku i na kraju reakcije.

Apsorpcioni maksimum koji se javlja na 350 nm potiče od π - π^* elektronskog prelaza unutar benzenoidnog prstena, maksimum na 437 nm odgovara polaron- π^* prelazu, dok široki i intenzivni maksimum na 770 nm rezultat je π -polaron prelaza delokalizovanih elektrona provodne forme polimera [356,378]. Upoređujući apsorpcione spektre nanočestica Au (**Slika 3.22**) sa spektrima oba nanokompozita (**Slika 3.25**), primećuje se da u apsorpcionim spektrima nanokompozita, apsorpcioni maksimumi koji potiču od nanočestica Au nisu vidljivi. Ovo je na jednoj strani posledica preklapanja intenzivne apsorpcije koja potiče od PANI sa apsorpcijom nanočestica Au, čija je prisutnost u nanokompozitu znatno manja u odnosu na PANI. Na drugoj strani, interakcija nanočestica Au sa polimerom i njihova oslabljena oscilatorna snaga u kiseloj sredini [287] utiču na rezonanciju površinskog plazmona [367].

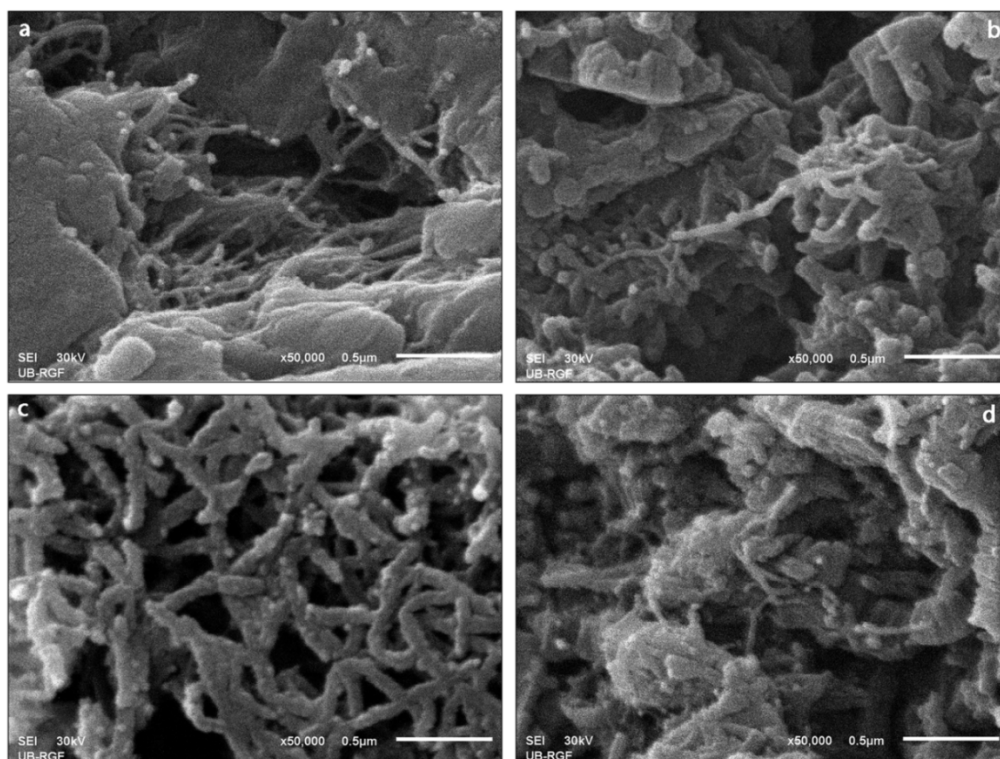
Morfološka karakterizacija.

Morfologija nanokompozita Au-PANI i čistog PANI kao referentnog uzorka, analizirana je nakon različitih post-sintetskih tretmana. U jednom slučaju su analize uzoraka rađene odmah nakon sinteze, dok su u drugom slučaju nakon sinteze uzorci ispirani etanolnim rastvorom sumporne kiseline a zatim vršena merenja TEM, STEM i SEM metodama (**Slika 3.26 i Slika 3.27**).

Na osnovu prikazanih TEM mikrofotografija uzoraka čistog PANI (**Slika 3.26a**) i nanokompozita 17 nm-Au/PANI (**Slika 3.26b**), snimljenih nakon ispiranja etanolnim rastvorom sumporne kiseline, uočava se da u oba uzorka polimer ima nanovlaknastu strukturu, kao i da su nanočestice Au nasumično raspoređene u polimernoj matrici. Takođe se primećuje da nakon polimerizacije veličina nanočestica Au ostaje nepromenjena, odnosno, da sam proces oksidacije anilina uz APS do PANI u kiseloj sredini ne utiče na veličinu nanočestica Au (**Slika 3.26b,c**).



Slika 3.26 TEM mikrofotografije a) čistog PANI i b) 17nm–Au/PANI nakon ispiranja; (c) STEM i (d) SEM mikrofotografije, kao i njihova kombinacija (e) nanokompozita 17 nm–Au/PANI.



Slika 3.27 SEM slike a) čistog PANI, b) 17nm–Au/PANI nakon ispiranja; 30nm–Au/PANI c) pre ispiranja i d) nakon ispiranja.

Na osnovu SEM analize uzoraka čistog PANI (**Slika 3.27a**) i nanokompozita 17 nm–Au/PANI (**Slika 3.27b**) koji su nakon sinteze tretirani na isti način (oba precipitata su ispirana etanolnim rastvorom sumporne kiseline), utvrđeno je da se oba uzorka sastoje od aglomerisanih i pojedinačnih nanovlakana, prečnika 40 – 50 nm. Međutim, u slučaju uzorka nanokompozita Au–PANI sintetisanog u prisustvu nanočestica Au veličine 30 nm (30 nm–Au/PANI), koji nakon sinteze nije ispran (**Slika 3.27c**), prisutna je trodimenzionalna mreža polimernih nanovlakana, prečnika 80 – 90 nm. Nakon prečišćavanja i ovog uzorka, na isti način kao i prethodna dva, i on dobija sličnu morfologiju – aglomerisana i pojedinačna nanovlakna (**Slika 3.27d**). Promena morfologije sintetisanih uzoraka usled ispiranja se objašnjava interakcijom između PANI lanaca i etanola, koja najverovatnije dovodi do promene konformacije lanaca a zatim i do njihove aglomeracije. Upoređujući SEM slike čistog PANI i njegovih kompozita sa nanočesticama Au, možemo reći da nanočestice Au nemaju nikakav uticaj na morfologiju i prečnik PANI vlakana.

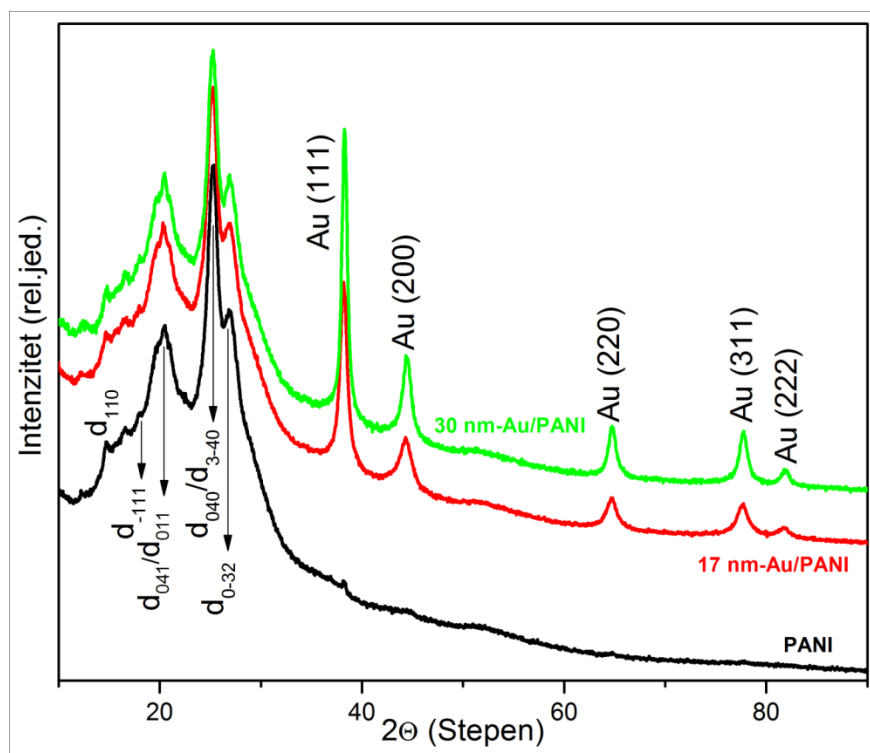
Rendgenostrukturna analiza.

Analizom difrakcije x–zračenja (**Slika 3.28**) urađena je detaljnija karakterizacija kristalne strukture praškastih uzoraka čistog PANI, nanokompozita 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI. Na osnovu izgleda prikazanih difraktograma, odnosno položaja refleksija na 2 θ uglovima, u oba uzorka nanokompozita, potvrđena je kubna kristalna rešetka, *fcc*, nanočestica Au, sa karakterističnim kristalografskim ravnima (111), (200), (220), (311) i (222) na uglovima 2 θ ~38,1°, 44,3°, 64,4°, 77,4° i 81,6° (394), redom. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim primenom elektronske difrakcije (**Slika 3.21d**). Veličina kristalita nanočestica Au u oba nanokompozita, izračunata je na osnovu poluširine pika (111) Bragove refleksije, primenom *Debye – Scherrer* – ove formule,

$$D = \frac{k \cdot \lambda \cdot 180^\circ}{\beta \cdot \pi \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

gde je $k = 1,05$, $\lambda = 1,54059 \times 10^{-10}$ m, β poluširina pika, a θ polovina ugla refleksije. Za nanokompozit 17 nm–Au/PANI ona iznosi 14 nm, dok je za nanokompozit 30 nm–

Au/PANI ova vrednost 12 nm, što je u saglasnosti sa prikazanim TEM rezultatima nanočestica Au (**Slika 3.21**). Takođe se primećuje da su karakteristične refleksije koje odgovaraju kristalnom regionu čistog PANI prisutne kod oba nanokompozita, kao što su refleksije na $2\theta \sim 14,8^\circ$, $18,0^\circ$, $20,4^\circ$, $25,2^\circ$ i $27,0^\circ$ koje potiču od kristalnih ravni d_{110} , d_{-111} , d_{041}/d_{011} , d_{040}/d_{3-40} i d_{0-32} , redom [259]. Prisustvo jasno definisanih oštrih refleksija koje potiču od PANI, ukazuje na postojanje bolje uređenih kristalnih domena unutar amornog medijuma. Iz odnosa površine svakog pojedinačnog kristalografskog pika i ukupne površine pikova, izračunat je stepen kristaliničnosti čistog PANI i PANI u nanokompozitu koji iznosi oko 55 %. Ovako veliki procenat kristaliničnosti PANI, ukazuje na visok stepen uredenosti polimernih lanaca kao i na formiranje visoko provodne, emeraldin so forme PANI. U poređenju sa literaturnim podacima vezanim za PANI i kompozite PANI sa nanočesticama metala [286,363], uzorci PANI i nanokompoziti Au–PANI sintetisani prikazanom metodom, pokazuju bolje organizovanu kristalnu strukturu PANI komponente.

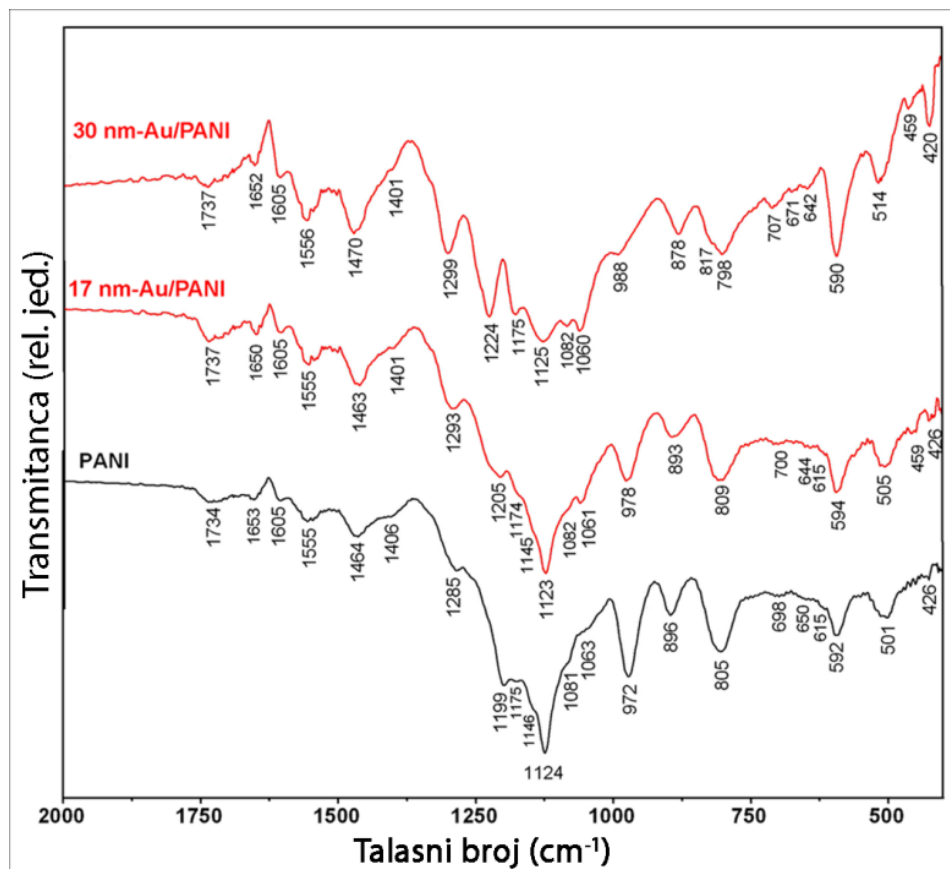


Slika 3.28 XRD difraktogrami čistog PANI, 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI nanokompozita.

FTIR karakterizacija.

U cilju određivanja molekulske strukture nanokompozita Au-PANI i čistog PANI, kao i mogućih interakcija između sfernih nanočestica Au i polimernih PANI lanaca, korišćena je FTIR analiza uzoraka. Transmisioni infracrveni spektri sva tri uzorka, prikazani su na **Slici 3.29**. Primećuje se da svi spektri sadrže vibracione trake karakteristične za PANI u njegovoj delimično oksidovanoj, provodnoj, emeraldin so formi, kao što su: trake na 1555 i 1605 cm^{-1} koje odgovaraju C-C istežućim vibracijama unutar semihinonoidnog prstena (SQ) u polaronskoj strukturi $-\text{B}-\text{NH}^{+\bullet}-$ i/ili C=C istežućoj vibraciji unutar protonovanog hinonoidnog prstena (Q) u bipolaronskoj strukturi $-\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}=\text{NH}^+-$; trake u opsegu 1463–1470 cm^{-1} koje pripadaju C-C istežućoj vibraciji benzenoidnog prstena (B) u $-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-$ jedinici **[213,379]**, pri čemu odnos intenziteta Q- trake (1555 cm^{-1}) i B- trake (1463–1470 cm^{-1}) odgovara PANI u emeraldin so formi. Takođe, trake na 1285–1299 cm^{-1} (C-N⁺ istežuća vibracija SQ segmenta) i 1199–1224 cm^{-1} (C-N istežuća vibracija sekundarnih aromatičnih amina sa mogućim doprinosom HSO_4^- jona) **[365,379]** kao i intenzivna traka na 800–817 cm^{-1} (C-H deformaciona vibracija izvan ravni 1,4-disupstituisanog benzenovog prstena) **[213,379]** potvrđuju prisustvo provodne forme PANI. Osim toga, trake koje se odnose na kontra-jone (dopant anjone) HSO_4^- i SO_4^{2-} , vezane jon-jon interakcijama za pozitivno naelektrisanu PANI matricu, uočene su na pozicijama: 1069 cm^{-1} (HSO_4^-), 878–896 cm^{-1} (HSO_4^-), 615 cm^{-1} (SO_4^{2-}) i 590–594 cm^{-1} (HSO_4^-) **[380]**. Deformaciona C-H vibracija 1,2,4-trisupstituisanog benzenovog prstena, karakteristična za grananje lanaca PANI, odgovara traci koja se nalazi na 878 – 896 cm^{-1} , dok se traka na 1175 cm^{-1} može pripisati C-H deformacionoj vibraciji u ravni B prstena uz doprinos asimetrične istežuće SO_3 vibracije u HSO_4^- . Prisustvo segmenata fenazinskog tipa koji se formiraju oksidativnom intramolekulskom ciklizacijom razgranatih oligoanilina i PANI lanaca, potvrđeno je slabim trakama na 1401–1406 cm^{-1} i 1650–1653 cm^{-1} u sva tri spektra **[213,381]**, dok slaba traka na 1734 cm^{-1} verovatno potiče od C=O grupe koja nastaje hidrolizom imino C=N veza na krajevima PANI lanaca.

Rezultati dobijeni analizom FTIR spektara, navode nas na zaključak da nanočestice Au ne utiču značajno na molekulsku strukturu i oksidaciono stanje PANI u sintetisanim



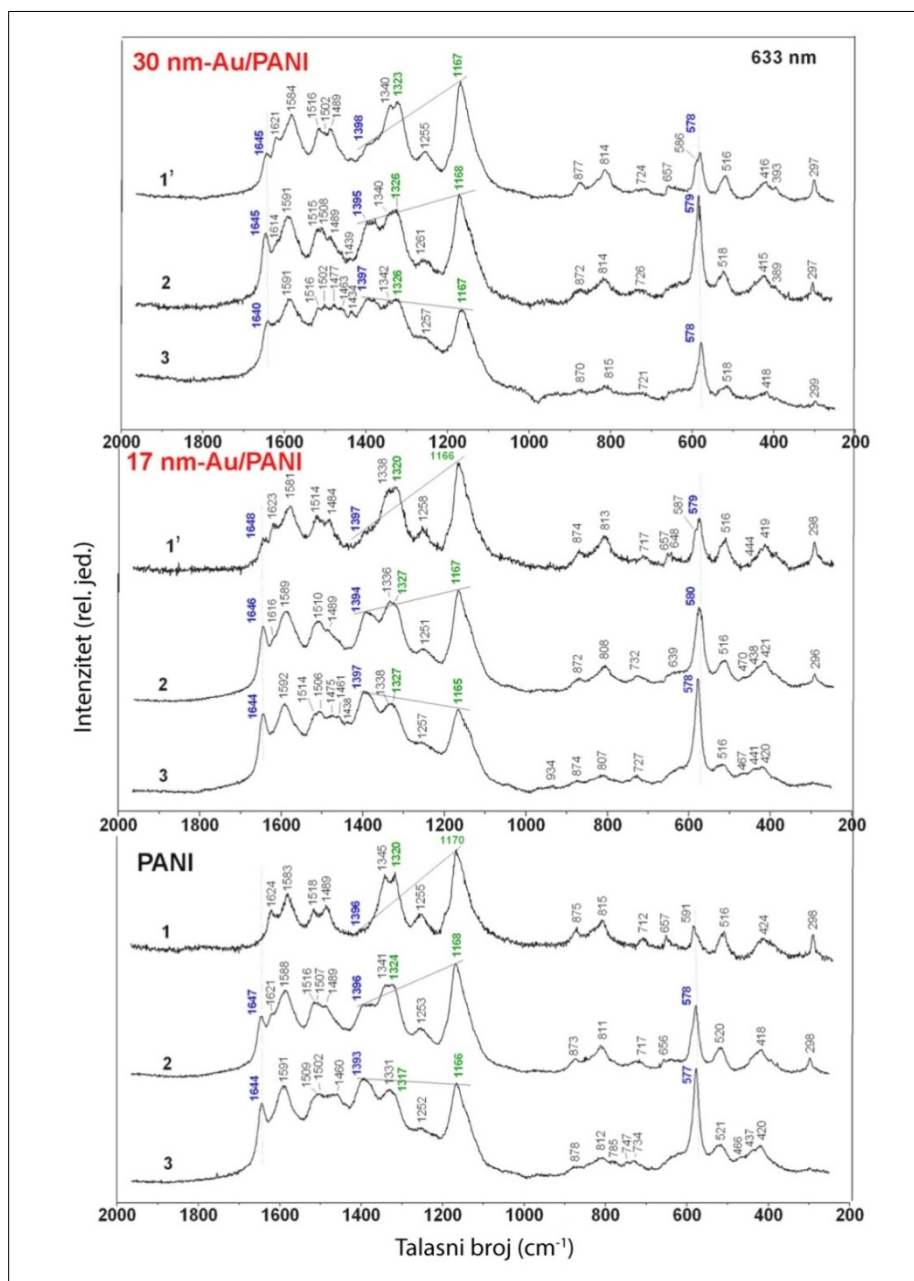
Slika 3.29 FTIR spektri čistog PANI i nanokompozita 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI.

nanokompozitima, kada se uporede sa čistim PANI. Međutim, detaljnijom analizom uočene su i izvesne razlike u infracrvenim spektrima: (1) sa povećanjem sadržaja nanočestica Au dolazi do pomeranja traka koje se nalaze na 1285, 1293, 1299 i 1199, 1205, 1224 cm^{-1} ka plavom delu spektra, što ukazuje na interakciju nanočestica Au sa PANI; (2) relativni intenziteti traka koje prikazuju nivo protonacije, odnosno dopiranja PANI u prisustvu kontra-jona (590–594, ≈ 1062 , 1285–1299 i 1199–1224 cm^{-1}), rastu sa povećanjem sadržaja nanočestica Au, ukazujući na pozitivan efekat koji nanočestice Au imaju na formiranje emeraldin so oblika PANI i provodljivost kompozita. Uočava se i širenje intezivne trake u spektrima na 1124 cm^{-1} (NH istežuća vibracija u B–NH⁺=Q i/ili B–NH⁺–B jedinicama) sa povećanjem sadržaja nanočestica Au u kompozitu. Takođe, ova promena ukazuje na to da su amino i imino veze u PANI lancima pod uticajem nanočestica Au, pri čemu je ovaj uticaj sličan protonaciji polimera kiselinama. Interakcija nanočestica Au i PANI može se

prikazati kao $-\text{NH}^{+\bullet} - (\delta^+) \cdots (\delta^-)$ Au i $-\text{N}^+ = (\delta^+) \cdots (\delta^+)$ Au, a ovakav tip interakcije izaziva perturbaciju gustine elektronskog oblaka N-grupa kod PANI na međupovršini Au/PANI, tj. postoji delimičan prenos naelektrisanja sa konjugovane C=N veze na nanočestice Au, što se može smatrati kao dodatno, sekundarno dopiranje PANI nanočesticama Au [382].

Analiza ramanskih spektara.

Prethodno prikazani rezultati UV-Vis i FTIR spektroskopije, potvrdili su da se sintetisani PANI u kompozitu nalazi u emeraldin so, provodnoj i dopiranoj formi. Takođe, FTIR analiza je ukazala na prisutnost segmenata fenazinskog tipa PANI. U cilju dobijanja više informacija o pojedinačnim segmentima uzoraka, odnosno postojanju eventualnih nehomogenosti PANI lanaca u sva tri sintetisana uzorka, korišćena je još jedna metoda karakterizacije – ramanska spektroskopija. Kako su segmenti fenazinskog tipa u rezonanciji sa zračenjem talasne dužine 633 nm, ramanski spektri svih uzoraka su snimani na ovoj talasnoj dužini laserskog zračenja [383] i na različitim lokacijama uzoraka, čime su identifikovana tri različita spektralna profila za sva tri uzorka, označena kao **1** ili **1'**, **2** i **3** (Slika 3.30). Na spektralnom profilu tipa **1** čistog PANI pretežno se vide trake koje potiču od provodne, emeraldin so forme. Traka na 1624 cm^{-1} potiče od C~C istežućih vibracija B jedinica ($\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$, gde „~” predstavlja vezu između jednostruke i dvostruke veze), dok traka na 1583 cm^{-1} odgovara C=C i C~C istežućim vibracijama hinonoidnih i semihinonoidnih jedinica ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$), a traka na 1518 cm^{-1} , savijajućoj N-H vibraciji. Vibracione trake na 1345 cm^{-1} i 1320 cm^{-1} predstavljaju C~N⁺ istežuće vibracije u polaronskoj strukturi ($\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})$), traka na 1255 cm^{-1} pripada C-N istežućoj vibraciji benzenoidnog prestena ($\nu(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$), a traka na 1170 cm^{-1} C-H savijajućoj vibraciji u ravni semihinonoidnih jedinica ($\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$). Traka na 875 cm^{-1} potiče od deformacije benzenoidnog prestena, na 815 cm^{-1} deformacije hinonoidnog, dok je traka na 591 cm^{-1} posledica deformacije amino grupe, u ravni [214,384]. Postojanje dve trake koje predstavljaju C~N⁺ istežuće vibracije u polaronskoj strukturi (na 1345 cm^{-1} i 1320 cm^{-1}), ukazuje da raspodela semihinonoidnih struktura u lancu nije uniformna, odnosno, ove vibracije se mogu pripisati različito organizovanim polaronima [214]. Traka na 1489 cm^{-1} odgovara C=N istežućoj vibraciji hinonoidne jedinice [214,384] a dodatna, slaba traka na



Slika 3.30 Ramanski spektri nanokompozita 17 nm–Au/PANI, 30 nm–Au/PANI i čistog PANI; ekscitaciona talasna dužina iznosila je 633 nm. Tri karakteristična tipa spektralnih profila su snimljena za svaki uzorak, a označena su kao 1 ili 1', 2 i 3. Talasni brojevi traka koje potiču od segmenata fenazinskog tipa su označene plavom bojom, a talasni brojevi traka koje su posledica postojanja semihinonoidnih jedinica u emeraldinskoj polaronskoj formi su naznačeni zelenom bojom.

1396 cm^{-1} odgovara segmentima fenazinskog tipa.

Ramanski spektri tipa **1'** oba nanokompozita su identični ramanskom spektru tipa **1**, potvrđujući postojanje PANI u svom provodnom obliku, uz dodatak dve nove trake srednjeg intenziteta, na 1645–1648 cm^{-1} i 578 cm^{-1} , koje odgovaraju segmentima fenazinskog tipa, zajedno sa trakom na 1398 cm^{-1} [214]. Pojava dodatnih traka u ramanskom spektru nanokompozita se može opisati kao posledica većeg sadržaja fenazinskih segmenata u kompozitima u odnosu na čist PANI ili hemijske interakcije ovih segmenata sa površinom nanočestica Au, što dovodi do povećanja intenziteta rasejanog zračenja, a samim tim i bolje detekcije segmenata fenazinskog tipa u ovim uzorcima. U poređenju sa trakama u ramanskim spektrima tipa **1** i **1'**, relativni intenziteti traka koji su posledica prisustva segmenata fenazinskog tipa (1645–1648 cm^{-1} , 1369–1394 cm^{-1} i 580–578 cm^{-1}) su viši odnosno niži za trake koje karakterišu PANI u emeraldin so formi ($\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ na 1621–1614 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet})$ na 1327–1324 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\sim\text{N})_{\text{B}}$ na 1261–1251 cm^{-1} i $\delta(\text{C}\sim\text{H})_{\text{SQ}}$ na 1167 cm^{-1}). Relativni odnosi intenziteta prikazani su na **Slici 3.30** kao prave koje spajaju maksimume traka na 1167 cm^{-1} (karakteristika emeraldin so forme) i 1394 cm^{-1} (karakteristika segmenata fenazinskog tipa) a koje imaju manji nagib na spektru tipa **2** u odnosu na spektre tipa **1** i **1'**. U ramanskom spektru tipa **3** nagib ove prave je još manji. Na osnovu ovih rezultata zaključuje se da relativni intenziteti traka koji su karakteristika emeraldin so forme PANI opadaju u odnosu na relativne intenzitete traka koji potiču od segmenata fenazinskog tipa, i to prema sledećem redosledu: spektralni profil tipa **1** (**1'**), spektralni profil tipa **2** i spektralni profil tipa **3**. Dobijeni rezultati ukazuju na strukturnu nehomogenost na makromolekulskom nivou sva tri uzorka, što je usko povezano sa nehomogenom distribucijom doping nivoa različitih segmenata u PANI lancima.

3.3.4 Analiza elementarnog sastava nanokompozita Au–PANI

Pored ICP–AES metode pomoću koje je određen sadržaj Au u nanokompozitima, dodatnom analizom elementarnog sastava, određen je sadržaj C, H, N, S i O u nanokompozitu i čistom PANI. Dobijeni rezultati su prikazani u **Tabeli 6**. Analiza pokazuje da maseni odnos C i N u uzorcima PANI, 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI iznosi 5,13, 5,13 i 5,09, što je u saglasnosti sa teoretski izračunatom vrednošću za PANI

(5,14) u provodnoj, PANI–ES formi. Međutim, teoretska vrednost ovog masenog odnosa za sve redoks/kiselinsko–bazne forme PANI iznosi 5,14. Zbog toga je bilo značajno odrediti i sadržaj S u svim uzorcima, koji potiče iz sumporne kiseline korišćene kao dopant u sintezi. Maseni udeo S u uzorcima PANI, 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI redom, iznosi 9,2 %, 9,8 % i 10,1 %, pokazujući da doping nivo PANI lanaca raste sa povećanjem sadržaja Au, odnosno veličine čestica.

Tabela 6. Elementarni sastav PANI i Au–PANI nanokompozita određen elementarnom analizom (C, H, N i S), ICP–AES merenjima (Au) i razlikom ostataka (O)

Uzorak	Maseni udeo elementa (%)					
	C	H	N	S	Au	O
PANI	47,7	4,9	9,2	9,1	0	29,1
17 nm–Au/PANI	46,8	4,8	9,1	9,7	2,24	27,4
30 nm–Au/PANI	45,41	4,8	8,8	10,0	2,45	28,6

Vrednost masenog udela S u nanokompozitu 30 nm–Au/PANI je bliska teoretskoj vrednosti od 12,2 % koja odgovara savršenoj emeraldin so formi dopiranoj sumpornom kiselinom. Isti trend rasta vrednosti masenih odnosa sa povećanjem sadržaja nanočestica Au je postignut i za S/C i S/N masene odnose, i oni iznose 0,19, 0,21 i 0,22 odnosno 0,99, 1,07 i 1,13 za uzorke PANI, 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI, redom. Eksperimentalne vrednosti S/C i S/N masenih odnosa za 30 nm–Au/PANI (0,22 i 1,13) su jednake/bliske teoretskim vrednostima ovih odnosa za idealnu emeraldin so formu PANI dopiranog sumpornom kiselinom. Na osnovu ovih rezultata potvrđeno je da su svi sintetisani uzorci u emeraldin so formi, kao i da prisustvo nanočestica Au favorizuje formiranje ovakvog oblika PANI.

3.3.5 Električna provodljivost PANI i nanokompozita Au–PANI

Merenjem električne provodljivosti sintetisanih uzoraka (PANI, 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI), ustanovljeno je da sva tri uzorka pokazuju dobru električnu provodljivost koja se, u slučaju nanokompozita, povećava sa povećanjem sadržaja

nanočestica Au. Električna provodljivost izmerena za čist PANI iznosi $\sigma = 0,29$ S/cm, za 17 nm–Au/PANI ona je $\sigma = 0,54$ S/cm, dok je za nanokompozit 30 nm–Au/PANI izmerena vrednost $\sigma = 0,62$ S/cm. Dodatak male količine metalne faze u polimernu matricu PANI (~ 2,5 masenih %), dvostruko povećava vrednost električne provodljivosti nanokompozita u poređenju sa čistim PANI. Naime, kako je mala količina nanočestica Au veće električne provodljivosti dispergovana u manje provodljivoj PANI matrici, nije moguće formiranje „beskonačnih“ provodnih puteva, odnosno drastično veće električne provodljivosti. Zato pretpostavljamo da je do povećanja električne provodljivosti sa povećanjem sadržaja nanočestica Au došlo usled favorizovane interakcije između nanočestica Au i PANI lanaca u toku sinteze. Možemo reći da nanočestice Au imaju pozitivan efekat na formiranje PANI u provodnoj, emeraldin so formi, što je u saglasnosti sa prethodno dobijenim rezultatima FTIR spektroskopije, kao i rezultatima elementarne analize, na osnovu koje se vidi da doping nivo PANI raste sa povećanjem sadržaja nanočestica Au u kompozitu. Ako se uporede vrednosti izmerenih provodljivosti naših uzoraka sa literaturnim podacima, vidi se da su one veće od provodljivosti čistog PANI i nanokompozita Au–PANI sintetisanih drugim metodama [273,292,385,386].

3.4 Kompozit polianilina sa nanočesticama Au sintetisanim in situ

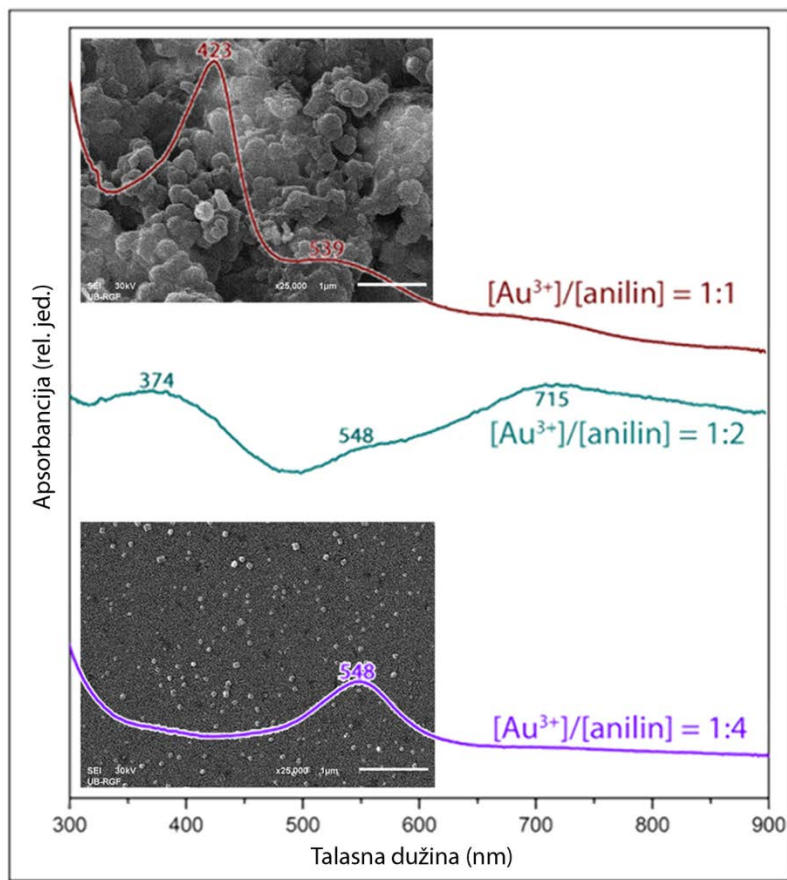
U ovom poglavlju je prikazana sinteza nanokompozita Au–PANI na granici faza voda/toluen, koja je po prvi put predstavljena metodom u kojoj se sinteza nanočestica Au odvija *in situ* – u toku oksidativne polimerizacije anilina [323]. Optička i strukturna karakterizacija nanokompozita Au–PANI, kao i njegova elektrokatalitička aktivnost prema reakciji redukcije kiseonika, takođe su prikazane u ovom poglavlju.

3.4.1 Sinteza nanokompozita Au–PANI i njegove optičke karakteristike

U toku pripreme eksperimenta za sintezu nanokompozita Au–PANI, metodom hemijske oksidativne polimerizacije anilina na granici faza voda/toluen, korišćeni su različiti odnosi moljskih koncentracija reaktanata, Au^{3+} i monomera anilina. Odabir različitih odnosa ovih koncentracija imao je za cilj da se dobije znatno veći maseni udeo metalne faze (nanočestica Au) u polimeru, nego kod prethodno sintetisanih nanokompozita Au–PANI (2,24–2,45 masenih %). Osim toga, cilj je bio da se kao krajnji proizvod dobije polimerna matrica (PANI) u delimično oksidovanoj, provodnoj, emeraldin so formi. Apsorpcioni spektri vodenih faza produkata, dobijenih za neke od ispitivanih odnosa molarnih koncentracija $[\text{Au}^{3+}]/[\text{anilin}]$ (1:1, 1:2 i 1:4), kao i SEM mikrografije reakcionih produkata za molarne odnose 1:1 i 1:4, prikazani su na **Slici 2.31**. Primećuje se da različit odnos moljskih koncentracija reaktanata pomera reakciju ka obrazovanju oligomera PANI i nanočestica Au (1:1), zatim ka obrazovanju nanočestica Au (1:4) i na kraju ka formiranju nanokompozita Au–PANI, pri odnosu koncentracija $[\text{Au}^{3+}]/[\text{anilin}] = 1:2$.

U slučaju kada je ista početna koncentracija reaktanata (1:1), anilin se troši na formiranje anilinskih oligomera a mala količina na redukciju Au^{3+} , za razliku od situacije kada je koncentracija anilina četiri puta veća od koncentracije Au^{3+} i troši se uglavnom na redukciju jona Au^{3+} do nanočestica Au. Zbog nižeg oksidacionog potencijala oligoanilina, anilin će polimerizovati tek nakon formiranja oligomera [387,388], tako da će u slučaju najmanjeg odnosa $[\text{Au}^{3+}]/[\text{anilin}] = 1:1$, dominantan proces biti formiranje oligoanilinskih vrsta u toku reakcije, koji se manifestuje pojavom jakog apsorpcionog maksimuma na 423 nm (polaron $\rightarrow \pi^*$ prelaz) i slabog pika na oko 710 nm koji predstavlja $\pi \rightarrow$ polaron prelaz

lokalizovanih polarona [356,378]. Manja količina anilina se troši na formiranje nanočestica Au redukcijom jona Au^{3+} , što se može videti kao slaba apsorpciona traka na 539 nm. Oksidacijom anilina u ovim reakcionim uslovima formiraju se neprovodni anilinski oligomeri, granularne strukture, kao što se može videti na SEM mikrografiji na **Slici 2.31**.

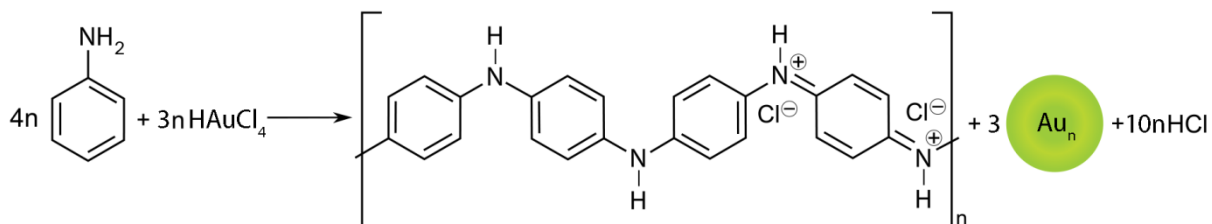


Slika 2.31 UV-Vis spektri nanokompozita Au-PANI pri različitim odnosima početnih koncentracija jona Au i anilina, zajedno sa SEM mikrografijama produkata reakcija za molarne odnose reaktanata 1:1 i 1:4.

U drugom slučaju, kada je koncentracija anilina četiri puta veća od koncentracije Au^{3+} , dolazi do formiranja kompleksa Au-anilin usled vezivanja Au^{3+} jona za nukleofilnu – NH_2 grupu u anilinu (Ph-NH_2), odnosno, usled prisustva slobodnog elektronskog para na amino grupi anilina. Koncentracija ovog kompleksa raste sa koncentracijom anilina u rastvoru. S obzirom da standardni elektrodni potencijal redoks para Au^{3+}/Au iznosi 1,498 V, formiranje ovog kompleksa značajno će smanjiti njegov oksidacioni potencijal [86].

Dakle, sa povećanjem koncentracije anilina u rastvoru, usled smanjenja brzine redukcije jona Au^+ uzrokovane smanjenjem oksidacionog potencijala redoks para Au^{3+}/Au , očekivano je formiranje relativno velikih čestica (široki apsorpcioni maksimum na 548 nm na **Slici 2.31**). Stabilnost ovog kompleksa zavisi od jačine njegovih veza. Fenil grupa odbija elektrone, što dovodi do nagomilavanja pozitivnog naelektrisanja na atomu azota i deaktiviranja kompleksa. To objašnjava nedostupnost elektronskog para za kompleksiranje sa jonima Au^+ i sprečava jaku interakciju između anilina i jona Au. Po analogiji sa literaturnim podacima koji objašnjavaju formiranje kompleksa Ag–anilin u toku redukcije Ag^+ jona anilinom [348,389], u našem slučaju, obrazovani kompleks Au–anilin se razlaže na anilin–radikal (radikal–katjonska forma anilina) i atome Au^0 , koji će aglomeracijom formirati nanočestice Au, dok će se kao proizvodi reakcije anilin–radikala formirati azobenzeni [348,383]. Na osnovu prethodnog, može se zaključiti da reakcija u kojoj je molski odnos reaktanata $[\text{Au}^{3+}]/[\text{anilin}] = 1:4$, dovodi do obrazovanju nanočestica Au i nusprodukata koji se uklanjaju ispiranjem, može biti korišćena kao nova metoda za sintezu većih nanočestica Au.

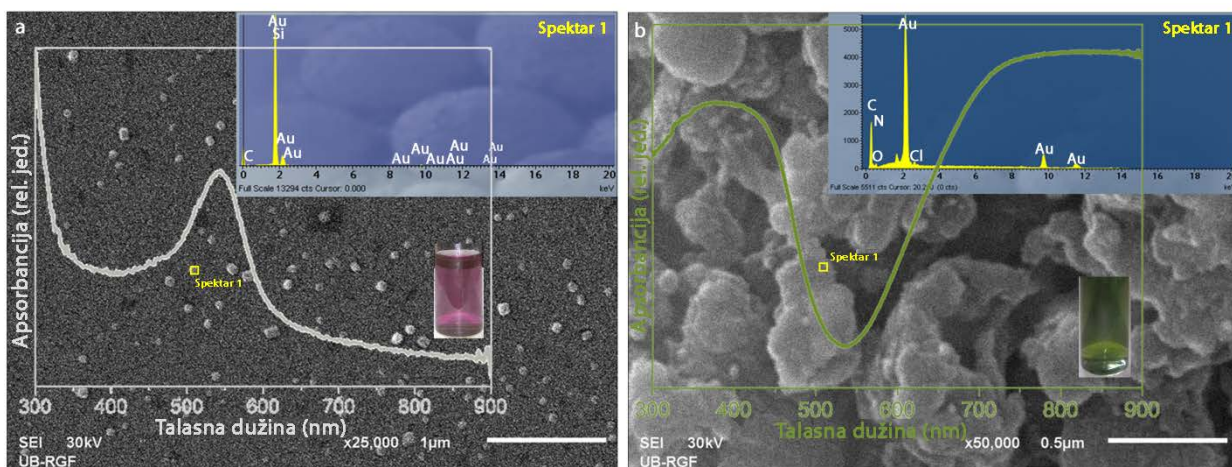
Za razliku od prethodnih reakcija, optimalni molski odnos polaznih reaktanata od 1:2, dovodi do oksidacione polimerizacije anilina do PANI i redukcije jona Au^{3+} do nanočestica Au, što se može videti i u apsorpcionom spektru ovog rastvora, gde se uočavaju karakteristične $\pi\text{-}\pi^*$ (374 nm) i polaron– π^* (715 nm) trake koje potiču od PANI formiranog u svom provodnom obliku, kao i plazmonski pik nanočestica Au na 548 nm (**Slika 3.31**). Takođe, široka apsorpciona traka koja se vidi na 715 nm prelazi u blisku infracrvenu oblast, ukazujući na PANI–ES formu sa konformacijom lanaca u obliku produženog klupka kao i na dobru delokalizaciju polarona duž PANI lanaca. Ova reakcija se može šematski predstaviti jednačinom:



Slika 3.32 Šematski prikaz sinteze Au–PANI nanokompozita.

Polimerizacija se odvija na međupovršini na kojoj se reaktanti potrebni za reakciju polimerizacije susreću, odnosno na granici faza koja razdvaja organsku fazu sa rastvorenim anilinom u njoj i vodenu fazu u kojoj se nalazi oksidans – HAuCl_4 . S obzirom da se formira PANI u svom provodnom obliku, koji je hidrofilan produkt reakcije polimerizacije, on lako difunduje kroz međupovršinu u vodenu sredinu. Istovremeno, organska faza postaje narandžasta usled formiranja nusprodukata reakcije koji ostaju u njoj. Reakcija sadrži sledeće stupnjeve: HAuCl_4 protonuje anilin do anilinjum katjona (PhNH_3^+), što dovodi do generisanja radikal katjona otpuštanjem elektrona. Takođe, AuCl_4^- joni predstavljaju oksidacioni agens koji će oksidovati PhNH_3^+ jone i formirati PANI. Svaki korak u toku procesa polimerizacije, odvija se uz otpuštanje elektrona [366] koji redukuju jone Au^{3+} do atoma Au. Sjedinjavanjem atoma Au formiraju se nukleusi, od kojih se obrazuju nanočestice za koje se dalje slepljuju atomi Au postepeno formirani u reakcionoj smeši. Nanočestice Au tako rastu do konačnih veličina i oblika. Osim toga, obrazovane nanočestice Au deluju kao nukleacioni centri za formiranje PANI lanaca, pri čemu se istovremeno i ugrađuju u polimernu matricu. Takođe, verujemo da pored redukcije jona Au^{3+} anilinom, dolazi i do redukcije ovih jona pomoću obrazovanih π – konjugovanih PANI lanaca, koji se ponašaju kao donori elektrona i takođe mogu da redukuju Au^{3+} jone do nanočestica, usled razlike u njihovim redoks potencijalima [284,286,390].

Nakon sinteze nanokompozita Au–PANI, pri optimalnom odnosu koncentracija $[\text{Au}^{3+}]/[\text{anilin}] = 1:2$, dolazi do taloženja zelenog precipitata – nanokompozita. Uklanjanjem precipitata centrifugiranjem dobijeni supernatant je imao bledo–ljubičastu boju. Merenjem apsorpcije ovog rastvora, uočeno je da on sadrži nanočestice Au koje se nisu inkorporirale u polimernu matricu, **Slika 3.33a**. Interesantno je primetiti da su formirane nanočestice Au sfernog i kubnog oblika, dok analiza EDX spektra ukazuje da je u uzorku prisutno samo Au. Prisustvo ovih nanočestica Au u supernatantu, potvrđuje prethodnu pretpostavku, da pored redukcije jona Au^{3+} anilinom, dolazi i do njihove redukcije nakon polimerizacije anilina.



Slika 3.33 a) SEM mikrografija supernatanta Au–PANI sa odgovarajućim EDX spektrom, UV–Vis apsorpcionim spektrom i fotografijom rastvora; b) SEM mikrografija precipitata/nanokompozita Au–PANI sa odgovarajućim EDX spektrom, UV–Vis apsorpcionim spektrom i fotografijom rastvora.

Radi uklanjanja neželjenih nusprodukata oksidativne polimerizacije anilina (oligoanilini malih molekulskih masa, razgranati oligoanilini itd.) i nanočestica Au koje se nisu inkorporirale u polimernu matricu, nanokompozit je ispran pomoću 5 mM H₂SO₄ (kao što je objašnjeno u eksperimentalnom delu, Poglavlje 2.1.5). Nakon ispiranja nanokompozita Au–PANI, sadržaj Au u polimernoj matrici je određen ICP–AES metodom. Dobijeni maseni udeo Au u nanokompozitu Au–PANI, koji iznosi 28,85 masenih %, je znatno manji od teoretski izračunate vrednosti (51,4 masenih %), što je i očekivano s obzirom da se deo Au³⁺ jona zaostao u rastvoru nakon polimerizacije anilina i formiranja nanokompozita Au–PANI, redukovao naknadno i nije vezao za polimernu matricu, što je i potvrđeno UV–Vis spektroskopijom, SEM i EDX analizom supernatanta (**Slika 3.33a**).

Apsorpcioni spektar nanokompozita Au–PANI, nakon ispiranja i redispergovanja u vodi, prikazan je na **Slici 3.33b**. Uočava se da on ima izgled karakterističan za PANI u provodnoj, emeraldin so formi. Apsorpcioni spektar sadrži široku traku koja se proteže od 300 do 450 nm i predstavlja dva superponirana pika na 350 nm (π – π^* elektronski prelaz unutar benzenoidnog prstena) i 440 nm (polaron– π^* prelaz), a takođe sadrži i apsorpcionu traku na 715 nm (π –polaron prelaz) [356,378]. Takođe se primećuje da plazmonski pik nanočestica Au, nestaje nakon ispiranja nanokompozita. Kao i kod prethodnog

nanokompozita Au–PANI, sintetisanog u prisustvu sfernih nanočestica Au (Poglavlje 3.3), razlozi za ovu pojavu su: a) preklapanje intenzivne apsorpcije koja potiče od PANI sa apsorpcijom nanočestica Au, čija je prisutnost u nanokompozitu znatno manja u odnosu na PANI; b) oslabljena oscilatorna snaga nanočestica Au u kiseloj sredini koja smanjuje apsorpciju površinskog plazmona [287,367]; c) interakcija nanočestica sa PANI matricom. Nepostojanje karakterističnih plazmona koji potiču od nanočestica Au i Ag može se naći u literaturi, u radovima *Pillalamarri* [287], *Sarma* [270] i njihovih saradnika, nakon sinteze kompozita PANI sa ovim nanočesticama u kojima se PANI takođe nalazi u provodnoj, emeraldin so formi, ali su ovi nanokompoziti dobijeni korišćenjem drugih metoda sinteze.

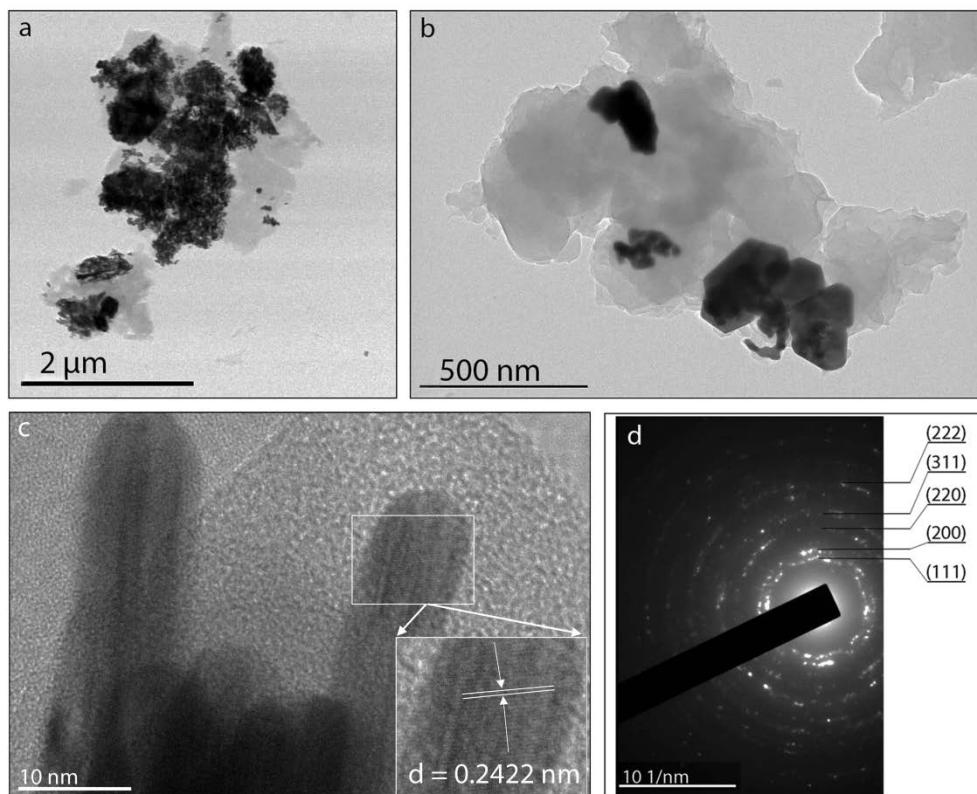
3.4.2. Morfološka karakterizacija nanokompozita Au–PANI

Analiza uzorka nanokompozita SEM metodom, prikazana na **Slici 3.33b**, ukazuje da u nanokompozitu dominira granularna morfologija polimera, a prisutne su i aglomerisane forme ovih struktura. Dimenzije granula se kreću 64 – 400 nm. Na drugoj strani, EDX analiza nanokompozita, potvrđuje prisustvo Au u polimernim granulama. Dobijena granularna morfologija polimera ukazuje nam da se reakcija oksidativne polimerizacije anilina odvijala prema sledećem mehanizmu. Kao što je prethodno opisano u Poglavlju 1.2.3, na početku reakcije hemijske oksidativne polimerizacije anilina, u tzv. indukcijom periodu, formiraju se anilinski oligomeri malih molekulskih masa – aromatične fenazinske forme, odnosno oksidovani oblik fenazina (fenazin katjon radikal) [212,391]. Formirane nanočestice Au na početku reakcije i oksidovani oblik fenazina deluju kao nukleacioni centri za formiranje i rast PANI lanaca [234]. S obzirom da je početna koncentracija reaktanata velika ($> 0,05$ M), indukcijom period je kratak i nukleusi će inicirati rast polimernih lanaca relativno brzo. Ovo takođe dovodi do haotične agregacije nukleusa i formiranja fenazinskih klastera [392], usled jakih π – π interakcija između aromatičnih prstena, prema mehanizmu difuzija–ograničena agregacija [393]. Između indukcijom perioda i stupnja rasta polimernih lanaca, postoji energetska barijera. Ova barijera nastaje usled dodavanja prve monomerne jedinice fenazin katjon radikal, tzv. „germinacija“, klijanje. Germinacija tercijarnog atoma azota aromatičnog fenazinskog prstena je energetski najzahtevniji stupanj oksidativne polimerizacije anilina i utiče na

ukupnu brzinu procesa. Prilikom elektrohemijske polimerizacije anilina ovaj proces predstavlja prvi potencijal ciklusa (+1,05 V vs. RHE) [394,395], a jednak je potencijalu germinacije fenazinskog katjon radikala [396]. Nakon dodavanja prve monomerne jedinice fenazinu, oksidacioni potencijal redoks reakcije opada jer centar rasta postaje monosupstituisana amino grupa koja se zatim, tokom rasta linearnog lanca, ponavlja. Stadijum rasta lanca se nastavlja pri potencijalima koji su znatno manji od potencijalne barijere germinacije fenazinskih nukleusa, i iznose između 0,7 – 0,8 V [397]. U sledećem stupnju reakcije dolazi do rasta klastera i obrazovanja polimernih sfera sa inkorporiranim nanočesticama Au. Treći stupanj reakcije, difuzija–ograničena agregacija PANI sfera, dovodi do formiranja granula i odvija se u toku rasta PANI lanaca. Provodni, polikonjugovani PANI se formira samo u toku stupnja polimernog rasta, a ovakve strukture su organizovane kao sferne čestice koje se spajaju u veće, kvazi sferne strukture – granule. Usled interakcije nukleusa Au sa polimernom matricom, amino i benzenovim grupama PANI koje ih mogu stabilisati, nanočestice Au će biti lokalizovane na površini PANI i njegovoj unutrašnjosti. Međutim, susedni nukleusi Au koji se nisu vezali za reaktivna mesta na polimernoj matrici spojiće se sa formiranim nanočesticama u veće agregate. Formiranje polimernih PANI lanaca kinetički kontroliše brzinu rasta nanočestica Au, adsorbujući se na različitim kristalografskim ravnima na njihovoj površini. Takođe, agregacija i rast nanočestica Au može da se odvija i u pravcu formiranja nepravilnih oblika nanočestica, kao što je i uočeno nakon TEM merenja nanokompozita, prikazanom na **Slici 3.34**.

Kao što se vidi na TEM mikrofotografijama, u nanokompozitu dominiraju štapičasti oblici nanočestica Au dužine oko 85 nm, ali se mogu uočiti i trouglaste i heksagonalne nanoploče, nasumično raspoređene u polimernoj matrici. Prisustvo velike količine (28,8 mas. %) Au u polimeru se primećuje i na pojedinim TEM mikrografijama, gde se vidi da dolazi do nagomilavanja nanočestica Au u polimernoj matrici i formiranja aglomerata. Naime, rast čestica je određen relativnom brzinom formiranja novih nukleusa u rastvoru u odnosu na brzinu redukcije Au⁺ jona na površini postojećih čestica. Ukoliko je brzina redukcije jona Au⁺ veća od brzine formiranja novih nukleusa, tada će čestice rasti na štetu formiranja novih nukleusa. Dalji rast PANI lanaca je onemogućen kada je cela njegova

površina prekrivena nanočesticama Au [279], pa pretpostavljamo da veći aglomerati nanočestica Au nastaju daljom redukcijom jona Au već formiranim PANI lancima.



Slika 3.34 TEM mikrofotografije nanokompozita Au–PANI pri različitim uvećanjima (a, b, c,) i odgovarajuća elektronska difrakcija (d).

Na **Slici 3.34c** jasno se uočavaju kristalografske ravni sa međuravanskim rastojanjem od 0,2422 nm, koje odgovara (111) ravni nanočestica Au sa površinski centriranom kubnom (*fcc*) strukturom. Ovo je potvrđeno elektronskom difrakcijom uzorka (**Slika 3.36d**), gde su primećene karakteristične kristalografske ravni (111), (200), (220), (311) i (222), koje pripadaju ovoj strukturi. Ove refleksije, karakteristične za polikristalnu strukturu nanočestica Au, vide se kao superponirane refleksije u vidu tačaka na koncentričnim krugovima koji potiču od amorfne strukture PANI [355].

Na TEM mikrofotografijama se takođe primećuje granularna struktura polimera. Za razliku od oksidacione polimerizacije anilina u prisustvu jona Cu^{2+} (opisane u Poglavlju 3.2) gde se formira dendrijska morfologija PANI, u ovom slučaju (u prisustvu jona Au^{3+}) reakcija se odvija u pravcu formiranja granularne strukture polimera. Dendrijska struktura

PANI je posledica promene prirode inicijalnih klastera formiranih nakon faze germinacije. Kako bi potvrdili ovu hipotezu, *Shishov* i saradnici [398] su sintetisali PANI procesom oksidativne polimerizacije anilina u uslovima u kojima je sprečena germinacija fenazina i dolazi do rasta polimernog lanca, tj. u uslovima u kojima se koristi slab oksidant sa elektrodnom potencijalom manjim od + 1 V, koji ne može inicirati adiciju prve monomerne jedinice jer je potencijal ove reakcije + 1,05 V. S obzirom da se oksidacija anilina izvodila u prisustvu CuCl_2 sa potencijalom od 0,34 V, kada je polimerni rast delimično potisnut, formirala se tipična dendrijska struktura polimera, za razliku od oksidacije anilina u prisustvu HAuCl_4 (potencijal 1,498 V) prikazane u ovom poglavlju.

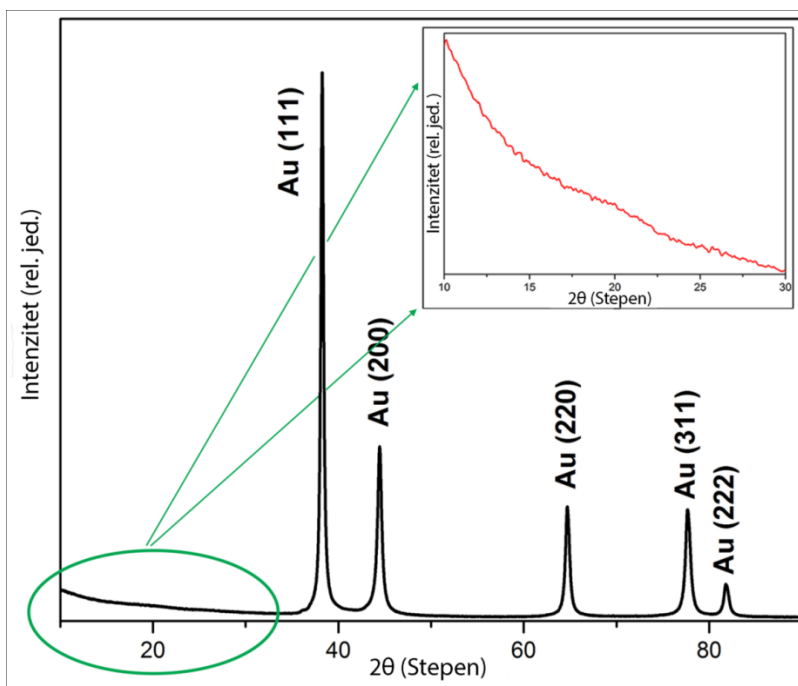
3.4.3. Strukturna analiza nanokompozita Au–PANI

U cilju dobijanja više informacija o strukturi i kristaliničnosti, sintetisani nanokompozit je okarakterisan rendgenostrukturnom analizom. Molekulska struktura je ispitivana ramanskom i FTIR spektroskopijom, kao komplementarnim spektroskopskim metodama koje se međusobno dopunjavaju dajući kompletniju sliku o strukturi Au–PANI nanokompozita.

Rendgenostrukturna analiza.

Rezultati difrakcije X–zraka praškastog uzorka nanokompozita Au–PANI (**Slika 3.35**), potvrđuju prisustvo kubne kristalne rešetke (*fcc*) nanočestica Au, sa karakterističnim kristalografskim ravnima (111), (200), (220), (311) i (222) na uglovima $2\theta \sim 38,2^\circ, 44,3^\circ, 64,4^\circ, 77,6^\circ$ i $81,8^\circ$, redom [377]. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima elektronske difrakcije, prikazanim na **Slici 3.34d**. Na osnovu poluširine pika (111) Bragove refleksije (β) i *Debye – Scherrer* – ove formule (jedn. 3.1), izračunata je veličina kristalita nanočestica Au koja iznosi 27 nm, što je u saglasnosti sa prikazanim TEM rezultatima nanočestica Au (**Slika 3.34a**). Na difraktogramu nanokompozita, zbog bolje preglednosti, kao Dodatak prikazan je deo difraktograma koji potiče od PANI. Na njemu su primetne dve široke i slabo izražene refleksije na uglovima $2\theta \sim 20^\circ$ i 25° , koje potiču od paralelne i normalne periodičnosti PANI lanaca, redom [361]. Detekcija ovih pikova je otežana usled prisustva intenzivnih pikova koji potiču od kristalne strukture nanočestica Au. Sa druge

strane, prisustvo velike količine Au u polimeru (28,8 masenih %), značajno utiče na smanjenje inteziteta ove dve refleksije, kada se uporede sa odgovarajućim refleksijama čistog PANI (prikazane na **Slici 3.28**, Poglavlje 3.3.3), sintetisanog na isti način kao i kompozit Au–PANI (na granici faza voda/toluen) ali bez prisustva jona Au^{3+} . Nepostojanje jasno definisanih pikova koji potiču od PANI, mogu takođe biti posledica slabijeg prisustva uređenih kristalnih domena unutar amornog medijuma, za razliku od kompozita Cu–PANI i Au–PANI, prikazanih u Poglavljima 3.2 i 3.3.



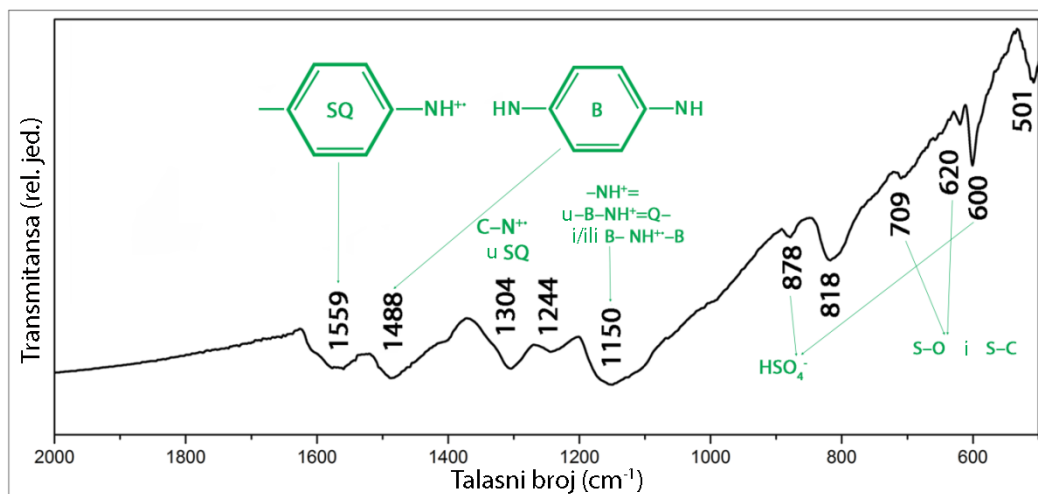
Slika 3.35 Difraktogram Au–PANI nanokompozita;

Dodatak – deo difraktograma na manjim refleksijama, koji potiče od PANI.

FTIR karakterizacija.

FTIR spektar sintetisanog uzorka nanokompozita Au–PANI, prikazan je na **Slici 3.36**. Karakteristične trake koje potiču od emeraldinske soli polianilina uočene su na 1559 cm^{-1} (C~C istežuća vibracija unutar semihinonoidnog (SQ) prstena u polaronskoj strukturi, gde '~' označava vezu između jednostruke i dvostruke veze) i 1487 cm^{-1} (C–C istežuća vibracija benzenoidnog (B) prstena u –NH–B–NH– jedinici) [213,379]. Traka na 1304 cm^{-1} javlja se kao posledica C–N⁺ istežućih vibracija SQ segmenta [379], traka na 1244 cm^{-1}

potiče od istežuće C–N⁺ vibracije [365], dok intenzivna traka na 818 cm⁻¹ predstavlja C–H deformacionu vibraciju izvan ravni 1,4–disupstituisanog benzenovog prstena [379]. Široka traka na 1150 cm⁻¹ koja predstavlja –NH⁺= istežuću vibraciju u –B–NH⁺=Q– segmentu bipolaronske forme polianilinske emeraldin soli, povezana je sa električnom provodljivošću PANI i visokim stepenom delokalizacije elektrona u PANI lancima [367].



Slika 3.36 FTIR spektar praškastog uzorka nanokompozita Au/PANI.

Trake koje se odnose na dopant jone, nalaze se na 878 cm⁻¹ (HSO₄²⁻ jon–jon interakcija sa pozitivno naelektrisanim PANI lancima) [380], 709 i 620 cm⁻¹ (potiču od SO₃⁻ grupa vezanih za aromatične prstenove, a odgovaraju S–O i S–C istežućim vibracijama) [399], i na 600 cm⁻¹ (HSO₄²⁻) [380].

Upoređujući spektar nanokompozita Au–PANI, sintetisanog *in situ* na granici faza voda/toluen, sa spektrom čistog PANI (Poglavlje 3.3.3, Slika 3.29), primetan je uticaj nanočestica Au na amino i imino veze u PANI lancima, što ima za posledicu širenje i pomeranje intenzivne trake na 1150 cm⁻¹ u odnosu na istu traku čistog PANI (1124 cm⁻¹). Takođe, odnos relativnih intenziteta trake na 1304 cm⁻¹ nanokompozita i trake na 1285 cm⁻¹ čistog PANI, koji se odnosi na nivo protonacije, odnosno, dopiranja PANI kontra jonima, značajan je i prikazuje pozitivan uticaj koji formirane nanočestice Au imaju na formiranje provodne forme emeraldinske soli PANI. Ovaj uticaj je direktno vezan za gustinu naelektrisanja na PANI azotnim grupama, odnosno, gustina naelektrisanja C–N veze je perturbovana prisustvom nanočestica Au. Uticaj koji nanočestice Au imaju na amino i

imino grupe iz PANI lanaca, sličan je uticaju kiselina kao dopanata na proces protonacije. Ova interakcija se može prikazati kao $-\text{NH}^{+\delta^+}- (\delta^+) \text{---} (\delta^-) \text{Au}$ i $-\text{N}^{+\delta^+} = (\delta^+) \text{---} (\delta^-) \text{Au}$ interakcija, koja izaziva prethodno pomenutu perturbaciju gustine naelektrisanja na PANI azotnim grupama. Slično rezultatu dobijenom u slučaju nanokompozita 17 nm–Au/PANI i 30 nm–Au/PANI, prikazanim u predhodnom poglavlju, ovaj efekat možemo predstaviti kao sekundarno dopiranje PANI lanaca nanočesticama Au.

Analiza ramanskih spektara.

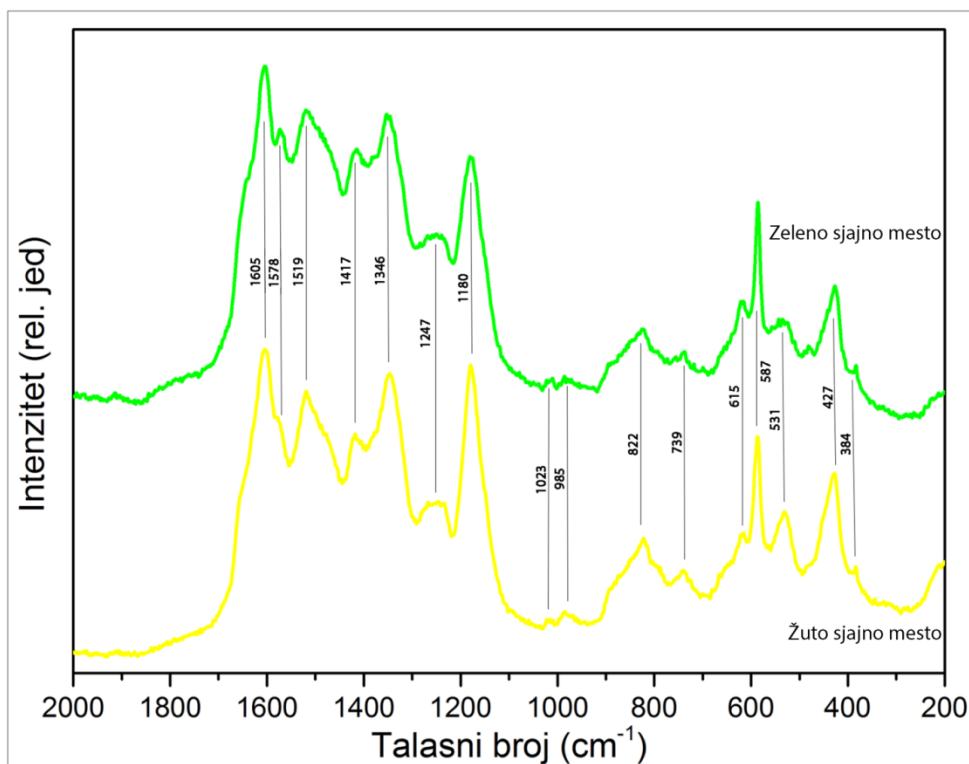
Kompletnija vibraciona slika nanokompozita dobijena je korišćenjem metode ramanske spektroskopije. Za snimanje ramanskih spektara praškastog uzorka nanokompozita na dva različita mesta, označena kao „zeleno sjajno mesto” i „žuto sjajno mesto” (Slika 3.37), korišćeno je zračenje talasne dužine 633 nm.

U spektrima nanokompozita Au–PANI, ramanske trake koje potvrđuju prisustvo PANI–ES uočene su na 1605 cm^{-1} (C–C istežuća vibracija unutar semihinonoidnog prstena), 1578 cm^{-1} (C=C istežuća vibracija unutar hinonoidnog prstena) [365], 1519 cm^{-1} (N–H savijajuća vibracija), 1346 cm^{-1} (C–N⁺ vibracija delokalizovane polaronske structure), 1247 cm^{-1} (istežuća vibracija benzenoidnih jedinica), 1180 cm^{-1} (C–H savijajuća vibracija semihinonoidnih jedinica), 822 cm^{-1} (deformacije unutar hinonoidnog prstena), 739 cm^{-1} (C–C deformacione vibracije izvan ravni polaronske forme PANI) i na 587 cm^{-1} (deformacione vibracije u ravni unutar amino grupa emeraldin so bipolaronske strukture) [214].

Pored traka karakterističnih za formu emeraldinske soli, u ramanskim spektrima je uočena i traka karakteristična za supstituisane fenazinske segmente na 1417 cm^{-1} [214], zatim trake na 1023 , 985 i 615 cm^{-1} koje potiču od HSO₄⁻ jon–jon interakcije odnosno sulfonacije prstena (C–S istežuća vibracija) [214], kao i traka na 427 cm^{-1} koja predstavlja C–H mašuću vibraciju izvan ravni [214,400].

Kada se uporede ramanski spektri nanokompozita Au–PANI sa ramanskim spektrima čistog PANI opisanog u Poglavlju 3.3.3, vidimo da su intenziteti traka veći u uzorku nanokompozita nego kod čistog PANI, što se može pripisati većoj električnoj

provodljivosti PANI lanaca unutar nanokompozita, kao i efektu površinski pojačane ramanske spektroskopije, SERS, usled prisustva nanočestica Au u polimernoj matrici.



Slika 3.37 Ramanski spektri praškastog uzorka nanokompozita Au–PANI.

3.5.4 Električna provodljivost nanokompozita Au–PANI

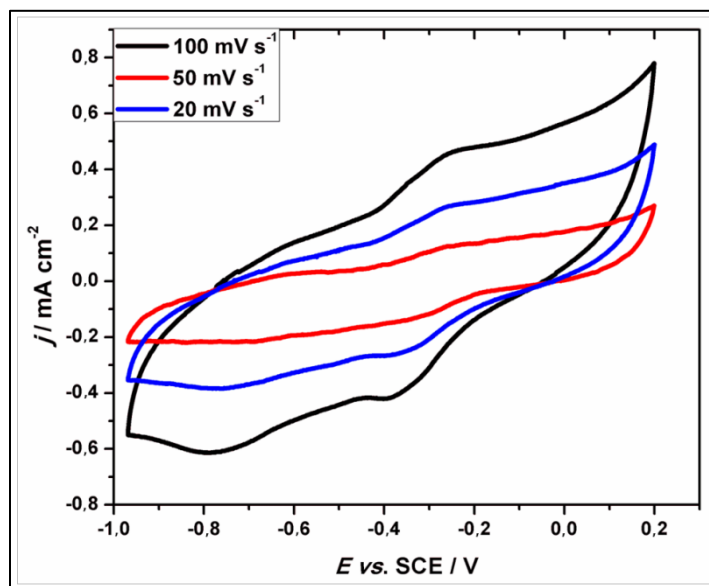
Usled postojanja interakcije između nanočestica Au i PANI lanaca tokom sinteze nanokompozita, kao i pozitivnog efekta koji nanočestice Au imaju na formiranje PANI u svom provodnom PANI–ES obliku, sintetisani nanokompozit Au–PANI pokazuje relativno visoku provodljivost od 1,19 S/cm. Kao što je opisano u Poglavlju 1.3.2, električna provodljivost nanokompozita je blisko vezana za strukturu i morfologiju polimera, kao i za svojstva nanočestica dispergovanih u polimernoj matrici, njihovu veličinu i oblik, elektronska svojstva i distribuciju, itd. [401]. Nanočestice metala, u ovom slučaju Au, adsorbovane na površini PANI lanaca, učestvuju u transportu naelektrisanja kroz polimernu matricu i delimično određuju provodljivost nanokompozita. Naime, upoređujući električne provodljivosti Au–PANI nanokompozita prikazanog u ovom poglavlju, u kome je maseni udeo inkorporiranih nanočestica Au oko 29 %, sa Au–PANI nanokompozitima opisanim u

prethodnom poglavlju, u kojima je maseni procenat nanočestica Au mnogo manji (2,24 maseni % i 2,45 maseni %), vidimo da sa povećanjem sadržaja nanočestica Au inkorporiranih u PANI matricu, raste i provodljivost. Slično su pokazali i *Feng* i saradnici za nanokompozite Au–PANI sa 5,7 i 10,3 masenih % nanočestica Au, u kojima provodljivost raste od $8,74 \cdot 10^{-3}$ do $9,83 \cdot 10^{-3}$ S/cm [273]. Možemo reći da povećanje masenog udela nanočestica Au, kao elektroprovodnih struktura, u kompozitu sa manje provodnom PANI matricom vodi formiranju „beskonačno dugih“ provodnih puteva sa dobrom elektronskom provodnošću. Osim toga, što je struktura nanokompozita koherentnija, to je njegova provodljivost veća.

3.5.5 Elektrokatalitička aktivnost nanokompozita Au–PANI

Sa ciljem da se ispita elektrokatalitička aktivnost nanokompozita Au–PANI prema reakciji redukcije kiseonika (ORR), pristupilo se elektrohemijskoj karakterizaciji. Kao što je već opisano u Poglavlju 1.3.2, kombinovanjem nanočestica metala velike specifične površine i provodnog polimera PANI, dobijaju se strukture dobrih katalitičkih svojstava koja nalaze primenu u oblasti elektrohemijskih katalitičkih reakcija, npr. reakciji oksidacije dopamina [273], glukoze [304] i reakciji redukcije kiseonika [310,311].

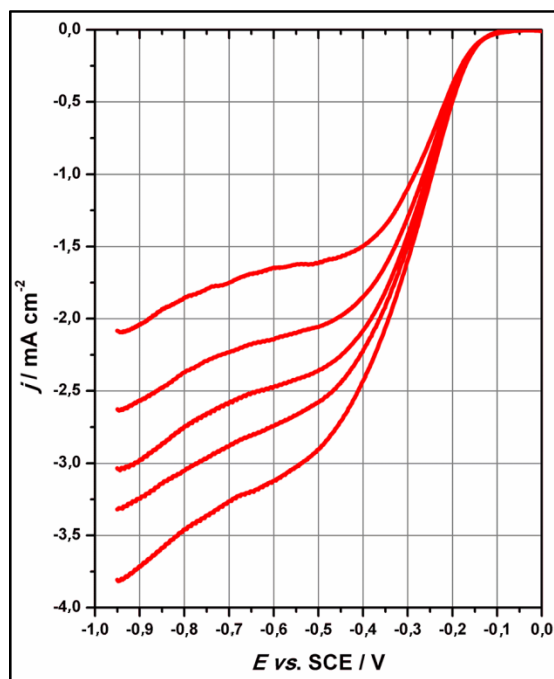
Elektrohemijska merenja su prvo rađena u inertnoj atmosferi u 0,1 M rastvoru kalijum hidroksida (KOH) pri različitim brzinama promene potencijala. Ciklični voltamogrami nanokompozita Au–PANI prikazani na **Slici 3.38**, ukazuju na specifična elektrohemijska svojstva kompozita, koja ne potiču samo od nanočestica Au. Redoks pikovi na potencijalima od $-0,4$ V do $-0,2$ V vs. SCE verovatno potiču od reakcija oksidacije površine nanočestica Au i redukcije površine zlata prilikom katodne polarizacije. U poređenju sa potencijalima polikristalnih Au elektroda na kojima se odigravaju ove reakcije, a koji su viši (iznad 1 V) [126], možemo reći da je površina nanočestica Au u kompozitu podložnija oksidaciji.



Slika 3.38 Ciklični voltamogrami nanokompozita Au–PANI snimljeni u inertnoj atmosferi (N_2) 0,1 M rastvora KOH, na različitim brzinama promene napona.

Katalitička aktivnost sintetisanog nanokompozita prema reakciji redukcije kiseonika, ispitana je u rastvoru 0,1 M KOH zasićenim sa O_2 , RDE (rotirajuća disk elektroda) voltametrijom (**Slika 3.39**). Na polarizacionim krivama vidi se visok početni ORR potencijal, koji je viši od potencijala katalizatora na bazi nanočestica Au na ugljениčnoj podlozi (Au–C), prikazanih u referenci [122]. Naime, Erikson je sa svojim saradnicima radeći na katalizatoru Au–C ustanovio da početni ORR potencijal zavisi od količine katalizatora i veličine čestica Au i iznosi $< -0,1$ V vs. SCE (kalomelska elektroda), dok je najviši početni ORR potencijal, oko $-0,12$ V vs. SCE, izmeren za elektrodu od makroskopskog polikristala Au (Au–poly) [122]. U našem slučaju, izmereni početni ORR potencijal nanokompozita Au–PANI iznosi $-0,1$ V vs. SCE (**Slika 3.39**). Takođe, na osnovu vrednosti Tafelovog nagiba, koji je dobijen nakon korekcije I–E krivih na uticaj prenosa mase, od $-0,070$ V/dec za oblast nižih nadnapona i $-0,114$ V/dec za više katodne nadnapone, možemo reći da je mehanizam ORR sintetisanog nanokompozita Au–PANI, sličan mehanizmu koji su dobili Erikson i saradnici, radeći sa Au–C i Au–poly elektrodama [122]. Sa druge strane, kada se uporedi nanokompozit Au–PANI koji sadrži znatno veću količinu Au (97 masenih % Au), rađen u istraživanjima Song – a i saradnika [310], vidi se da on ima znatno manji početni ORR potencijal nego nanokompozit Au–PANI,

predstavljen u ovom poglavlju, sa mnogo manjim sadržajem Au u polimeru (28,8 masenih % Au). Možemo reći da je ovakav rezultat posledica boljeg iskorišćenja nanočestica Au, iz ovog nanokompozita kao katalitičkog materijala, u odnosu na nanočestice Au iz kompozita Song– a i saradnika, verovatno usled dobre distribucije čestica Au unutar PANI matrice.

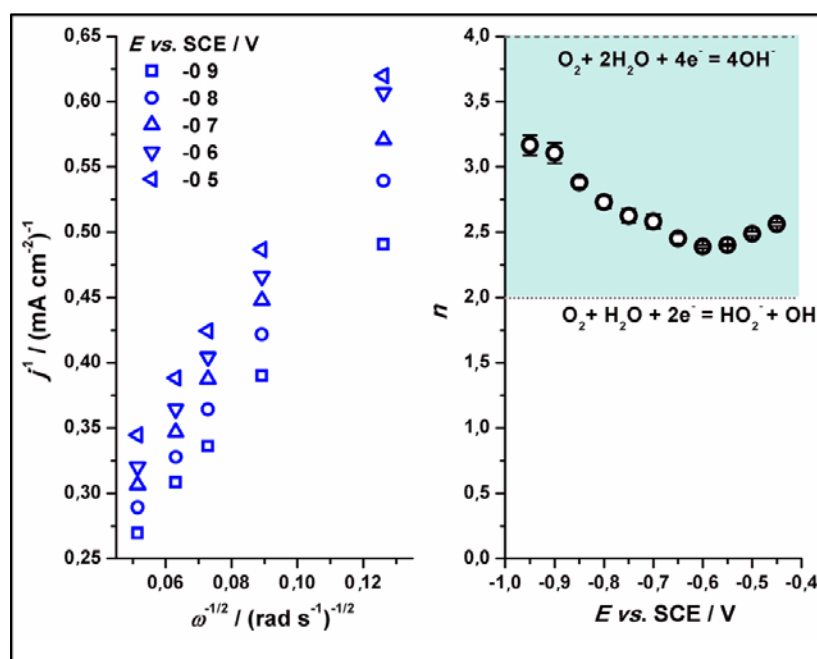


Slika 3.39 ORR RDE polarizacione krive sa korekcijom pozadine snimljene za O_2 zasićeni 0,1 M KOH, pri različitim brzinama rotacije elektrode (600, 1200, 1800, 2400 i 3600 obrtaj/min); brzina promene potencijala iznosi 20 mV/s.

Primenom Koutecky–Levich (K–L) analize [402] na ORR polarizacione krive, može se odrediti broj elektrona utrošenih po molekulu O_2 (n). Ovom metodom kinetičke analize, moguće je ispitati mehanizam ORR na određenom materijalu, što predstavlja alternativnu metodu metodi rotirajuće prsten–disk elektrode. Ovo praktično znači da se vrednost n koristi da kvantifikuje selektivnost redukcije O_2 molekula do OH^- jona. Izmerena RDE gustina struje na datom elektrodnom potencijalu ($j(E)$) se izražava Koutecky–Levich jednačinom:

$$\frac{1}{j(E)} = \frac{1}{j_k(E)} + \frac{1}{j_d(\omega)} = \frac{1}{j_k(E)} + \frac{1}{B \cdot \omega^{\frac{1}{2}}} \quad (3.2)$$

gde $j_k(E)$ i $j_d(W)$ predstavljaju kinetičku i graničnu difuzionu gustinu struje, dok konstanta B , koja se prikazuje jednačinom $B = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6}$, sadrži broj transportovanih elektrona po molekulu O_2 (n), koncentraciju rastvorenog O_2 ($C_{O_2} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$), difuzioni koeficijent O_2 ($D_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{S}$) i viskoznost elektrolita ($\nu = 0,01 \text{ cm}^2/\text{S}$) (konstante koje se koriste za analizu ORR na osnovu RDE polarizacionih krivih u baznoj sredini, uzete su iz rada Vujković-a i saradnika [403]). Ukoliko su sve komponente konstante B poznate, moguće je izračunati broj elektrona potrošenih po molekulu O_2 (n). Prikazani Koutecky–Levich dijagrami za ORR na nanokompozitu Au–PANI (Slika 3.40), pokazuju postepeni rast vrednosti n sa povećanjem ORR napona, što je i očekivano kada se uporedi sa ORR krivama prikazanih na Slici 3.39.



Slika 3.40 Koutecky–Levich dijagrami za ORR na Au–PANI katalizatoru (levo); procenjeni broj utrošenih elektrona po molekulu O_2 u opsegu potencijala od $-0,95$ do $-0,45$ V vs. SCE (desno).

Broj elektrona utrošenih po molekulu O_2 iznosi između 2,25 i 3,2 (Slika 3.40,desno) što je približno vrednostima određenim za Au–C katalizator [122]. Naime, potpuna redukcija O_2 molekula do OH^- jona na Au–C elektrodi ($n = 4$), prikazana u

literaturi, je uočena samo na niskim potencijalima (ispod $-0,95$ V vs. SCE u istom elektrolitu) [122], dok istraživanja prikazana u ovom radu za nanokompozit Au–PANI, ukazuju da se O_2 pretežno redukuje do peroksida. Osim toga, prethodna RDE merenja Song– a i saradnika na Au–PANI kompozitu sa visokom sadržajem Au, ukazuju na potrošnju 2 elektrona za ORR [310]. Ovo ukazuje da prisustvo PANI u nanokompozitu ubrzava prenos naelektrisanja u reakciji redukcije kiseonika, na šta ukazuje visok početni ORR potencijal, a takođe povećava i selektivnost ORR ka OH^- , kao što se vidi iz relativno visokih vrednosti n , u odnosu na prirodu katalizatora. Ovakvo ponašanje je verovatno posledica povećane osetljivosti površine Au na kiseonik u prisustvu PANI.

Kada se uporede katalitička svojstva drugih neplatinastih ORR katalizatora, sa nanokompozitom Au–PANI predstavljenim u ovom radu, može se videti da nanokompozit Au–PANI ima bolja kinetička svojstva (prenos naelektrisanja) i veću selektivnost od npr. PANI–C nanočestica dopiranih azotom [404]. Sa druge strane, neki drugi neplatinaski ORR katalizatori, kao što su oksidi prelaznih metala, na primer Co–oksid/C nanotube [405] ili FeOOH/grafen oksid [406], imaju nešto bolju selektivnost ali zato manji početni ORR potencijal, nego nanokompozit Au–PANI.

Na osnovu dobijenih rezultata elektrokatalitičke aktivnosti nanokompozita Au–PANI u reakciji redukcije kiseonika, verujemo da prikazani nanokompozit predstavlja dobrog kandidata za dobijanje nove klase neplatinskih ORR katalizatora sa odličnim katalitičkim svojstvima.

4. ZAKLJUČAK

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvataju procedure sinteze i rezultate ispitivanja morfoloških, strukturnih, optičkih, antimikrobnih i elektrokatalitičkih karakteristika nanočestica Cu i Au, kao i nanokompozita ovih čestica sa provodnim polimerom PANI. Rezultati su razmatrani u okviru četiri tematske celine: nanočestice Cu, nanokompoziti Cu–PANI, nanokompoziti PANI sa česticama Au sintetisanim *ex situ* i nanokompoziti PANI sa česticama Au sintetisanim *in situ*. Karakterizacijom ovih materijala različitim fizičko–hemijskim i mikrobiološkim metodama, došlo se do sledećih rezultata:

- ❖ Nanočestice Cu dimenzija ~ 5 nm, sintetisane bez prisustva surfaktanata ili površinski aktivnih supstancija, ispoljavaju odličnu i brzu antimikrobnu aktivnost prema jednoćelijskim patogenim mikroorganizmima (*E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans*), odnosno, u stanju su da u toku 2 h kontakta sa mikrobima, redukuju broj kolonija za 99,9 %. Najveća inhibitorna svojstva ima koloid Cu koncentracije 32 ppm u slučaju sva tri ispitivana mikroorganizma, pri čemu najmanju otpornost na

prisustvo nanočestica Cu pokazuju *E. coli* ćelije, koje trpe najveća oštećenja ćelijskog zida, što je potvrđeno AFM analizama.

- ❖ Antimikrobna aktivnost nanočestica Cu objašnjena je lakim prilazom ćelijskoj membrani, velikom aktivnom površinom ovih čestica i veoma reaktivnim kristalografskim ravnima (111) na njoj, što omogućava neposrednu interakciju sa aktivnim centrima na 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.
- ❖ Veća stabilnost i antimikrobna efikasnost postignuta je kombinovanjem nanočestica Cu sa provodnim polimerom PANI, odnosno sintezom nanokompozita Cu–PANI. Metodom hemijske oksidativne polimerizacije anilina, u metanolu u prisustvu jona Cu^{2+} , istovremeno su sintetisane nanočestice Cu i polimerni lanci PANI, što je imalo pozitivan uticaj na karakteristike obe komponente u kompozitu. Formiranje PANI lanaca u toku polimerizacije oko nanočestica Cu doprinosi sternoj i elektrostatičkoj stabilizaciji nanočestica, sa jedne strane, dok oksidacija anilina u prisustvu jona Cu^{2+} dovodi do formiranja provodne emeraldin so forme PANI, sa druge strane. Takođe, na osnovu XRD analize nanokompozita, utvrđeno je da ova reakcija dovodi do bolje organizovane kristalne strukture PANI lanaca, odnosno do uređenijih kristalnih domena unutar amorfno medijuma u odnosu na PANI sintetisan različitim metodama u literaturi.
- ❖ Mikroskopskim karakterizacijama (TEM, SEM i FESEM) je utvrđeno da nanokompozit Cu–PANI ima simetričnu dendritsku strukturu, 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 $\sim 6 \text{ nm}$. ICP–AES metodom je utvrđeno da kompozit sadrži 14,25 masenih% Cu, dok je FTIR spektroskopijom pokazano da postoji interakcija između nanočestica Cu i PANI, koja dovodi do perturbacija gustine elektrona u C–N vezi matrice.

- ❖ Kvantitativni antimikrobni testovi ukazuju na izuzetna antimikrobna svojstva nanokompozita Cu–PANI prema svim ispitivanim mikrobima, za različite koncentracije kompozita i vremena inkubacije (1 i 2 h). Antimikrobna aktivnost nanokompozita Cu–PANI je upoređena sa aktivnošću samih nanočestica Cu i čistog PANI. Kada se uporede aktivnosti sva tri uzorka nakon 2 h kontakta sa mikroorganizmima, nanokompozit Cu–PANI pri najmanjoj koncentraciji od 1 ppm potpuno inhibira rast sva tri mikroba, što nije slučaj kod samih nanočestica Cu i čistog PANI, gde je potrebno koristiti mnogo veće koncentracije za postizanje istog efekta. U slučaju kraćeg vremena kontakta (1 h), nanokompozit zaustavlja rast mikroba pri većim koncentracijama Cu (20 ppm), ali su i te količine znatno manje od koncentracije samih nanočestica Cu potrebne za potpunu redukciju mikroba u vremenu od 2 h kontakta. AFM analizom je utvrđen stepen oštećenja ćelijskog zida sva tri mikroorganizama, pri čemu najveća oštećenja trpe ćelije *E. coli*, među kojima nisu pronađene preživle kolonije.
- ❖ Rezultati oba merenja (kvantitativni test, AFM analiza) ukazuju da sinergijski efekat obe komponente nanokompozita, nanočestice Cu i PANI matrica, ima važnu ulogu u postizanju veće antimikrobne efikasnosti. Antimikrobna aktivnost PANI potiče od protonacije azotnih grupa dugačkih polimernih lanaca, čija dendritska morfologija međusobno povezanih nanovlakana velike specifične površine u direktnom fizičkom kontaktu sa ispitivanim mikroorganizmima dodatno povećava aktivnost PANI. Bakar u nanočestičnom obliku i u jonskoj formi pokazuje veliku citotoksičnost prema različitim mikrobima, kao što je prethodno pokazano kod samih nanočestica Cu. Delimična oksidacija nekoordinisanih nanočestica Cu polimernim lancima, čije je prisustvo potvrđeno elektronskom i difrakcijom X-zraka, takođe doprinosi antimikrobnoj aktivnosti, usled lakšeg otpuštanja Cu^{2+} jona u rastvor mikroba. Pored toga, značajan uticaj na ovu aktivnost imaju i male dimenzije sintetisanih nanočestica Cu u kompozitu (~ 6 nm), kao i prisustvo veoma reaktivnih kristalografskih ravni na površini nanočestica.

- ❖ Sinteza nanokompozita Au–PANI, hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina na granici faza voda/toluen, u prisustvu sfernih nanočestica Au različitih veličina sintetisanim *ex situ*, ukazala je na izvesne prednosti u odnosu na metode sinteze nanokompozita prikazane u literaturi: (a) formiranje nanokompozita u vodenoj fazi i lako odvajanje od nusproizvoda reakcije koji ostaju u organskoj fazi; (b) 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. Mala količina Au u nanokompozitu ($\approx 2,5$ masenih %) povećava njegovu elektroprovodljivost dva puta u odnosu na čist PANI (0,29 S/cm), ali ne utiče na debljinu PANI vlakana (40–50 nm), što je potvrđeno TEM i SEM analizama.
- ❖ Spektroskopskim metodama je dokazano postojanje provodnog oblika PANI u svim sintetisanim uzorcima, kao i povećanje stepena dopiranja odnosno protonacije PANI lanaca sa povećanjem sadržaja nanočestica Au u nanokompozitima. Ovo ukazuje na činjenicu da nanočestice Au pozitivno utiču na formiranje provodne, emeraldin so forme PANI.
- ❖ Kompozit PANI sa nanočesticama Au sintetisanim *in situ*, sintetisan je takođe hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina na granici faza voda/toluen ali u prisustvu jona Au^{3+} , za razliku od prethodnog nanokompozita, pri čemu se istovremeno odvijala i reakcija redukcije 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 početak polimerizacije kao i redukcionog sredstva za formiranje nanočestica Au. Variranjem molskih odnosa reaktanata (Au^{3+} i anilin), kontrolisani su produkti reakcije, kao što su nanočestice Au, anilinski oligomeri ili nanokompozit Au–PANI. Ustanovljeno je da je optimalni odnos Au^{3+} jona i anilina, za sintezu nanokompozita, 1:2. Ova metoda favorizuje formiranje granularne morfologije PANI sa nanočesticama Au, većinom štapićastog oblika. Prah nanokompozita Au–PANI izolovan iz dobijene vodene faze reakcione

smeše, može se naknadno dispergovati u vodi, što je važna karakteristika za druge oblasti primene ovog nanokompozita, kao što su skladištenje ili obrada materijala, odnosno formiranje provodnih prevlaka, a ujedno predstavlja i ekološki materijal.

- ❖ Različitim spektroskopskim metodama je potvrđeno prisustvo provodne forme emeraldinske soli PANI u nanokompozitu. Količina zlata prisutnog u PANI matrici je relativno visoka (28,8 masenih %), što doprinosi dobroj provodljivosti nanokompozita (1,19 S/cm), koja je četiri puta veća od provodljivosti čistog PANI.
- ❖ Ispitivanjem elektrokatalitičke aktivnosti nanokompozita Au–PANI u reakciji redukcije kiseonika, uočeno je da prisustvo PANI u nanokompozitu ubrzava prenos naelektrisanja u reakciji redukcije kiseonika, na šta ukazuje njen visok početni potencijal. Pored toga, dobijena je visoka selektivnost nanokompozita za redukciju molekula kiseonika do vode, na osnovu relativno visokih vrednosti broja elektrona utrošenih po molekulu kiseonika u odnosu na prirodu katalizatora. Obe karakteristike ukazuju na bolja katalitička svojstva nanokompozita Au–PANI u poređenju sa drugim na zlatu baziranim katalizatorima za reakciju redukcije kiseonika, prikazanim u literaturi. Ovakvo ponašanje je verovatno posledica povećane oksofilnosti površine Au u prisustvu PANI.
- ❖ Na osnovu dobijenih rezultata elektrokatalitičke aktivnosti nanokompozita Au–PANI u reakciji redukcije kiseonika, verujemo da prikazani nanokompozit predstavlja dobrog kandidata za dobijanje nove klase neplatinskih katalizatora za reakciju redukcije kiseonika, sa odličnim katalitičkim svojstvima.

5. Literatura

- [1] D. F. Evans, H. Wennerström, In *The colloidal domain*, 2nd Ed. Wiley–VCH: New York, (1999).
- [2] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?*, Chem Rev, 102 (2002) 3757–3778.
- [3] R.G. Finke, In *Metal nanoparticles: synthesis, characterization and applications*, D.L. Feldheim, C.A. Foss Jr. Eds. Marcel Dekker: New York, (2002) Ch 2, pp 17–54.
- [4] R.J. Hunter, In *Foundations of colloid science*, Oxford University Press: New York, 1 (1987) pp 316.
- [5] D.H. Napper, In *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, Academic Press: London, (1983).
- [6] F. Antonii, *Panacea Aurea–Auro Potabile*, Bibliopolio Frobeniano, Hamburg, (1618).
- [7] J. Kunckels, *Neutliche Observationes oder Anmerkungen von Auro und Argento Potabili*, Schutzens, Hamburg, (1676).
- [8] G. Savage, *Glass and glassware*, Octopus Book, London, (1975)
- [9] W. Ostwald, *Zur Geschichte des Colloiden Goldes*, Kolloid Z, 4 (1909) 5.

- [10] M. Faraday, *Experimental relations of gold (and other metals) to light*, Philos Trans R Soc London, 147 (1857) 145.
- [11] T. Graham, *Liquid diffusion applied to analysis*, Philos Trans R Soc, 151 (1861) 183–190.
- [12] G. Mie, *Beitrage zur Optik triiber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen*, Ann Phys, vierte Folge (Drude's Ann.) 25 (1908) 377–445.
- [13] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, L. Thompson, *Anomalousy increased effective thermal conductivities of ethylene glycol based nanofluids containing copper nanoparticles*, J Appl Phys Lett, 78 (2001) 718–720.
- [14] K.Y. Yoon, J.H. Byeon, J.H. Park, J. Hwang, *Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles*, Sci Total Environ, 373(2007) 572–575.
- [15] M. Raffi, S. Mehrwan, T.M. Bhatti, J.I. Akhter, A. Hameed, W. Yawar, M. Masood ul Hasan, *Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against Escherichia coli*, Ann Microbiol, 60 (2010) 75–80.
- [16] F. Rispoli, A. Angelov, D. Badia, A. Kumar, S. Seal, V. Shah, *Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against Escherichia coli*, J Hazard Mater, 180 (2010) 212–216.
- [17] S. Efrima, H. Metiu, *Classical theory of light scattering by an adsorbed molecule. I. Theory*, J Chem Phys, 70 (1979) 1602–1613.
- [18] P.K. Aravind, H. Metiu, *The enhancement of raman and fluorescent intensity by small surface roughness. Changes in dipole emission*, Chem Phys Lett, 74 (1980) 301–305.
- [19] J.I. Gersten, A. Nitzan, *Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces*, J Chem Phys, 73 (1980) 3023–3037.
- [20] D.S. Wang, H. Chew, M. Kerker, *Enhanced Raman scattering at the surface (SERS) of a spherical particle*, Appl Opt, 19 (1980) 2256–2257.
- [21] C.A. Mirkin, M.A. Ratner, *Controlled synthesis and quantum-size effect in gold-coated nanoparticles*, Annu Rev Phys Chem, 101 (1997) 1593–1604.

- [22] M.A. Rampi, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, *Alkanethiol self-assembled monolayers as the dielectric of capacitors with nanoscale thickness*, Appl Phys Lett, 72 (1998) 1781–1783.
- [23] S. Link, M.A. El-Sayed, *Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals*, Annu Rev Phys Chem, 54 (2003) 331–366.
- [24] U. Kreibig, M.Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer Series in Material Science, Berlin, 25 (1995) p 535.
- [25] M. Kerker, *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, New York: Academic, (1969).
- [26] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, New York: Wiley, (1983).
- [27] G.C. Papavassiliou, *Optical-properties of small inorganic and organic metal particles*, Prog. Solid State Chem. 12 (1979) 185–271.
- [28] M.A. Omar, *Elementary Solid State Physics: “Principles and Applications”*, Addison-Wesley, London (1975).
- [29] R. Zsigmondy, *Colloids and the ultramicroscope*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1909).
- [30] R. Zsigmondy, *The chemistry of colloids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1917).
- [31] J.A. Creighton, D.G. Eadon, *Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements*, J Chem Soc Faraday Trans, 87 (1991) 3881–3891.
- [32] L.M. Liz-Marzán, *Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles*, Langmuir, 22 (2006) 32–41.
- [33] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics*, Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [34] C. Kittel, *Elementary statistical physics*, John Wiley and Sons, New York, (1958).
- [35] R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metalelectrodes*, New York, (1980) p40.
- [36] D.D. Evanoff, G. Chumanov, *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays*, Chem Phys Chem, 6 (2005) 1221–1231.

- [37] A.D. Mc Farland, R.P. Van Duyne, *Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity*, Nano Lett, 3 (2003) 1057–1062.
- [38] J.C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, New York, (1996).
- [39] R.H. Doremus, *Optical properties of small gold particles*, J Chem Phys, 40 (1946) 2389.
- [40] P. Mulvaney, *Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles*, Langmuir, 12 (1996) 788–800.
- [41] I.N. Shklyarevskii, E. Anachkova, G.S. Blyashenko, Opt Spectrosc (USSR), 43 (1977) 427–429.
- [42] A. Henglein, P. Mulvaney, T. Linnert, *Chemistry of Agn aggregates in aqueous solution: non-metallic oligomeric clusters and metallic particles*, Faraday Discuss, 92 (1991) 31–44.
- [43] D.A. Stewart, P.M. Norris, *Size effects on the thermal conductivity of thin metallic wires: microscale implications*, Microscale Therm Eng, 4 (2000) 89–101.
- [44] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, *Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping*, Phys Rev B, 48 (1993) 18178–18188.
- [45] A. Pinchuk, U. Kreibig, A. Hilger, *Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and interband transitions*, Surf Sci, 557 (2004) 269–280.
- [46] U. Kreibig, A Althoff, H. Pressmann, *Veiling of optical single particle properties in many particle systems by effective medium and clustering effects*, Surf Sci, 106 (1981) 308–317.
- [47] M. Quinten, U. Kreibig, *Optical properties of aggregates of small metal particles*, Surf Sci, 172 (1986) 557–577.
- [48] M. Quinten, D. Schoenauer, U. Kreibig, *Electronic excitations in many-particle systems: a quantitative analysis*, Z Phys D, 12 (1989) 12521–12525.
- [49] J.C. Maxwell–Garnett, *Colours in metal glasses and in metallic films*, Philos Trans R Soc London, 203 (1904) 385–371.

- [50] B. J. Wiley, S. H. Im, Z. Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, Y. Xia, *Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis*, J Phys Chem B, 110 (2006) 15666–15675.
- [51] G. Walters, I.P. Parkin, *The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications*, J Mater Chem, 19 (2009) 574–590.
- [52] R.C. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, *Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms*, Science, 294 (2001) 1901–1903.
- [53] C.P. Poole, F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, John Wiley & Sons, New York, (2003).
- [54] B. de Nijs, S. Dussi, F. Smalenburg, J.D. Meeldijk, D.J. Groenendijk, L. Filion, A. Imhof, A. van Blaaderen, M. Dijkstra, *Entropy-driven formation of large icosahedral colloidal clusters by spherical confinement*, Nat Mater, 14 (2015) 56–60.
- [55] L.D. Pachón, G. Rothenberg, *Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and leaching issue*, Appl Organometal Chem, 22 (2008) 288–299.
- [56] A. Wang, H.P. Ng, Y. Xu, Y. Li, Y. Zheng, J. Yu, F. Han, F. Peng, L. Fu, *Gold nanoparticles: synthesis, stability test, and application for the rice growth*, J Nanomater, 2014 (2014) 6 pages.
- [57] X. Li, P. Jiang, G. Ge, *Synthesis of small water-soluble gold nanoparticles and their chemical modification into hollow structures and luminescent nanoclusters*, Colloid Surface A, 384 (2011) 62–67.
- [58] X. Zhang, J.Z. Xing, J. Chen, L. Ko, J. Amanie, S. Gulavita, N. Pervez, D. Yee, R. Moore, W. Roa, *Enhanced radiation sensitivity in prostate cancer by gold-nanoparticles*, Clin Invest Med, 31 (2008) E160–E167.
- [59] G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis, *Borohydride reduction of nickel and copper ions in aqueous and nonaqueous media. controllable chemistry leading to nanoscale metal and metal boride particles*, Langmuir, 10 (1994) 4726–4730.
- [60] M. Samim, N.K. Kaushik, A. Maitra, *Effect of size of copper nanoparticles on its catalytic behaviour in Ullman reaction*, Bull Mater Sci, 30 (2007) 535–540.

- [61] A. Fukuoka, A. Sato, K.Y. Kodama, M. Hirano, S. Komiya, *Synthesis of organo(siloxo) platinum and -palladium complexes and preparation of supported nanoclusters by facile ligand reduction*, *Inorg Chim Acta*, 294 (1999) 266–274.
- [62] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, *Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy*, *RSC Adv*, 4 (2014) 3974–3983.
- [63] J. Turkewich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*, *Discuss Faraday Soc*, 11 (1951) 55–75.
- [64] W.S. Glaunsinger, P.R. van Rheenen, M.J. McKelvey, *Synthesis and characterization of small platinum particles formed by the chemical reduction of chloroplatinic acid*, *J Solid State Chem*, 67 (1987) 151–169.
- [65] J. Turkewich, G. Kim, *Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size*, *Science*, 169 (1970) 873–879.
- [66] A. Harriman, G.R. Millward, P. Neta, M.C. Richoux, J.M. Thomas, *Interfacial electron-transfer reactions between platinum colloids and reducing radicals in aqueous solution*, *J Phys Chem*, 92 (1988) 1286–1290.
- [67] M. Brust, A. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*, *Chem Commun*, 1994, 801–802.
- [68] I.D. Vukoje, V.V. Vodnik, J. Džunuzović, E.S. Džunuzović, M.T. Marinović-Cincović, K. Jeremić, J.M. Nedeljković, *Characterization of silver/polystyrene nanocomposites prepared by in situ bulk radical polymerization*, *Mater Res Bull*, 49 (2014) 434–439.
- [69] M.N. Martin, J.I. Basham, P. Chando, S.K. Eah, *Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2d self-assembly*, *Langmuir*, 26 (2010) 7410–7417.
- [70] H.X. Zhang, U. Siegert, R. Liu, W.B. Ca, *Facile fabrication of ultrafine copper nanoparticles in organic solvent*, *Nanoscale Res Lett*, 4 (2009) 705–708.
- [71] H. Hirai, Y. Nakao, N. Thoshima, *Preparation of colloidal rhodium in polyvinyl-alcohol by reduction with methanol*, *J Macromol Sci Chem*, A12 (1978) 1117–1141.

- [72] H. Hirai, *Formation and catalytic functionality of synthetic polymer–noble metal colloid*, J Macromol Sci Chem, A13 (1979) 633–649.
- [73] J.S. Bradley, J.M. Millar, E.W. Hill, *Surface chemistry on colloidal metals: a high-resolution NMR study of carbon monoxide adsorbed on metallic palladium crystallites in colloidal suspension*, J Am Chem Soc, 113 (1991) 4016–4017.
- [74] J.S. Bradley, E.W. Hill, S. Behal, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil, *Preparation and characterization of organosols of monodispersed nanoscale palladium. Particle size effects in the binding geometry of adsorbed carbon monoxide*, Chem Mater, 4 (1992) 1234–1239.
- [75] J.S. Bradley, E.W. Hill, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil, *Synthesis of monodispersed bimetallic palladium–copper nanoscale colloids*, Chem Mater, 5 (1993) 254–256.
- [76] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process*, MRS Bull, 14 (1989) 29–34.
- [77] M.T. Reetz, W. Helbig, *Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters*, J Am Chem Soc, 116 (1994) 7401–7402.
- [78] C. Micheaud, P. Marécot, M. Guérin, J. Barbier, *Preparation of alumina supported palladium–platinum catalysts by surface redox reactions. Activity for complete hydrocarbon oxidation*, Appl Catal A, 171 (1998) 229–239.
- [79] P. Del Angel, J.M. Dominguez, G. Del Angel, J.A. Montoya, E. Lamy–Pitara, S. Labruquere, S. Barbier, *Aggregation state of pt–au/c bimetallic catalysts prepared by surface redox reactions*, Langmuir, 16 (2000) 7210–7217.
- [80] S. Navaladian, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, T.K. Varadarajan, *Thermal decomposition as route for silver nanoparticles*, Nanoscale Res Lett, 2 (2007) 44–48.
- [81] C.E. Allmond, A.T. Sellinger, K. Gogick, J.M. Fitz–Gerald, *Photo–chemical synthesis and deposition of noble metal nanoparticles*, Appl Phys A, 86 (2007) 477–480.
- [82] F. Grieser, M. Ashokkumar, in *Colloids and colloid assemblies*, F. Caruso Ed., Wiley–VCH: Weinheim, (2004) p120.
- [83] R.G. Song, M. Yamaguchi, O. Nishimura, M. Suzuki, *Investigation of metal nanoparticles produced by laser ablation and their catalytic activity*, App Surf Sci, 253 (2007) 3093–3097.

- [84] J. Spasojević, A. Radosavljević, J. Krstić, M. Mitrić, M. Popović, Z. Rakočević, M. Kalagasidis–Krušić, Z. Kačarević–Popović, *Structural characteristics and bonding environment of Ag nanoparticles synthesized by gamma irradiation within thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel*, Polym Composite, DOI 10.1002/pc, (2015) 13pages.
- [85] J. Krstić, J. Spasojević, A. Radosavljević, M. Šiljegović, Z. Kačarević–Popović, *Optical and structural properties of radiolytically in situ synthesized silver nanoparticles stabilized by chitosan/poly(vinyl alcohol) blends*, Radiat PhysChem, 96 (2014) 158–166.
- [86] D.V. Goia, E. Matijević, *Preparation of monodispersed metal particles*, New J Chem, 22 (1998) 1203–1215.
- [87] J.D.S. Newman, G.J. Blanchard, *Formation of gold nanoparticles using amine reducing agents*, Langmuir, 22 (2006) 5882–5887.
- [88] P. Rahimi, H. Hashemipour, M.E. Zadeh, S. Ghader, *Experimental investigation on the synthesis and size control of copper nanoparticle via chemical reduction method*, Int J Nanosci Nanotechnol, 6 (2010) 144–149.
- [89] C.M. Liu, L. Guo, H.B. Xu, Z.Y. Wu, J. Weber, *Seed-mediated growth and properties of copper nanoparticles, nanoparticle 1D arrays and nanorods*, Microelectron Eng, 66 (2003) 107–114.
- [90] A. Henglein, *Electronics of colloidal nanometer particles*, Ber Bunsenges Phys Chem, 99 (1995) 903–913.
- [91] U. Bogdanović, V. Lazić, V. Vodnik, M. Budimir, Z. Marković, S. Dimitrijević, *Copper nanoparticles with high antimicrobial activity*, Mater Lett, 128 (2014) 75–78.
- [92] A. Vujačić, V. Vasić, M. Dramićanin, S.P. Sovilj, N. Bibić, S. Milonjić, V. Vodnik, *Fluorescence quenching of 5,5-disulfopropyl–3,3-dichlorothiacyanine dye adsorbed on gold nanoparticles*, J Phys Chem C, 117 (2013) 6567–6577.
- [93] H.H. Huang, F.Q. Yan, Y.M. Kek, C.H. Chew, G.Q. Xu, W. Ji, P.S. Oh, S.H. Tang, *Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles*, Langmuir, 13 (1997) 172–175.

- [94] Y. Zhao, J.J. Zhu, J.M. Hong, N. Bian, H.Y. Chen, *Microwave-induced polyol-process synthesis of copper and copper oxide nanocrystals with controllable morphology*, Eur J Inorg Chem, (2004) 4072–4080.
- [95] B.V. Enüstün, J. Turkevich, *Coagulation of colloidal gold*, J Am Chem Soc, 85 (1963) 3317–3328.
- [96] J.A. Creighton, C.G. Blatchford, M.G. Albrecht, *Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength*, J Chem Soc Faraday Trans II, 75 (1979) 790–798.
- [97] P.C. Lee, D. Meisel, *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*, J Phys Chem, 86 (1982) 3391–3395.
- [98] D.L. Van Hyning, C.F. Zukoski, *Formation mechanisms and aggregation behaviour of borohydride reduced silver particles*, Langmuir, 14 (1998) 7034–7046.
- [99] A. Vujačić, V. Vodnik, S. P. Sovilj, M. Dramićanin, N. Bibić, S. Milonjić, V. Vasić, *Adsorption and fluorescence quenching of 5,5'-disulfopropyl-3,3'-dichlorothiacyanine dye on gold nanoparticles*, New J Chem, 37(3) (2013) 743–751.
- [100] M.J. Hostetler, J.E. Wingate, C.J. Zhong, J.E. Harris, R.W. Vachet, M.R. Clark, J.D. Londono, S.J. Green, J.J. Stokes, G.D. Wignall, G.L. Glish, M.D. Porter, N.D. Evans, R.W. Murray, *Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size*, Langmuir, 14 (1998) 17–30.
- [101] S. Chen, K. Kimura, *Synthesis and characterization of carboxylate-modified gold nanoparticle powders dispersible in water*, Langmuir, 15 (1999) 1075–1082.
- [102] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.J. Zhong, *Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles*, Langmuir, 23 (2007) 5740–5745.
- [103] T.M.D. Dang, T.T.T. Le, E. Fribourg-Blanc, M.C. Dang, *Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method*, Adv Nat Sci: Nanosci Nanotechnol, 2 (2011) 015009 (6pp).
- [104] M. Biçer, İ. Şişman, *Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution*, Powder Technol, 198 (2010) 279–284.
- [105] C.W. Wu, B.P. Mosher, T.F. Zeng, *One-step green route to narrowly dispersed copper nanocrystals*, J Nanopart Res, 8 (2006) 965–969.

- [106] R. Prucek, A. Panáček, J. Filip, L. Kvítek, R. Zbořil, *Polyacrylate modified copper nanoparticles with controlled size*, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 8 (2014) 503–509.
- [107] U. Bogdanović, V. Vodnik, M. Mitrić, S. Dimitrijević, S.D. Škapin, V. Žunič, M. Budimir, M. Stoiljković, *Nanomaterial with high antimicrobial efficacy – copper/polyaniline nanocomposite*, ACS Appl Mater Inter, 7 (2015) 1955–1966.
- [108] M.T. Ramesan, *Synthesis, characterization, and properties of new conducting polyaniline/copper sulfide nanocomposites*, Polym Eng Sci, 54 (2013) 438–445.
- [109] A.A. Athawale, S.V. Bhagwat, *Synthesis and characterization of novel copper/polyaniline nanocomposite and application as a catalyst in the Wacker oxidation reaction*, J Appl Polym Sci, 89 (2003) 2412–2417.
- [110] N. Cioffi, L. Torsi, N. Ditaranto, G. Tantillo, L. Ghibelli, L. Sabbatini, T. Blevè-Zacheo, M. D’Alessio, P.G. Zambonin, E. Traversa, *Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties*, Chem Mater, 17 (2005) 5255–5262.
- [111] M.A. Hayat, *Colloidal gold, principles, methods and applications*, Academic Press: New York, (1989).
- [112] B.S.S. Guirgis, C.S. Cunha, I. Gomes, M. Cavadas, I. Silva, G. Doria, G.L. Blatch, P.V. Baptista, E. Pereira, H.M.E. Azzazy, M.M. Mota, M. Prudêncio, R. Franco, *Gold nanoparticle-based fluorescence immunoassay for malaria antigen detection*, Anal Bioanal Chem, 402 (2012) 1019–1027.
- [113] X. Wang, R. Niessner, D. Knopp, *Magnetic bead-based colorimetric immunoassay for Aflatoxin B1 using gold nanoparticles*, Sensors, 14 (2014) 21535–21548.
- [114] M. Saleh, H. Soliman, O. Haenen, M. El-Matbouli, *Antibody-coated gold nanoparticles immunoassay for direct detection of Aeromonas salmonicida in fish tissues*, J Fish Dis, 34 (2011) 845–852.
- [115] B.H. Schneider, E.L. Dickinson, M.D. Vach, J.V. Hoijer, L.V. Howard, *Optical chip immunoassay for hcg in human whole blood*, Biosens Bioelectron, 15 (2000) 497–604.

- [116] J. Zou, Y. Tang, Y. Zhai, H. Zhonga, J. Song, *A competitive immunoassay based on gold nanoparticles for the detection of chromium in water samples*, *Anal Methods*, 5 (2013) 2720–2726.
- [117] G.P. Mitchell, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, *Programmed assembly of DNA functionalized quantum dots*, *J Am Chem Soc*, 121 (1999) 8122–8123.
- [118] R.A. Reynolds, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, *Homogeneous, nanoparticle-based quantitative colorimetric detection of oligonucleotides*, *J Am Chem Soc*, 122 (2000) 3795–3796.
- [119] J.J. Storhoff, A.A. Lazarides, R.C. Music, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, G.C. Schatz, *What controls the optical properties of dna-linked gold nanoparticle assemblies*, *J Am Chem Soc*, 122 (2000) 4640–4650.
- [120] A.P. Alivisatos, K.P. Johnsson, X. Peng, T.E. Wislon, C.J. Loweth, M.P. Bruchez, Jr. P.G. Schultz, *Organization of nanocrystal molecules using DNA*, *Nature*, 382 (1996) 609–611.
- [121] T. Ning, Y. Zhou, H. Shen, H. Lu, Z. Sun, L. Cao, D. Guan, D. Zhang, G. Yang, *Large third-order optical nonlinearity of periodic gold nanoparticle arrays coated with ZnO*, *J Phys D:Appl Phys*, 40 (2007) 6705–6708.
- [122] H. Erikson, G. Jürmann, A. Sarapuu, R. J. Potter, K. Tammeveski, *Electroreduction of oxygen on carbon-supported gold catalysts*, *Electrochim Acta*, 54 (2009) 7483–7489.
- [123] Y. Tang, W. Cheng, *Key parameters governing metallic nanoparticle electrocatalysis*, *Nanoscale*, 7 (2015) 16151–16164.
- [124] W. Chen, S. Chen, *Oxygen electroreduction catalyzed by gold nanoclusters: Strong core size effects*, *Angew Chem Int Ed*, 48 (2009) 4386–4389.
- [125] J. Wang, J. Gong, Y. Xiong, J. Yang, Y. Gao, Y. Liu, X. Lu, Z. Tang, *Shape-dependent electrocatalytic activity of monodispersed gold nanocrystals toward glucose oxidation*, *Chem Commun*, 47 (2011) 6894–6896.
- [126] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *Methanol oxidation on gold nanoparticles in alkaline media: Unusual electrocatalytic activity*, *Electrochim Acta*, 52 (2006) 1662–1669.

- [127] R.M.T. Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *Selective oxidation of CO in hydrogen over gold supported on manganese oxides*, J Catal, 168 (1997) 125–127.
- [128] A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Gold catalysis*, Angew Chem Int Ed, 45 (2006) 7896–7936.
- [129] J. Arranz–Andrés, E. Pérez, M.L. Cerrada, *Nanocomposites based on isotactic polypropylene–copper nanoparticles as electromagnetic shields*, Adv Sci Eng Med, 5 (2013) 1524–1532.
- [130] A.A. Al–Ghamdia, F. El–Tantawy, *New electromagnetic wave shielding effectiveness at microwave frequency of polyvinyl chloride reinforced graphite/copper nanoparticles*, Compos Part A–Appl S, 41 (2010) 1693–1701.
- [131] R. Kaur, C. Giordano, M. Gradzielski, S.K. Mehta, *Synthesis of highly stable, water–dispersible copper nanoparticles as catalysts for nitrobenzene reduction*, Chem Asian J, 9 (2014) 189–198.
- [132] Z. Duan, G. Ma, W. Zhang, *Preparation of copper nanoparticles and catalytic properties for the reduction of aromatic nitro compounds*, Bull Korean Chem Soc, 12 (2012) 4003–4006.
- [133] S. Jain, N. Nagar, V. Devra, *Synthesis, characterization and catalytic application of copper nanoparticles on oxidation of alanine in acid aqueous medium*, International Journal of Current Engineering and Technology, 5 (2015) 966–973.
- [134] A.M. Allahverdiyev, E.S. Abamor, M. Bagirova, M. Rafailovich, *Antimicrobial effects of TiO₂ and Ag₂O nanoparticles against drug–resistant bacteria and leishmania parasites*, Future Microbiol, 6 (2011) 933–940.
- [135] V. Ilić, Z. Šaponjić, V. Vodnik, B. Potkonjak, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić, *The influence of silver content on antimicrobial activity and color of cotton fabrics functionalized with Ag nanoparticles*, Carbohydr Polym, 78 (2009) 564–569.
- [136] J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, Y.K. Kim, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho, *Antimicrobial effects of silver nanoparticles*, Nanomedicine, 3 (2007) 95–101.

- [137] J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji, *Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles*, Acta Biomater, 4 (2008) 707–716.
- [138] A. Pramanika, D. Lahaa, D. Bhattacharya, P. Pramanik, P. Karmakar, *A novel study of antibacterial activity of copper iodide nanoparticle mediated by DNA and membrane damage*, Colloid Surface B, 96 (2012) 50–55.
- [139] L. Gang, L. Xiaohong, Z. Zhijun, *Preparation methods of copper nanomaterials*, Prog Chem, 23 (2011) 1644–1656.
- [140] L.C. Giannossa, D. Longano, N. Ditaranto, M.A. Nitti, F. Paladini, M. Pollini, M. Rai, A. Sannino, A. Valentini, N. Cioffi, *Metal nanoantimicrobials for textile applications*, Nanotechnol Rev, 2 (2013) 307–331.
- [141] J. Kim, *Advances in nanotechnology and the environment*, Pan Stanford Publicaton, (2011) pp232.
- [142] J. Theron, J.A. Walker, T.E. Cloete, *Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities*, Crit Rev Microbiol, 34 (2008) 43–69.
- [143] A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, M.S. Rafique, *Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles*, NANO: Brief Reports Rev, 7 (2012) 1230005 (18 pages).
- [144] J.S. Tsuji, A.D. Maynard, P.C. Howard, J.T. James, C.W. Lam, D.B. Warheit, A.B. Santamaria, *Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part IV: risk assessment of nanoparticles*, Toxicol Sci, 89 (2006) 42–50.
- [145] W.H. De Jong, P.J. Borm, *Drug delivery and nanoparticles: applications and hazards*, Int J Nanomedicine, 3 (2008) 133–149.
- [146] H. Palza, *Antimicrobial polymers with metal nanoparticles*, Int J Mol Sci, 16 (2015) 2099–2116.
- [147] A. Ralph, H.J. McArdle, *Copper metabolism and requirements in the pregnant mother, her fetus, and children*, International Copper Association, New York, (2001).
- [148] E.B. Hart, H. Steenbock, J. Waddell, C.A. Elvehjem, *Iron in nutrition. 7. Copper as a supplement to iron for hemoglobin building in the rat*, J Biol Chem, 77 (1928) 797–812.

- [149] P. Trumbo, A.A. Yates, S. Schlicker, M. Poos, *Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc*, J Am Diet Assoc, 101 (2001) 294–301.
- [150] J.A. Lemire, J.J. Harrison, R.J. Turner, *Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications*, Nat Rev Microbiol, 11 (2013) 371–384.
- [151] B. Bagchi, S. Dey, S. Bhandary, S. Das, A. Bhattacharya, R. Basu, P. Nandy, *Antimicrobial efficacy and biocompatibility study of copper nanoparticle adsorbed mullite aggregates*, Mat Sci Eng C–Bio S, 32 (2012) 1897–1905.
- [152] S. Shleeva, J. Tkac, A. Christenson, T. Ruzgas, A.I. Yaropolov, J.W. Whittaker, L. Gorton, *Direct electron transfer between copper-containing proteins and electrodes*, Biosens Bioelectron, 20 (2005) 2517–2554.
- [153] S. Prabhu, E.K. Poulouse, *Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects*, Int Nano Lett, 32 (2012) 2–10.
- [154] L. Sintubin, W. de Windt, J. Dick, J. Mast, D. van der Ha, W. Verstraete, N. Boon, *Lactic acid bacteria as reducing and capping agent for the fast and efficient production of silver nanoparticles*, Appl Microbiol Biotechnol, 84 (2009) 741–749.
- [155] A.N. Pham, G. Xing, C.J. Miller, T.D. Waite, *Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production*, J Catal, 301 (2013) 54–64.
- [156] L.M. Gaetke, C.K. Chow, *Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients*, Toxicology, 189 (2003) 147–163.
- [157] I. Bremner, *Manifestations of copper excess*, Am J Clin Nutr, 67 (1988) 1069S–1073S.
- [158] G.R. Buettner, B.A. Jurkiewicz, *Catalytic metals, ascorbate and free radicals: combinations to avoid*, Radiat Res, 145 (1996) 532–541.
- [159] G. Grass, C. Rensing, M. Solioz, *Metallic copper as an antimicrobial surface*, Appl Environ Microbiol, 77 (2011) 1541–1548.
- [160] S. Mathews, M. Hans, F. Mücklich, M. Solioz, *Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial–metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions*, Appl Environ Microbiol, 79 (2013) 2605–2611.

- [161] A.M. Studer, L.K. Limbach, L. van Duc, F. Krumeich, E.K. Athanassiou, L.C. Gerber, H. Moch, W.J. Stark, *Nanoparticle cytotoxicity depends on intracellular solubility: comparison of stabilized copper metal and degradable copper oxide nanoparticles*, *Toxicol Lett*, 197 (2010) 169–174.
- [162] H.L. Karlsson, P. Cronholm, Y. Hedberg, M. Tornberg, L. de Battice, S. Svedhem, I.O. Wallinder, *Cell membrane damage and protein interaction induced by copper containing nanoparticles—importance of the metal release process*, *Toxicology*, 313 (2013) 59–69.
- [163] C. Carlson, S.M. Hussain, A.M. Schrand, L.K. Braydich–Stolle, K.L. Hess, R.L. Jones, J.J. Schlager, *Unique cellular interaction of silver nanoparticles: size–dependent generation of reactive oxygen species*, *J Phys Chem B*, 112 (2008) 13608–13619.
- [164] O. Choi, Z. Hu Z, *Size dependet and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria*, *Environ Sci Technol*, 42 (2008) 4583–4588.
- [165] S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram–negative bacterium Escherichia coli*, *Appl Environ Microbiol*, 73 (2007) 1712–1720.
- [166] R.K. Bera, S.M. Mandal, C. Retna Raj, *Antimicrobial activity of fluorescent ag nanoparticles*, *Lett Appl Microbiol*, 58 (2014) 520–526.
- [167] P.M. Ajayan, L.D. Marks, *Quasimelting and phases of small particles*, *Phys Rev Lett*, 60 (1998) 585–587.
- [168] D.W. Hatchett, S. Henry. *Electrochemistry of sulfur adlayers on the low–index faces of silver*, *J Phys Chem*, 100 (1996) 9854–9859.
- [169] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez, M.J. Yacaman. *The bactericidal effect of silver nanoparticles*, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2346–2353.
- [170] H.J. Lee, J.Y. Song, B.S. Kim, *Biological synthesis of copper nanoparticles using Magnolia kobus leaf extract and their antibacterial activity*, *J Chem Technol Biotechnol*, 88 (2013) 1971–1977.

- [171] A. Esteban–Cubillo, C. Pecharrromán, E. Aguilar, J. Santarén, J.S. Moya, *Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite*, *J Mater Sci*, 41 (2006) 5208–5212.
- [172] S.K. Sehmi, S. Noimark, J. Weiner, E. Allan, A.J. MacRobert, I.P. Parkin, *Potent antibacterial activity of copper embedded into silicone and polyurethane*, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (2015) 22807–22813.
- [173] J.S. Vuković, M.M. Babić, K.M. Antić, M.G. Miljković, A.A. Perić–Grujić, J.M. Filipović, S.Lj. Tomić, *A high efficacy antimicrobial acrylate based hydrogels with incorporated copper for wound healing application*, *Mater Chem Phys*, 164 (2015) 51–62.
- [174] A.K. Chatterjee, R.K. Sarkar, A.P. Chattopadhyay, P. Aich, R. Chakraborty, T. Basu, *A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against E. coli*, *Nanotechnology*, 23 (2012) 085103 (11pp).
- [175] H. Shirakawa, E.J. Lowis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers–halogen derivatives of polyacetylene (CH)*, *J Amer Chem S–Chem Commun*, 16 (1977) 578–580.
- [176] C. Xia, W. Chen, X. Wang, M.N. Hedhili, N. Wei, H.N. Alshareef, *Highly stable supercapacitors with conducting polymer core–shell electrodes for energy storage applications*, *AdvEnergy Mater*, 5 (2015) 1401805 (9pages).
- [177] S.R. Takpire, S.A. Waghuley, *Photovoltaic application of Ti doped PANi–PTh copolymer*, *International Journal of ChemTech Research*, 6 (2014) 1830–1832.
- [178] Y. Yang, A.J. Heeger, *Polyaniline as a transparent electrode for polymer light–emitting diodes: lower operating voltage and higher efficiency*, *Appl Phys Lett*, 64 (1994) 1245–1247.
- [179] Z. Mandić, Lj. Duić, *Polyaniline as an electrocatalytic material*, *J Electroanal Chem*, 403 (1996) 133–141.
- [180] M.U.A. Prathap, A.K. Chaurasia, S.N. Sawant, S.K. Apte, *Polyaniline–based highly sensitive microbial biosensor for selective detection of lindane*, *Anal Chem*, 84 (2012) 6672–6678.
- [181] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, *Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors*, *J Am Chem Soc*, 125 (2003) 314–315.

- [182] N. Shi, X. Guo, H. Jing, J. Gong, C. Sun, K. Yang, *Antibacterial effect of the conducting polyaniline*, *J Mater Sci Technol*, 22 (2006) 289–290.
- [183] M.R. Gizdavic–Nikolaidis, J.R. Bennett, S. Swift, A.J. Easteal, M. Ambrose, *Broad spectrum antimicrobial activity of functionalized polyanilines*, *Acta Biomater*, 7 (2011) 4204–4209.
- [184] X. Liang, M. Sun, L. Li, R. Qiao, K. Chen, Q. Xiao, F. Xu, *Preparation and antibacterial activities of polyaniline/Cu_{0.05}Zn_{0.95}O nanocomposites*, *Dalton Trans*, 41 (2012) 2804–2811.
- [185] M.R. Gizdavic–Nikolaidis, J. Bennett, Z. Zujovic, S. Swift, G.A. Bowmaker, *Characterization and antimicrobial efficacy of acetone extracted aniline oligomers*, *Synth Met*, 162 (2012) 1114–1119.
- [186] M.R. Gizdavic–Nikolaidis, S. Ray, J. Bennett, A.J. Easteal, R.P. Cooney, *Electrospun functionalized polyaniline copolymer–based nanofibers with potential application in tissue engineering*, *Macromol Biosci*, 10 (2010) 1424–1431.
- [187] M. Gizdavic–Nikolaidis, S. Ray, J. Bennett, S. Swift, G.A. Bowmaker, A.J. Easteal, *Electrospun poly(aniline–co–ethyl 3–aminobenzoate)/poly(lactic acid) nanofibers and their potential in biomedical applications*, *J Polym Sci Pol Chem*, 49 (2011) 4902–4910.
- [188] M.R. Gizdavic–Nikolaidis, Z.D. Zujovic, S. Ray, A.J. Easteal, G.A. Bowmaker, *Chemical synthesis and characterization of poly(aniline–co–ethyl 3–aminobenzoate) copolymers*, *J Polym Sci Pol Chem*, 48 (2010) 1339–1347.
- [189] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, *Progress in preparation, processing and applications of polyaniline*, *Prog Polym Sci*, 34 (2009) 783–810.
- [190] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N.K. Singha, D. Khastgir, *Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline*, *J Appl Polym Sci*, 108 (2008) 57–64.
- [191] J.F. Shackelford, *Introduction to materials science for engineers*, 3rd Ed. New York: Macmillan Publishing Company, (1992) pp. 527–586.
- [192] M. Fukushima, E. Tabei, M. Aramata, Y. Hamada, S. Mori, Y. Yamamoto, *Electrical conductivity of organosilicon polymers. III. Carrier mobility analysis of iodine–doped polysilane by Hall effect measurement*, *Synth Met*, 96 (1998) 245–248.

- [193] Y. Ramadin, M. Ahmad, A. Zihlif, R. Al-Haddad, M. Makadsi, G. Ragosta, E. Martuscelli, *Determination of the type of charge carriers in carbon fiber/polymer composite*, Polym Test, 17 (1998) 257–264.
- [194] S. Bhadra, N.K. Singha, D. Khastgir, *Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity*, Synth Met, 156 (2006) 1148–1154.
- [195] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N.K. Singha, D. Khastgir, *Effect of different reaction parameters on the conductivity and dielectric properties of polyaniline synthesized electrochemically and modeling of conductivity against reaction parameters through regression analysis*, J Polym Sci Polym Phys, 45 (2007) 2046–2059.
- [196] S. Bhadra, N.K. Singha, D. Khastgir, *Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties*, Polym Int, 56 (2007) 919–927.
- [197] R.S. Kohlman, A. Zibold, D.B. Tanner, G.G. Ihas, T. Ishiguro, Y.G. Min, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Limits for metallic conductivity in conducting polymers*, Phys Rev Lett, 78 (1997) 3915–3918.
- [198] A. Wolter, P. Rannou, J.P. Travers, B. Gilles, D. Djurado, *Model for aging in HCl-protonated polyaniline: structure, conductivity, and composition studies*, Phys Rev B, 58 (1998) 7637–7647.
- [199] A.P. Monkman, D. Bloor, G.C. Stevens, J.C.H. Stevens, P. Wilson, *Electronic structure and charge transport mechanisms in polyaniline*, Synth Met, 29 (1989) 277–284.
- [200] V. Luthra, R. Singh, S.K. Gupta, A. Mansingh, *Mechanism of dc conduction in polyaniline doped with sulfuric acid*, Curr Appl Phys, 3 (2003) 219–222.
- [201] W.W. Focke, G.E. Wnek, *Conduction mechanisms in polyaniline (emeraldine salt)*, J Electroanal Chem, 256 (1988) 343–352.
- [202] A.G. MacDiarmid, *“Synthetic metals”: a novel role for organic polymers*, Angew Chem Int Ed, 40 (2001) 2581–2590.
- [203] R.W. Wang, L.F. Huang, X.Y. Tian, *Understanding the protonation of polyaniline and polyaniline–graphene interaction*, J Phys Chem C, 116 (2012) 13120–13126.
- [204] G. Wallace, *Conductive electroactive polymers*, 3rd Ed, CRC Press, (2009).

- [205] K.M. Ziadan, *Conducting polymers application, new polymers for special applications*, dr A. De Souza Gomes Ed, (2012).
- [206] L. Brédas, G.B. Street, *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers*, *Acc Chem Res*, 18 (1985) 309–315.
- [207] M. Angelopolos, G.E. Asturias, S.P. Ermer, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A.J. Epstein, *Polyaniline: Solutions, films and oxidation state*, *Mol Cryst Liq Cryst*, 160 (1988) 151–163.
- [208] D.A. Bonnell, M. Angelopolos, *Spatially localized electronic structure in polyaniline by scanning tunneling spectroscopy*, *Synth Met*, 33 (1989) 301–310.
- [209] J. Kadokawa, S. Kobayashi, *Polymer synthesis by enzymatic catalysis*, *Curr Opin Chem Biol*, 14 (2010) 145–153.
- [210] S. Chatani, C.J. Christopher, J. Kloxinb, C.N. Bowman, *The power of light in polymer science: photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties*, *Polym Chem*, 5 (2014) 2187–2201.
- [211] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J. Reynold, *Handbook of conducting polymers*, Marcel Dekker, New York (1998).
- [212] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, *Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation*, *Prog Polym Sci*, 35 (2010) 1420–1481.
- [213] M. Trchová, I. Šeděnková, E. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, *Evolution of polyaniline nanotubes: the oxidation of aniline in water*, *J Phys Chem B*, 110 (2006) 9461–9468.
- [214] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy*, *J Raman Spectrosc*, 39 (2008) 1375–1387.
- [215] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokeš, *Polyaniline nanotubes: conditions of formation*, *Polym Int*, 55 (2006) 31–39.
- [216] N.R. Chiou, L.J. Lee, A.J. Epstein, *Self-assembled polyaniline nanofibers/nanotubes*, *Chem Mater*, 19 (2007) 3589–3591.
- [217] L. Zhang, M. Wan, Y. Wei, *Nanoscaled polyaniline fibers prepared by ferric chloride as an oxidant*, *Macromol Rapid Commun*, 27 (2006) 366–371.

- [218] F. Kanwal, A. Gul, T. Jamil, *Synthesis of acid doped conducting polyaniline*, J Chem Soc, 29 (2007) 553–557.
- [219] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, P. Holler, *The genesis of polyaniline nanotubes*, Polymer, 47 (2006) 8253–8262.
- [220] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, *Oxidation of aniline: polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres*, Macromolecules, 41 (2008) 3530–3536.
- [221] H.J. Ding, J.Y. Shen, M.X. Wan, Z.J. Chen, *Formation mechanism of polyaniline nanotubes by a simplified template-free method*, Macromol Chem Phys, 209 (2008) 864–871.
- [222] L.J. Zhang, Z.D. Zujovič, H. Peng, G.A. Bowmaker, P.A. Kilmartin, J. Travas-Sejdić, *Structural characteristics of polyaniline nanotubes synthesized from different buffer solutions*, Macromolecules, 41 (2008) 8877–8884.
- [223] C. Laslau, Z.D. Zujovič, L.J. Zhang, G.A. Bowmaker GA, J. Travas-Sejdić, *Morphological evolution of self-assembled polyaniline nanostructures obtained by pH-stat chemical oxidation*, Chem Mater, 21 (2009) 954–962.
- [224] Y.F. Huang, C.W. Lin, *Exploration of the formation mechanism of polyaniline nanotubes and nanofibers through a template-free method*, Synth Met, 159 (2009) 1824–1830.
- [225] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavata, J. Prokš, M. Helmstedt, P. Holler P. *The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline*, Synth Met, 96 (1998) 55–61.
- [226] D. Yang, W. Lu, R. Goering, B.R. Mattes, *Investigation of polyaniline processibility using GPC/UV-vis analysis*, Synth Met, 159 (2009) 666–674.
- [227] U. Bogdanović, V.V. Vodnik, S.P. Ahrenkiel, M. Stoiljković, G. Ćirić-Marjanović, J.M. Nedeljković, *Interfacial synthesis and characterization of gold/polyaniline nanocomposites*, Synth Met, 195 (2014) 122–131.
- [228] N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokš, *Polyaniline prepared in the solutions of phosphoric acid: powders, thin films, and colloidal dispersions*, Polymer, 47 (2006) 42–48.

- [229] I Sapurina, J Stejskal, *The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures*, Polym Int, 57 (2008) 1295–1325.
- [230] D. Li, R.B. Kaner, *Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred*, J Am Chem Soc, 128 (2006) 968–975.
- [231] J. Stejskal, O.E. Bogomolova, N.V. Blinova, M. Trchová, I. Šeděnková, J. Prokš, I. Sapurina, *Mixed electron and proton conductivity of polyaniline films in aqueous solutions of acids: beyond the 1000 S cm⁻¹ limit*, Polym Int, 58 (2009) 872–879.
- [232] J.P. Travers, B. Sixou, D. Berner, A. Wolter, P. Rannou, B. Beau, B. Pepin–Donat, C. Barthet, M. Guglielmi, N. Mermilliod, B. Gilles, D. Djurado, A.J. Attias, M. Vautrin, *Is granularity the determining feature for electron transport in conducting polymers?*, Synth Met, 101 (1999) 359–362.
- [233] F.L. Leite, W.F. Alves, M. Mir, Y.P. Mascarenhas, P.S.P. Herrmann, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira, *TEM, XRD and AFM study of poly(o-ethoxyaniline) films: new evidence for the formation of conducting islands*, Appl Phys A Mater Sci Process, 93 (2008) 537–542.
- [234] Z. Puskas, G. Inzelt, *Formation and redox transformations of polyphenazine*, Electrochim Acta, 50 (2005) 1481–1490.
- [235] Z. Puskas, G. Inzelt, *Electrochemical microgravimetric study on microcrystalline particles of phenazine attached to gold electrodes*, J Solid State Electrochem, 8 (2004) 828–841.
- [236] D. Li, R.B. Kaner, *Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids*, Chem Commun, (2005) 3286–3288.
- [237] C. Su, G. Wang, F. Huang, X. Li, *Effects of synthetic conditions on the structure and electrical properties of polyaniline nanofibers*, J Mater Sci, 43 (2008) 197–202.
- [238] Y. He, J. Lu, *Synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology by a two-phase strategy*, React Funct Polym, 67 (2007) 476–480.
- [239] R.C.Y. King, F. Roussel, *Morphological and electrical characteristics of polyaniline nanofibers*, Synth Met, 153 (2005) 337–340.
- [240] J. Huang, R.B. Kaner, *A general chemical route to polyaniline nanofibers*, J Am Chem Soc, 126 (2004) 851–855.

- [241] X. Zhang, R.C.Y. King, A. Jose, S.K. Manohar, *Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization*, Synth Met, 145 (2004) 23–29.
- [242] J. Huang, R.B. Kaner, *The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline*, Chem Commun, (2006) 367–376.
- [243] A.Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, C. Baker, R.B. Kaner, *Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors*, Sens Actuat A, 139 (2007) 53–57.
- [244] H.X. Gao, T. Jiang, B.X. Han, Y. Wang, J.M. Du, Z.M. Liu, J.L. Zhang, *Aqueous/ionic liquid interfacial polymerization for preparing polyaniline nanoparticles*, Polymer, 45 (2004) 3017–3019.
- [245] H.D. Tran, Y. Wang, J.M. D’Arcy, R.B. Kaner, *Toward an understanding of the formation of conducting polymer nanofibers*, ACS Nano, 2 (2008) 1841–1848.
- [246] S. Zhou, T. Wu, J.Q. Kan, *Effect of methanol on morphology of polyaniline*, Eur Polym J, 43 (2007) 395–402.
- [247] D.X. Han, J.X. Song, X.F. Ding, X.Y. Xu, L. Niu, *Fabrication and characterization of self-doped poly(aniline-co-anthranilic acid) nanorods in bundles*, Mater Chem Phys, 105 (2007) 380–384.
- [248] J.Q. Kan, S.L. Zhang, G.L. Jing, *Effect of ethanol on chemically synthesized polyaniline nanothread*, J Appl Polym Sci, 99 (2006) 1848–1853.
- [249] J. Kan, R. Lv, S. Zhang, *Effect of ethanol on properties of electrochemically synthesized polyaniline*, Synth Met, 145 (2004) 37–42.
- [250] W. Chen, R.B. Rakhi, H.N. Alshareef, *Facile synthesis of polyaniline nanotubes using reactive oxide templates for high energy density pseudocapacitors*, J Mater Chem A, 1 (2013) 3315–3324.
- [251] M. Khalid, M.A. Tumelero, I.S. Brandt, V.C. Zoldan, J.J.S. Acuña, A.A. Pasa, *Electrical conductivity studies of polyaniline nanotubes doped with different sulfonic acids*, Indian Journal of Materials Science, (2013), Article ID 718304, 7 pages.
- [252] T. Wang, W. Zhong, X. Ning, Y. Wang, W. Yang, *Facile synthesis of polyaniline “sunflowers” with arrays of oriented nanorods*, J Colloid Interf Sci, 334 (2009) 108–112.

- [253] J. Bhadra, D. Sarkar, *Self-assembled polyaniline nanorods synthesized by facile route of dispersion polymerization*, Mater Lett, 63 (2009) 69–71.
- [254] G.M. Neelgund, A. Oki, *A facile method for the synthesis of polyaniline nanospheres and the effect of doping on their electrical conductivity*, Polym Int, 60 (2011) 1291–1295.
- [255] C. Dhand, M. Das, G. Sumana, A.K. Srivastava, M.K. Pandey, C.G. Kim, M. Dattab, B.D. Malhotra, *Preparation, characterization and application of polyaniline nanospheres to biosensing*, Nanoscale, 2 (2010) 747–754.
- [256] P. Dallas, D. Stamopoulos, N. Boukos, V. Tzitzios, D. Niarchos, D. Petridis, *Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization*, Polymer, 48 (2007) 3162–3169.
- [257] Y. Zhang, X. Zhuang, Y. Su, F. Zhang, X. Feng, *Polyaniline nanosheet derived B/N co-doped carbon nanosheets as efficient metal-free catalysts for oxygen reduction reaction*, J Mater Chem A, 2 (2014) 7742–7746.
- [258] S. Bhadra, D. Khastgir, *Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis*, Polym Test, 27 (2008) 851–857.
- [259] S. Bhadra, N.H. Kim, J.H. Lee, *Synthesis of water soluble sulfonated polyaniline and determination of crystal structure*, J Appl Polym Sci, 117 (2010) 2025–2035.
- [260] M.J. Winokur, B.R. Mattes, *Polyaniline as viewed from a structural perspective*, J Reinf Plast Comp, 18 (1999) 875–884.
- [261] W. Łużny, M. Śniechowski, J. Laska, *Structural properties of emeraldine base and the role of water contents: X-ray diffraction and computer modelling study*, Synth Met, 126 (2002) 27–35.
- [262] C. Laslau, B. Ingham, Z. Žujović, P. Čapková, J. Stejskal, M. Trchová, J. Travas-Sejdić, *Synchrotron X-ray scattering reveals early-stage crystallinity during the self-assembly of polyaniline nanotubes with rectangular cross-sections*, Synth Met, 161 (2012) 2739–2742.
- [263] W. Caseri, *Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties*, Macromol Rapid Commun, 21 (2000) 705–722.

- [264] H. Ambronn, *Über Pleochroismus pflanzlicher und thierischer Fasern, die mit Silber- und Gold-salzen gefärbt sind*, Ber Verhandlugen Königl Sächs Ges Wiss Leipzig Math Phys Klasse, 48 (1896) 613–628.
- [265] H. Ambronn, R. Zsigmondy, *Über Pleochroismus doppelbrechender Gelatine nach Färbung mit Gold- und Silberlösungen*, Ber Verhandlugen Königl Sächs Ges Wiss Leipzig Math Phys Klasse, 51 (1899) 13–15.
- [266] R.A. Vaia, H.D. Wagner, *Framework for nanocomposites*, Mater Today, 7 (2004) 32–37.
- [267] S. Sharma, C. Nirkhe, S. Pethkar, A. Athawale, *Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite*, Sens Actuators B, 85 (2002) 131–136.
- [268] M.V. Fuke, A. Vijayan, P. Kanitkar, M. Kulkarni, B.B. Kale, R.C. Aiyer, *Ag-polyaniline nanocomposite cladded planar optical waveguide based humidity sensor*, J Mater Sci Mater Electron, 20 (2009) 695–703.
- [269] A. Chowdhury, *Polyaniline/silver nanocomposites: dielectric properties and ethanol vapour sensitivity*, Sens Actuat B, 138 (2009) 318–325.
- [270] T.K. Sarma, A. Chattopadhyay, *One pot synthesis of nanoparticles of aqueous colloidal polyaniline and its Au-nanoparticle composite from monomer vapor*, J Phys Chem A, 108 (2004) 7837–7842.
- [271] A.A. Ansari, M.A.M. Khan, M.N. Khan, S.A. Alrokayan, M. Alhoshan, M.S. Alsalhi, *Optical and electrical properties of electrochemically deposited polyaniline/CeO₂ hybrid nanocomposite film*, J Semicond, 32 (2011) 043001–6 pages.
- [272] J. Zhang, L.B. Kong, B. Wang, Y.C. Luo, L. Kang, *In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors*, Synth Met, 159 (2009) 260–266.
- [273] X. Feng, C. Mao, G. Yang, W. Hou, J.J. Zhu, *Polyaniline/Au composite hollow spheres: synthesis, characterization, and application to the detection of dopamine*, Langmuir, 22 (2006) 4384–4389.
- [274] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga, *Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview*, J Compos Mater, 40 (2006) 1511–1575.

- [275] K.M. Kost, D.E. Bartak, B. Kazee, T. Kuwana, *Electrodeposition of platinum microparticles into polyaniline films with electrocatalytic applications*, Anal Chem, 60 (1988) 2379–2384.
- [276] S. Holdcroft, B.L. Funt, *Preparation and electrocatalytic properties of conducting films of polypyrrole containing platinum microparticulates*, J. Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 240 (1988) 240, 89–103.
- [277] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *Efficient electrocatalyst assemblies for proton and oxygen reduction: the electrosynthesis and characterization of polypyrrole films containing nanodispersed platinum particles*, J Electroanal Chem, 333 (1992) 235–256.
- [278] X. Wang, Y. Shen, A. Xie, S. Li, Y. Cai, Y. Wang, H. Shu, *Assembly of dandelion-like Au/PANI nanocomposites and their application as SERS nanosensors*, Biosens Bioelectron, 26 (2011) 3063–3067.
- [279] B. Zhang, B. Zhao, S. Huang, R. Zhang, P. Xu, H.L. Wang, *One-pot interfacial synthesis of Au nanoparticles and Au-polyaniline nanocomposites for catalytic applications*, Crys Eng Comm, 14 (2012) 1542–1544.
- [280] K. Mallick, M.J. Witcomb, A.M. Strydom, *Charge transport property of one-dimensional gold-polyaniline composite networks*, Phys Status Solidi A, 10 (2009) 2245–2248.
- [281] K. Mallick, M.J. Witcomb, M.S. Scurrrell, *Polyaniline stabilized highly dispersed gold nanoparticle: an in-situ chemical synthesis route*, J Mater Sci, 41 (2006) 6189–6192.
- [282] V. Divya, M.V. Sangaranarayanan, *A facile synthetic strategy for mesoporous crystalline copper-polyaniline composite*, Eur Polym J, 48 (2012) 560–568.
- [283] K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore, M. S. Scurrrell, *Polymerization of Aniline by auric acid: formation of gold decorated polyaniline nanoballs*, Macromol Rapid Commun, 26 (2005) 232–235.
- [284] J. Han, Y. Liu, L. Li, R. Guo, *Poly(o-phenylenediamine) submicrosphere-supported gold nanocatalysts: synthesis, characterization, and application in selective oxidation of benzyl alcohol*, Langmuir, 25 (2009) 11054–11060.

- [285] Q. Xu, J. Leng, H. Li, G. Lu, Y. Wang, X.Y. Hu, *The preparation of polyaniline/gold nanocomposites by self-assembly and their electrochemical applications*, *React Funct Polym*, 70 (2010) 663–668.
- [286] L. Han, L. Li, R. Guo, *Novel approach to controllable synthesis of gold nanoparticles supported on polyaniline nanofibers*, *Macromolecules*, 43 (2010) 10636–10644.
- [287] S.K. Pillalamarri, F.D. Blum, A.T. Tokuhira, M.F. Bertino, *One-pot synthesis of polyaniline-metal nanocomposites*, *Chem Mater*, 17 (2005) 5941–5944.
- [288] B. Massoumi, S. Fathalipour, *Ternary Ag/Polyaniline/Au nanocomposites: Preparation, characterization and electrochemical properties*, *Polym Sci Ser A+*, 56 (2014) 373–382.
- [289] P. Paulraj, N. Janaki, S. Sandhya, K. Pandian, *Single pot synthesis of polyaniline protected silver nanoparticles by interfacial polymerization and study its application on electrochemical oxidation of hydrazine*, *Colloid Surface A*, 377 (2011) 28–34.
- [290] A. Mostafaeia, A. Zolriasatein, *Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods*, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (2012) 273–280.
- [291] T. Hanemann, D.V. Szabó, *Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications*, *Materials*, 3 (2010) 3468–3517.
- [292] T.K. Sarma, D. Chowdhury, A. Paul, A. Chattopadhyay, *Synthesis of Au nanoparticle-conductive polyaniline composite using H₂O₂ as oxidising as well as reducing agent*, *Chem Commun*, 2002, 1048–1049.
- [293] R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W.J. Mahoney, R.G. Osifchin, *Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters*, *Science*, 273 (1996) 1690–1693.
- [294] X. Feng, G. Yang, Q. Xu, W. Hou, J.J. Zhu, *Self-assembly of polyaniline/au composites: from nanotubes to nanofibers*, *Macromol Rapid Commun*, 27 (2006) 31–36.
- [295] B.C. Sih, M.O. Wolf, *Metal nanoparticle-conjugated polymer nanocomposites*, *Chem Commun*, (2005) 3375–3384.

- [296] Y. Chen, W. Schuhmann, A.W. Hassel, *Electrocatalysis on gold nanostructures: Is the {1 1 0} facet more active than the {1 1 1} facet?*, *Electrochem Commun*, 11 (2009) 2036–2039.
- [297] J. Wang, J. Gong, Y. Xiong, J. Yang, Y. Gao, Y. Liu, X. Lu, Z. Tang, *Shape-dependent electrocatalytic activity of monodispersed gold nanocrystals toward glucose oxidation*, *Chem Commun*, 47 (2011) 6894–6896.
- [298] H.G. Liao, Y.X. Jiang, Z.Y. Zhou, S.P. Chen, S.G. Sun, *Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure–functionality relationships in electrocatalysis*, *Angew Chem*, 120 (2008) 9240–9243.
- [299] J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, Y. Xia, *A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles*, *Nano Lett*, 10 (2010) 30–35.
- [300] V. Komanicky, H. Iddir, K. C. Chang, A. Menzel, G. Karapetrov, D. Hennessy, P. Zapol, H. You, *Shape-dependent activity of platinum array catalyst*, *J Am Chem Soc*, 131 (2009) 5732–5733.
- [301] J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled pt₃ni nanopolyhedra*, *Nano Lett*, 10 (2010) 638–644.
- [302] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, *Platinum metal catalysts of high-index surfaces: from single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles*, *J Phys Chem C*, 112 (2008) 19801–19817.
- [303] C.L. Lu, K.S. Prasad, H.L. Wu, J.A.A. Ho, M.H. Huang, *Au nanocube-directed fabrication of Au–Pd core–shell nanocrystals with tetrahedral, concave octahedral, and octahedral structures and their electrocatalytic activity*, *J Am Chem Soc*, 132 (2010) 14546–14553.
- [304] E. Granot, E. Katz, B. Basnar, I. Willner, *Enhanced bioelectrocatalysis using Au–nanoparticle/polyaniline hybrid systems in thin films and microstructured rods assembled on electrodes*, *Chem Mater*, 17 (2005) 4600–4609.
- [305] A.P. O’Mullane, S.E. Dale, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, *Fabrication and electrocatalytic properties of polyaniline/Pt nanoparticle composites*, *Chem Commun*, (2004) 1606–1607.

- [306] X. Liu, L. Li, M. Ye, Y. Xuea, S. Chen, *Polyaniline:poly(sodium 4-styrenesulfonate)-stabilized gold nanoparticles as efficient, versatile catalysts*, *Nanoscale*, 6 (2014) 5223–5229.
- [307] R.J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R.B. Kaner, Y. Yang, *Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory*, *Nano Lett*, 5 (2005) 1077–1080.
- [308] Y. Liu, X. Feng, J. Shen, J.J. Zhu, W. Hou, *Fabrication of a novel glucose biosensor based on a highly electroactive polystyrene/polyaniline/au nanocomposite*, *J Phys Chem B*, 112 (2008) 9237–9242.
- [309] A.J. Wang, J.J. Feng, Y.F. Li, J.L. Xi, W.J. Dong, *In-situ decorated gold nanoparticles on polyaniline with enhanced electrocatalysis toward dopamine*, *Microchim Acta*, 171 (2010) 431–436.
- [310] J. Song, J. Yuan, F. Li, D. Han, J. Song, L. Niu, *Tunable activity in electrochemical reduction of oxygen by gold-polyaniline porous nanocomposites*, *J Solid State Electrochem*, 14 (2010) 1915–1922.
- [311] S. Liu, H. Xu, J. Ou, Z. Li, S. Yang, J. Wang, *A feasible approach to the fabrication of gold/polyaniline nanofiber composites and its application as electrocatalyst for oxygen reduction*, *Materi Chem Phys*, 132 (2012) 500–504.
- [312] W. Hui, W. Tian, Y. Yan-Xia, Z. Ya-Xing, Y. Pei-Hui, C. Huai-Hong, *Construction of an electrochemical cytosensor based on polyaniline nanofiber/gold nanoparticle interface and application to detection of cancer cells*, *Chinese J Anal Chem*, 40 (2012) 184–190.
- [313] S. Tian, J. Liu, T. Zhu, W. Knoll, *Polyaniline/gold nanoparticle multilayer films: assembly, properties, and biological applications*, *Chem Mater*, 16 (2004) 4103–4108.
- [314] Q. Jia, S. Shan, L. Jiang, Y. Wang, D. Li, *Synergistic antimicrobial effects of polyaniline combined with silver nanoparticles*, *J Appl Polym Sci*, 125 (2012) 3560–3566.
- [315] P. Boomi, H.G. Prabu, *Synthesis, characterization and antibacterial analysis of polyaniline/Au-Pd nanocomposite*, *Colloid Surface A*, 429 (2013) 51–59.
- [316] P. Boomi, H.G. Prabu, J. Mathiyarasu, *Synthesis and characterization of polyaniline/Ag-Pt nanocomposite for improved antibacterial activity*, *Colloid Surface B*, 103 (2013) 9–14.

- [317] S.M. Tamboli, M.V. Kulkarni, R.H. Patil, W.N. Gade, S.C. Navale, B.B. Kale, *Nanowires of silver–polyaniline nanocomposite synthesized via in situ polymerization and its novel functionality as an antibacterial agent*, Colloid Surface B, 92 (2012) 35–41.
- [318] M. Ghaffari–Moghaddam, H. Eslahi, *Synthesis, characterization and antibacterial properties of a novel nanocomposite based on polyaniline/polyvinyl alcohol/Ag*, Arab J Chem, 7 (2014) 846–855.
- [319] P.V. Asha–Rani, G.L.K. Mun, M.P. Hande, S. Valiyaveetil, *Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells*, ACS Nano, 3 (2009) 279–290.
- [320] M.V.D.Z. Park, A.M. Neigh, J. P. Vermeulen, L.J.J. de la Fonteyne, H.W. Verharen, J.J. Briedé, H. van Loveren, W.H. de Jong, *The effect of particle size on the cytotoxicity, inflammation, developmental toxicity and genotoxicity of silver nanoparticles*, Biomaterials, 32 (2011) 9810–9817.
- [321] N.C. Cady, J.L. Behnke, A.D. Strickland, *Copper–based nanostructured coatings on natural cellulose: nanocomposites exhibiting rapid and efficient inhibition of a multi–drug resistant wound pathogen, A. baumannii, and mammalian cell biocompatibility in vitro*, Adv Funct Mater, 21 (2011) 2506–2514.
- [322] J.R. Turnlund, *Human whole–body copper metabolism*, Am J Clin Nutr, 67 (1998) 960S–964S.
- [323] 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 Appl Mater Inter, 7 (2015) 28393–28403.
- [324] V.V. Vodnik, J.M. Nedeljković, *Influence of negative charge on the optical properties of silver sol*, J Serb Chem Soc, 65 (2000) 195–200.
- [325] V.V. Vuković, J.M. Nedeljković, *Surface modification of nanometer–scale silver particles by imidazole*, Langmuir, 9 (1993) 980–983.
- [326] T. Theivasanthi, M. Alagar, *Nano sized copper particles by electrolytic synthesis and characterizations*, Int J Phys Sci, 6 (2011) 3726–3735.
- [327] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, *CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength*,

temperatureshift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift, *J Phys Chem*, 98 (1994) 7665–7673.

[328] Y. Wang, A.V. Biradar, G. Wang, K.K. Sharma, C.T. Duncan, S. Rangan, T. Asefa, *Controlled synthesis of water-dispersible faceted crystalline copper nanoparticles and their catalytic properties*, *Chem Eur J*, 16 (2010) 10735–10743.

[329] A. Yanase, H. Komiyama, *In situ observation of oxidation and reduction of small supported copper particles using optical absorption and X-ray diffraction*, *Surf Sci*, 248 (1991) 11–19.

[330] P. Kanninen, C. Johans, J. Merta, K. Kontturi, *Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles*, *J Colloid Interface Sci*, 318 (2008) 88–95.

[331] J.J. Thiel, L. Pakstis, S. Buzzby, M. Raffi, C. Ni, D.J. Pochan, I. Shah, *Antibacterial properties of silver-doped titania*, *Small*, 3 (2007) 799–803.

[332] W. LaJean Chaffin, *Candida albicans cell wall proteins*, *Microbiol Mol Biol Rev*, 72 (2008) 495–544.

[333] N. Hoshino, T. Kimura, A. Yamaji, T. Ando, *Damage to the cytoplasmic membrane of Escherichia coli by catechin-copper (II) complexes*, *Free Radic Biol Med*, 27 (1999) 1245–1250.

[334] N. Hoshino, T. Kimura, F. Hayakawa, A. Yamaji, T. Ando, *Frequency of Escherichia coli strains producing the cytotoxic necrotizing factor (CNF1) in nosocomial urinary tract infections*, *Lett Appl Microbiol*, 31 (2000) 213–216.

[335] K.H. Cho, J.E. Park, T. Osaka, S.G. Park, *The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient*, *Electrochim Acta*, 51 (2005) 956–960.

[336] N. Cioffi, N. Ditaranto, L. Torsi, R.A. Picca, L. Sabbatini, A. Valentitni, L. Novello, G. Tantillo, T. Bleve-Zacheo, P.G. Zambonin, *Analytical characterization of bioactive fluoropolymer ultra-thin coatings modified by copper nanoparticles*, *Anal Bioanal Chem*, 381 (2005) 607–616.

[337] H.J Lee, G. Lee, N.R. Jang, J.H. Yun, J.Y. Song, B.S. Kim, *Biological synthesis of copper nanoparticles using plant extract*, *Nanotechnology 2011: Advanced Materials, CNTs, Particles, Films and Composites*, 1 (2011) 371–374.

- [338] S. Zaki, M.F. Elkady, S. Farag, D. Abd–El–Haleem, *Determination of the effective origin source for nanosilver particles produced by Escherichia coli strain S78 and its application as antimicrobial agent*, Mater Res Bull, 47 (2012) 4286–4290.
- [339] T.J. Beveridge, R.G.E. Murray, *Sites of metal deposition in the cell wall of Bacillus subtilis*, J Bacteriol, 141 (1980) 876–887.
- [340] M.S. Usman, M.E.E. Zowalaty, K. Shameli, N. Zainuddin, M. Salama, N.A. Ibrahim, *Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles*, Int J Nanomed, 8 (2013) 4467–4479.
- [341] C.E.B. Linares, D. Griebeler, D. Cargnelutti, S.H. Alves, V.M. Morsch, M.R.C. Schetinger, *Catalase activity in Candida albicans exposed to antineoplastic drugs*, J Med Microbiol, 55 (2006) 259–262.
- [342] G. Fleet, A. Rose, J. Harrison, *In cell walls*, Eds, Academic:London, (1991) p199.
- [343] P.N. Lipke, R. Ovalle, *Cell wall architecture in yeast: new structure and new challenges*, J Bacteriol, 180 (1998) 3735–3740.
- [344] W. Vollmer, D. Blanot, M.A. de Pedro, *Peptidoglycan structure and architecture*, FEMS Microbiol Rev, 32 (2008) 149–167.
- [345] C. Weidenmaier, A. Peschel, *Teichoic acids and related cell–wall glycopolymers in Gram–positive physiology and host interactions*, Nat Rev Microbiol, 6 (2008) 276–287.
- [346] M. Madigan, J. Martinko, *Brock biology of microorganisms*, 9th Ed, Prentice–Hall, New Jersey, (2005).
- [347] X. Li, C. Bian, W. Chen, J. He, Z. Wang, N. Xu, G. Xue, *Polyaniline on surface modification of diatomite: A novel way to obtain conducting diatomite fillers*, Appl Surf Sci, 207 (2003) 378–383.
- [348] Z. Khan, S.A. Al–Thabaiti, A.Y. Obaid, A.O. Al–Youbi, *Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method*, Colloid Surface B, 82 (2011) 513–517.
- [349] P. Bober, M. Trchova, J. Prokeš, M. Varga, J. Stejskal, *Polyaniline–silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in solutions of sulfonic acids*, Electrochim Acta, 56 (2011) 3580–3585.

- [350] A. Kitani, J. Yano, K. Sasaki, *ECD materials for the three primary colors developed by polyanilines*, J Electroanal Chem, 209 (1986) 227–232.
- [351] X. Wang, X. Wang, Y. Wu, L. Bao, H. Wang, *Interfacial synthesis of polyaniline nanostructures induced by 5-Sulfosalicylic acid*, Mater Lett, 64 (2010) 1865–1867.
- [352] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, *Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids*, Mater Chem Phys, 90 (2005) 367–372.
- [353] B.J. Kim, S.G. Oh, M.G. Han, S.S. Im, *Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions*, Synth Met, 122 (2001) 297–304.
- [354] M.G. Han, S.K. Cho, S.G. Oh, S.S. Im, *Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution*, Synth Met, 126 (2002) 53–60.
- [355] J.M. Kinyanjui, D.W. Hatchett, *Chemical synthesis of a polyaniline/gold composite using tetrachloroaurate*, Chem Mater, 16 (2004) 3390–3398.
- [356] G. Venugopal, X. Quan, G.E. Johnson, F.M. Houlihan, E. Chin, O. Nalamasu, *Photoinduced doping and photolithography of methyl-substituted polyaniline*, Chem Mater, 7 (1995) 271–276.
- [357] Y. Yang, Y. Ding, G. Chen, C. Li, *Synthesis of conducting polyaniline using novel anionic Gemini surfactant as micellar stabilizer*, Eur Polym J, 43 (2007) 3337–3343.
- [358] Y.G. Han, T. Kusunose, T. Sekino, *One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles*, Synth Met, 159 (2009) 123–131.
- [359] H. Zhang, X. Yu, P.V. Braun, *Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes*, Nat Nanotechnol, 6 (2011) 277–281.
- [360] J.P. Pouget, M.E. Józefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *X-ray structure of polyaniline*, Macromolecules, 24 (1991) 779–789.
- [361] L. Zhang, M. Wan, *Self-assembly of polyaniline—from nanotubes to hollow microspheres*, Adv Funct Mater, 13 (2003) 815–820.
- [362] S.J.T. Rezaei, Y. Bide, M.R. Nabid, *A new approach for the synthesis of polyaniline microstructures with a unique tetragonal star-like morphology*, Synth Met, 161 (2011) 1414–1419.

- [363] Q. Yu, M. Shi, Y. Cheng, M. Wang, H.Z. Chen, *Fe₃O₄@Au/polyaniline multifunctional nanocomposites: their preparation and optical, electrical and magnetic properties*, *Nanotechnology*, 19 (2008) 265702 (6pp).
- [364] D.W. Hatchett, M. Josowicz, J. Janata, *Acid doping of polyaniline: spectroscopic and electrochemical studies*, *J Phys Chem B*, 103 (1999) 10992–10988.
- [365] A. Janošević, G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, P. Holler, M. Trchová, J. Stejskal, *Synthesis and characterization of conducting polyaniline 5-sulfosalicylate nanotubes*, *Nanotechnology*, 19 (2008) 135606 (8pp).
- [366] M.M.R. Khan, Y.K. Wee, W.A.K. Mahmood, *Effects of CuO on the morphology and conducting properties of PANI nanofibers*, *Synth Met*, 162 (2012) 1065–1072.
- [367] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states*, *Prog Polym Sci*, 23 (1998) 277–324.
- [368] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. Wiley, New York, 2001, pp. 65–84, 107–109, 157–165, 249–261.
- [369] B.M. Prabhu, S.F. Ali, R.C. Murdock, S.M. Hussain, M. Srivatsan, *Copper nanoparticles exert size and concentration dependent toxicity on somatosensory neurons of rat*, *Nanotoxicology*, 4 (2010) 150–160.
- [370] L. Song, M. Connolly, M.L. Fernández-Cruz, M.G. Vijver, M. Fernández, E. Conde, G.R. de Snoo, W.J.G.M. Peijnenburg, J.M. Navas, *Species-specific toxicity of copper nanoparticles among mammalian and piscine cell lines*, *Nanotoxicology*, 8 (2014) 383–393.
- [371] P. Boomi, H.G. Prabu, P. Manisankar, S. Ravikumarb, *Study on antibacterial activity of chemically synthesized PANI–Ag–Au nanocomposite*, *Appl Surf Sci*, 300 (2014) 66–72.
- [372] C. Manzl, J. Enrich, H. Ebner, R. Dallinger, G. Krumschnabel, *Copper-induced formation of reactive oxygen species causes cell death and disruption of calcium homeostasis in trout hepatocytes*, *Toxicology*, 196 (2004) 57–64.
- [373] A. Milewski, R. Andruszkiewicz, L. Kasprzak, J. Mazerski, F. Mignini, E. Borowski, *Mechanism of action of anticandidal dipeptides containing inhibitors of glucosamine-6-phosphate synthase*, *Antimic Agent Chem*, 35 (1991) 36–43.

- [374] C.S. Wu, *Aliphatic–aromatic polyester–polyaniline composites: preparation, characterization, antibacterial activity and conducting properties*, Polym Int, 61(2012) 1556–1563.
- [375] Z. Zhang, A. Berg, H. Levanon, R.W. Fessenden, D. Meisel, *On the interactions of free radicals with gold nanoparticles*, J Am Chem Soc, 125 (2003) 7959–7963.
- [376] D. Kumar, B.J. Meenan, I. Mutreja, R. D'sa, D. Dixon, *Controlling the size and size distribution of gold nanoparticles: a design of experiment study*, International Journal Of Nanoscience, 11 (2012) 1250023.
- [377] S. He, Z. Guo, Y. Zhang, S. Zhang, J. Wang, N. Gu, *Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria Rhodospseudomonas capsulata*, Mater Lett, 61 (2007) 3984–3987.
- [378] H.S. Xia, Q. Wang, *Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites*, Chem Mater, 14 (2002) 2158–2165.
- [379] A. Kellenberger, E. Dmitreva, L. Dunsch, *Structure dependence of charged states in “linear” polyaniline as studied by in situ atr–ftir spectroelectrochemistry*, J Phys Chem B, 116 (2012) 4377–4385.
- [380] P.H. Colomban, A. Gruger, A. Novak, A. Régis, *Infrared and Raman study of polyaniline Part I. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts*, J Mol Struct, 317 (1994) 261–271.
- [381] G. Ćirić–Marjanović, G.V. Blinova, M. Trchová, J. Stejskal, *Chemical oxidative polymerization of safranines*, J Phys Chem B, 111 (2007) 2188–2199.
- [382] R.J. Tseng, C.O. Baker, B. Shedd, J. Huanga, R.B. Kaner, J. Ouyang, Y. Yang, *Charge transfer effect in the polyaniline–gold nanoparticle memory system*, Appl Phys Lett, 90 (2007) 053101.
- [383] G.M. Nascimento, V.R.L. Constantino, R. Landers, M.L.A. Temperini, *Aniline polymerization into montmorillonite clay: a spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer*, Macromolecules, 37 (2004) 9373–9385.
- [384] S. Lefrant, I. Baltog, M. Lamy de la Chapelle, M. Baibarac, G. Louarn, C. Jour–net, P. Bernier, *Structural properties of some conducting polymers and carbon nanotubes investigated by SERS spectroscopy*, Synth Met, 100 (1999) 13–27.

- [385] C. Basavaraja, Won Jung Kim, P. X. Thinh, Do Sung Huh, *Charge transport properties of polyaniline–gold/graphite oxide composite films*, Bull Korean Chem Soc, 33 (2012) 449–452.
- [386] Z. Peng, L. Guo, Z. Zhang, B. Tesche, T. Wilke, D. Ogermann, S. Hu, K. Kleinermanns, *Micelle–assisted one–pot synthesis of water–soluble polyaniline–gold composite particles*, Langmuir, 22 (2006) 10915–10918.
- [387] X. Zhang, W. Song, *Potential controlled electrochemical assembly of chiral polyaniline with enhanced stereochemical selectivity*, Polymer, 48 (2007) 5473–5479.
- [388] W. Li, H.L. Wang, *Oligomer–assisted synthesis of chiral polyaniline nanofibers*, J Am Chem Soc, 126 (2004) 2278–2279.
- [389] Y. Tan, Y. Li, D. Zhu, *Preparation of silver nanocrystals in the presence of aniline*, J Colloid Interf Sci, 258 (2003) 244–251.
- [390] Y. Gao, C.A. Chen, H.M. Gau, J.A. Bailey, E. Akhadov, D. Williams, H.L. Wang, *Facile synthesis of polyaniline–supported pd nanoparticles and their catalytic properties toward selective hydrogenation of alkynes and cinnamaldehyde*, Chem Mater, 20 (2008) 2839–2844.
- [391] Z.F. Ding, D.L. Yang, R.P. Currier, S.J. Obrey, Y.S. Zhao, *Polyaniline morphology and detectable intermediate aggregates*, Macromol Chem Phys, 211 (2010) 627–634.
- [392] I.Y. Sapurina, J. Stejskal, *The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products*, Russ Chem Rev, 79 (2010) 1123–1143.
- [393] W.R. Heinson, C.M. Sorensen, A. Chakrabarti, *A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates*, J Colloid Interf Sci, 375 (2010) 65–69.
- [394] L.Y. Ou Yang, C.Z. Chang, S.H. Liu, C.G. Wu, S.L. Yau, *Direct visualization of an aniline admolecule and its electropolymerization on Au(111) with in situ scanning tunneling microscope*, J Am Chem Soc, 129 (2007) 8076–8077.
- [395] Y.H. Lee, C.Z. Chang, S.L. Yau, L.J. Fan, Y.W. Yang, L.Y. Ou Yang, K. Itaya, *Conformations of polyaniline molecules adsorbed on Au(111) probed by in situ STM and ex situ XPS and NEXAFS*, J Am Chem Soc, 131 (2009) 6468–6474.

- [396] G. Inzelt, Z. Puskas, *Adsorption and precipitation during the redox transformations of phenazine*, *Electrochim Acta*, 49 (2004) 1969–1980.
- [397] I.Y. Sapurina, J. Stejskal, *Oxidation of aniline with strong and weak oxidants*, *Russ J Gen Chem*, 82 (2012) 256–275.
- [398] M.A. Shishov, V.A. Moshnikov, I.Y. Sapurina, *Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure*, *Chem Pap*, 67 (2013) 909–918.
- [399] Y. Süahin, K. Pekmez, A. Yildiz, *Electropolymerization and in situ sulfonation of aniline in water–acetonitrile mixture containing FSO₃H*, *Synth Met*, 131 (2002) 7–14.
- [400] M. Radoičić, Z. Šaponjić, G. Ćirić–Marjanović, Z. Konstantinović, M. Mitrić, J. Nedeljković, *Ferromagnetic polyaniline/TiO₂ nanocomposites*, *Polym Composite*, 33 (2012) 1482–1493.
- [401] R.M. Mutiso, K.I. Winey, *Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers*, *Prog Polym Sci*, 40 (2015) 63–84.
- [402] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York, (2001) p. 339.
- [403] M. Vujković, N.M. Gavrilov, I.A. Pašti, J.B. Krstić, J. Travas–Sejdic, G. Ćirić–Marjanović, S.V. Mentus, *Superior capacitive and electrocatalytic properties of carbonized nanostructured polyaniline upon a low-temperature hydrothermal treatment*, *Carbon*, 64 (2013) 472–486.
- [404] N. Gavrilov, I. Pašti, M. Mitrić, J. Travas–Sejdić, G. Ćirić–Marjanović, S.V. Mentus, *Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on polyaniline-derived nitrogendoped carbon nanoparticle surfaces in alkaline media*, *J Power Sources*, 220 (2012) 306–316.
- [405] Y. Liang, H. Wang, P. Diao, W. Chang, G. Hong, Y. Li, M. Gong, L. Xie, J. Zhou, J. Wang, T.Z. Regier, F. Wei, H. Dai, *Oxygen reduction electrocatalyst based on strongly coupled cobalt oxide nanocrystals and carbon nanotubes*, *J Am Chem Soc*, 134 (2012) 15849–15857.
- [406] S. Lee, J.Y. Cheon, W.J. Lee, S.O. Kim, S.H. Joo, S. Park, *Production of novel FeOOH/reduced graphene oxide hybrids and their performance as oxygen reduction reaction catalysts*, *Carbon*, 80 (2014) 127–134.

Prilog A

Bibliografija Une Bogdanović

M21 – Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. V.V. Vodnik, Z. Šaponjić, J.V. Džunuzović, U. Bogdanović, M. Mitrić, J. Nedeljković, *Anisotropic silver nanoparticles as filler for the formation of hybrid nanocomposites*, Materials Research Bulletin, **48** (2013) 52–57.
2. U. Bogdanović, V. Lazić, V. Vodnik, M. Budimir, Z. Marković, S. Dimitrijević, *Copper nanoparticles with high antimicrobial activity*, Materials Letters, **128** (2014) 75–78.
3. 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.
4. 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** (2015) 1955–1966.
5. 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.

M23 – Rad u međunarodnom časopisu

1. I. Vukoje, D. Božanić, J. Džunuzović, U. Bogdanović, V. Vodnik, *Surface plasmon resonance of Ag organosols: Experimental and theoretical investigations*, Hemijska industrija, **66** (6) (2012) 805–812.

M33 –Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini

1. U. Bogdanović, V. Lazić, V. Vodnik, M. Budimir, Z. Marković, S. Dimitrijević, and J. V. Džunuzović, *Antibacterial activity of copper nanoparticles*, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, September 22–26, 2014, p. 526–529.

M34 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. I. Vukoje, V. Vodnik, E. Džunuzović, U. Bogdanović, J. Nedeljković, Optical properties of nanocomposite films based on Ag/PMMA system, 13 Annual Conference “YUCOMAT 2011“, Herceg Novi, Montenegro, September 5 – 9, 2011, Book of Abstracts, p. 147.

2. I. Vukoje, D. Božanić, J. Džunuzović, U. Bogdanović, V. Vodnik, Surface plasmon resonance of Ag organosols: Experimental and theoretical investigations, Tenth Young Researches Conference, Materials Sciences and Engineering, Belgrade, Serbia December 21–23, 2011, Book of Abstracts (ISBN 978–86–80321–27–1) p. 30.

3. U. Bogdanović, V. Vodnik, I. Vukoje, J. Džunuzović, J. Nedeljković, Synthesis and optical behavior of copper nanoparticles in different media, “ICOM 2012”, Belgrade, Serbia, September 3 – 6, 2012, Book of Abstracts, p. 97.

4. U. Bogdanović, V. Vodnik, I. Vukoje, J. Džunuzović, J. Nedeljković, Optical and structural characterization of polyaniline–gold nanocomposite, “ICOM 2012”, Belgrade, Serbia, September 3 – 6, 2012, Book of Abstracts, p. 98.

5. I. Vukoje, V. Vodnik, U. Bogdanović, J. Džunuzović, J. Nedeljković, Two–phase boundary synthesis and optical properties of silver/polyaniline nanocomposites, “ICOM 2012”, Belgrade, Serbia, September 3 – 6, 2012, Book of Abstracts, p. 125.

6. I. Vukoje, V. Vodnik, J. Džunuzović, E. Džunuzović, M. Marinović–Cincović, U. Bogdanović, J. Nedeljković, The effect of silver nanofillers on the thermal properties of

polystyrene, "ICOSECS 8", Belgrade, Serbia, June 27 – 29 2013, Book of Abstracts, Book of Abstracts, p. 138.

7. U. Bogdanović, V. Vodnik, I. Vukoje, J. Džunuzović, M. Stoiljković, J. Nedeljković, A simple two-phase route to polyaniline/gold nanocomposites, "ICOSECS 8", Belgrade, Serbia, June 27 – 29 2013, Book of Abstracts, p. 148.

8. I. Vukoje, V. Vodnik, J. Džunuzović, E. Džunuzović, U. Bogdanović, J. Nedeljković, Optical and structural characterization of silver/polystyrene nanocomposites by *in-situ* bulk radical polymerization, "ICOSECS 8", Belgrade, Serbia, June 27 – 29 2013, Book of Abstracts, p. 158.

9. V. Vodnik, U. Bogdanović, M. Mitrić, S. Dimitrijević, S. Škapin, V. Žunić, M. Budimir, Z. Marković, M. Stoiljković, The novel promising nanomaterials with high antimicrobial efficacy: Copper-polyaniline nanocomposite, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges, Spain, 9 – 13 March, 2015, Poster Abstracts Book 101–200, on line (Abstract P1.172).

https://elsevier.conference-services.net/secureProgramme.asp?conferenceID=3774&uID=697185&action=secure_prog_home

10. U. Bogdanović, V. Vodnik, S.P. Ahrenkiel, M. Stoiljković, G. Ćirić-Marjanović, J.M. Nedeljković, Interfacial synthesis and characterization of gold/polyaniline nanocomposites, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges, Spain, 9 – 13 March, 2015, Poster Abstracts Book 401–500, on line (Abstract P2.131).

https://elsevier.conference-services.net/secureProgramme.asp?conferenceID=3774&uID=697185&action=secure_prog_home

Radovi i saopštenja proistekli iz teze

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** (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.

M33 –Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini

1. U. Bogdanović, V. Lazić, V. Vodnik, M. Budimir, Z. Marković, S.Dimitrijević, and J. V. Džunuzović, *Antibacterial activity of copper nanoparticles*, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, September 22–26, 2014, p. 526–529.

M34 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. U. Bogdanović, V. Vodnik, I. Vukoje, J. Džunuzović, J. Nedeljković, *Synthesis and optical behavior of copper nanoparticles in different media*, “ICOM 2012”, Belgrade, Serbia, September 3 – 6, 2012, Book of Abstracts, p. 97.

2. U. Bogdanović, V. Vodnik, I. Vukoje, J. Džunuzović, J. Nedeljković, Optical and structural characterization of polyaniline–gold nanocomposite, “ICOM 2012”, Belgrade, Serbia, September 3 – 6, 2012, Book of Abstracts, p. 98.

3. U. Bogdanović, V. Vodnik, I. Vukoje, J. Džunuzović, M. Stoilković, J. Nedeljković, A simple two–phase route to polyaniline/gold nanocomposites, “ICOSECS 8”, Belgrade, Serbia, June 27 – 29 2013, Book of Abstracts, p. 148.

4. V. Vodnik, U. Bogdanović, M. Mitrić, S. Dimitrijević, S. Škapin, V. Žunić, M. Budimir, Z. Marković, M. Stoilković, The novel promising nanomaterials with high antimicrobial efficacy: Copper–polyaniline nanocomposite, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges, Spain, 9 – 13 March, 2015, Poster Abstracts Book 101–200, on line (Abstract P1.172).

https://elsevier.conference-services.net/secureProgramme.asp?conferenceID=3774&uID=697185&action=secure_prog_home

5. U. Bogdanović, V. Vodnik, S.P. Ahrenkiel, M. Stoilković, G. Ćirić–Marjanović, J.M. Nedeljković, Interfacial synthesis and characterization of gold/polyaniline nanocomposites, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges, Spain, 9 – 13 March, 2015, Poster Abstracts Book 401–500, on line (Abstract P2.131).

https://elsevier.conference-services.net/secureProgramme.asp?conferenceID=3774&uID=697185&action=secure_prog_home

Stručna biografija

Una Bogdanović, rođena 17.04.1984. godine u Doboju (BiH), osnovno i srednje obrazovanje je završila u Beogradu (Republika Srbija).

Školske 2002/03 je upisala osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 2.11.2007. godine sa srednjom ocenom 8,20 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom ispitu sa temom Ispitivanje termijskih osobina i procesa degradacije kompleksa Co(II) sa N – benziloksikarbonil aminokiselinama, čime stiče visoku stručnu spremu i stručni naziv diplomirani fizikohemičar.

Naredne školske godine upisuje master studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu koje završava 30. septembra 2008. godine sa prosečnom ocenom 9,40, čime stiče akademski naziv diplomirani fizikohemičar – master. Tema završnog ispita je Dealuminacija i realuminacija zeolita.

Školske 2008/09 upisuje specijalističke akademske studije drugog stepena na studijskom programu Specijalističke akademske studije kriminalistike na Kriminalističko – policijskoj akademiji u Beogradu, smer Kriminalističko – forenzičke identifikacije. Specijalizirala je 5.11.2010. godine sa prosečnom ocenom 9,80, na temu Forenzičko ispitivanje tragova droga u uzorcima urina i kose, i stekla stručni naziv specijalista kriminalista.

Oktobra 2010. godine je upisala prvu godinu doktorskih studija na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Od jula 2010. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Laboratorija za radijacionu hemiju i fiziku “Gama“. Učestvuje na projektima „Uticaj veličine, oblika i strukture nanočestica na njihova svojstva i svojstva nanokompozita” (br. projekta ON 172056) i „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije” (br. projekta III 45020).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Уна Богдановић

број индекса 2010/0307

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, карактеризација и примена наночестица бакра и злата и њихових

композита са полианилином

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Уна Богдановић

Број индекса 2010/0307

Студијски програм Физичка хемија материјала

Наслов рада Синтеза, карактеризација и примена наночестица бакра и
злата и њихових композита са полианилином

Ментор проф . др Гордана Ћирић -Марјановић и др Весна Водник

Потписани/а Уна Богдановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза, карактеризација и примена наночестица бакра и злата и њихових композита са полианилином

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.