

**FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU
UNIVERZITET U BEOGRADU**

Marija B. Radoičić

**Nanokompoziti na bazi
polianilina i titan (IV)-oksida: sinteza,
karakterizacija i primena u fotokatalizi**

Doktorska disertacija

Beograd, 2013.

**FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY
UNIVERSITY OF BELGRADE**

Marija B. Radoičić

**Nanocomposites based on
polyaniline and titan (IV) oxide:
synthesis, characterization and
application in photocatalysis**

PhD thesis

Belgrade, 2013.

Mentori:

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

dr Zoran Šaponjić
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča",
Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

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

dr Zoran Šaponjić
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča",
Univerziteta u Beogradu

dr Ivanka Holclajtner-Antunović
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____

Nanokompoziti na bazi polianilina i titan (IV)-oksida: sinteza, karakterizacija i primena u fotokatalizi

Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije podrazumeva sintezu nanokompozita na bazi polianilina (PANI) i nanočestica titan (IV)-oksida (TiO_2) različitih oblika novom metodom, njihovu karakterizaciju većim brojem fizičko-hemijskih metoda, kao i ispitivanje mogućnosti njihove primene u fotokatalizi.

PANI/ TiO_2 nanokompoziti sintetisani su novim, ekonomičnim postupkom hemijske oksidativne polimerizacije anilina amonijum peroksidisulfatom u vodi, bez dodatka kiseline, kalupa i površinskih modifikatora, a u prisustvu nanočestica TiO_2 . Optimizacijom sinteze nanokompozita kroz variranje polaznog molskog odnosa anilina i TiO_2 pronađeni su uslovi za dobijanje PANI/ TiO_2 nanokompozita u kojima su prisutne polianilinske nanostrukture. U disertaciji je ispitan uticaj nanočestica TiO_2 na tok, brzinu i prinos reakcije polimerizacije anilina kao i na morfologiju, strukturu, provodljivost i magnetna svojstva polianilina. U cilju izučavanja potencijalne primene sintetisanih nanokompozita, ispitivana je sposobnost polianilina da senzitivira i pospeši fotokatalitičke procese na površini nanočestica TiO_2 .

Rad se tematski može podeliti u tri celine i to:

1. Sinteza i karakterizacija nanokompozita na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO_2 ;
2. Sinteza i karakterizacija nanokompozita na bazi polianilina i nanotuba TiO_2 ;
3. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti nanokompozita na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO_2 .

Prvi deo teze odnosi se na ispitivanje svojstava nanokompozita sintetisanih hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina, uz pomoć amonijum peroksidisulfata, u prisustvu koloidnih nanočestica TiO_2 ($d = 4, 5 \text{ nm}$), bez dodatka

kiseline. Početni molski odnos anilin/TiO₂ kretao se u opsegu od 80:1 do 1:1. Kao referentni materijal sintetisan je čist polianilin istom metodom bez dodatka TiO₂. Koloidne nanočestice TiO₂ sintetisane su metodom kisele hidrolize. Tok polimerizacije anilina u prisustvu nanočestica TiO₂ praćen je merenjem promene temperature reakcione smeše i pH u zavisnosti od vremena. Utvrđeno je da prisustvo nanočestica TiO₂ za posledicu ima ubrzavanje procesa polimerizacije. Morfologija sintetisanih nanokompozita ispitivana je metodama skenirajuće i transmisione elektronske mikroskopije koje su potvrdile prisustvo nanostrukturnih polianilinskih formi. Količina dodatih nanočestica TiO₂ u značajnoj meri utiče na morfologiju sintetisanih nanokompozita. Molekulska struktura nanokompozita ispitivana je ramanskom, FTIR i UV-Vis spektroskopijom. Ovim metodama potvrđeno je prisustvo forme provodne emeraldinske soli polianilina, kao i prisustvo fenazinskih segmenata koji imaju značajnu ulogu u formiranju polianilinskih nanostrukturnih. Sa druge strane, ramanskom spektroskopijom potvrđeno je prisustvo anatas kristalne forme nanočestica TiO₂ u svim nanokompozitima. Kristalna struktura nanočestica TiO₂ i PANI/TiO₂ nanokompozita, kao i uticaj količine TiO₂ na uređenje polianilinskih lanaca ispitivani su rendgenostrukturalnom analizom. Električna provodljivost sintetisanih nanokompozita odgovara opsegu provodljivosti poluprovodnika, menja se sa polaznim molskim odnosom anilin/TiO₂, i kod nekih kompozita dostiže veće vrednosti od provodljivosti čistog polianilina. Ispitivanja magnetnih svojstava ukazuju da u svim sintetisanim uzorcima postoji feromagnetno uređenje. Na osnovu vrednosti saturacione magnetizacije dobijene iz magnetnih merenja na sobnoj temperaturi, utvrđeno je da ukupan broj magnetnih momenata u PANI/TiO₂ nanokompozitima opada sa porastom količine nanočestica TiO₂.

Nanokompoziti ispitivani u okviru druge tematske celine takođe su sintetisani hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina, uz pomoć amonijum peroksidisulfata, ali u prisustvu nanotuba TiO₂, bez dodatka kiseline. Početni molski odnos anilin/TiO₂ kretao se u opsegu od 80:1 do 2:1. Nanotube TiO₂ sintetisane su hidrotermalnom metodom u baznoj sredini. Praćenjem toka polimerizacije anilina u prisustvu nanotuba TiO₂, merenjem temperature i pH

reakcionog sistema, utvrđeno je da se sa povećanjem količine nanotuba TiO_2 polimerizacija značajno ubrzava. Prisustvo emeraldinske soli polianilina, kao i prisustvo fenazinskih formi potvrđeno je FTIR i ramanskom spektroskopijom. Ramanskom spektroskopijom utvrđeno je i prisustvo anatas kristalne forme nanotuba TiO_2 . Uticaj količine nanotuba TiO_2 na kristalnu strukturu polianilina i uređenje polimernih lanaca u nanokompozitima ispitivani su rendgenostrukturnom analizom. Dobijeni rezultati ukazuju da sveukupna kristaliničnost polimernog dela nanokompozita opada sa povećanjem količine nanotuba TiO_2 , u poređenju sa čistim polianilinom. Električna provodljivost sintetisanih nanokompozita odgovara opsegu provodljivosti poluprovodnika, zavisi od polaznog molskog odnosa anilin/ TiO_2 , i kod većine kompozita dostiže vrednosti koje su veće od provodljivosti čistog polianilina. Magnetnim merenjima vršenim na SQUID magnetometru utvrđeno je da se feromagnetno uređenje polianilina u nanokompozitima značajno narušava sa dodatkom i najmanje količine nanotuba.

Fotokatalitički aktivni nanokompoziti deo su treće tematske celine ove doktorske disertacije. Sinteza ovih nanokompozitnih sistema vršena je takođe hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina uz pomoć amonijum peroksidisulfata u vodi, u prisustvu koloidnih nanočestica TiO_2 ($d = 4, 5 \text{ nm}$), bez dodatka kiseline. Korišćeni su početni molski odnos anilin/ TiO_2 u opsegu od 1:50 do 1:150. Za referentni uzorak uzeta je koloidna disperzija nanočestica TiO_2 . Menjanjem početnog molskog odnosa anilina i TiO_2 omogućeno je dobijanje različitih struktura polianilinskog sloja na površini TiO_2 nanočestica. Morfološka svojstva nanokompozita ispitivana su transmissionom elektronskom mikroskopijom i potvrđeno je prisustvo polianilinskog monosloja na površini nanočestica TiO_2 . Prisustvo emeraldinske soli i emeraldinske bazne forme linearnih polianilinskih lanaca, kao i prisustvo fenazinskih jedinica, razgranatih polianilinskih lanaca i oligomernih struktura u PANI/ TiO_2 nanokompozitima potvrđeno je ramanskom spektroskopijom. Rendgenostrukturnom analizom i ramanskom spektroskopijom potvrđeno je prisustvo anatas kristalne forme nanočestica TiO_2 u svim nanokompozitima. Fotokatalitička aktivnost sintetisanih nanokompozita ispitivana je na osnovu degradacije organskih boja Rodamina B i

Metilenskog plavog i dobijeni rezultati upoređivani su sa fotokatalitičkom aktivnošću koloidne disperzije nanočestica TiO₂. Uočeno je značajno povećanje fotokatalitičke efikasnosti pri degradaciji boja u prisustvu nanokompozitnih uzoraka. Takođe je razmatran i uticaj strukture površine fotokatalizatora, strukture boja i mehanizam apsorpcije svetlosti na dobijene rezultate.

Ključne reči: polianilin, TiO₂, nanokompoziti, nanostrukture, feromagnetizam, fotokataliza

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala; Fizička hemija makromolekula

UDK broj: 544.25:[544.163+544.526.5](043.3)

Nanocomposites based on polyaniline and titan (IV) oxide: synthesis, characterization and application in photocatalysis

Summary

The subject of this PhD thesis is the synthesis of nanocomposites based on polyaniline (PANI) and titanium (IV) oxide (TiO₂) by a novel method, without added acids, templates and surfactants, their characterization by various physicochemical methods, as well as an investigation of their potential application in the field of photocatalysis.

PANI/TiO₂ nanocomposites were synthesized by a novel, economical method of oxidative polymerization of aniline with ammonium peroxydisulfate in water, without added acid, in the presence of shaped TiO₂ nanoparticles. The optimization of polymerization process was done by varying initial mole ratio of aniline/TiO₂. The aim was to find optimal conditions for the synthesis of PANI/TiO₂ nanocomposites containing polyaniline nanostructures. Influence of TiO₂ nanoparticles on the course, rate and yield of polymerization process of aniline, as well as their influence on the morphology, structure, electrical conductivity and magnetic properties of polyaniline is examined. Moreover, potential application of PANI/TiO₂ nanocomposites in photocatalysis and ability of polyaniline to sensitize TiO₂ nanoparticles are investigated.

Topic of this work can be divided into three main units:

1. Synthesis and characterization of nanocomposites based on polyaniline and colloidal TiO₂ nanoparticles;
2. Synthesis and characterization of nanocomposites based on polyaniline and TiO₂ nanotubes;
3. The study of photocatalytic activity of nanocomposites based on polyaniline and colloidal TiO₂ nanoparticles.

The first part of the thesis refers to the investigation of properties of nanocomposites synthesized by the chemical oxidative polymerization of aniline with ammonium peroxydisulfate, in the presence of colloidal TiO₂ nanoparticles (d=4, 5 nm), without added acid. As a reference sample, pure polyaniline was

prepared using the same procedure without TiO₂ nanoparticles. The initial mole ratio aniline/TiO₂ was in the range from 80:1 to 1:1. Colloidal TiO₂ nanoparticles are synthesized by the acid hydrolysis method. The course of polymerization was followed by monitoring the change of reaction temperature and pH during the reaction. It was detected that increasing of the amount of TiO₂ nanoparticles leads to increasing of polymerization rate in all syntheses of nanocomposite samples. The morphology of synthesized composites was studied by scanning and transmission electron microscopies and the presence of polyaniline nanostructures was confirmed. It was observed that the amount of TiO₂ nanoparticles have a strong influence on the morphology of nanocomposite samples. Molecular structures of composites were studied by Raman, FTIR and UV-Vis spectroscopies. The presence of emeraldine salt form, as well as phenazine-like units which are important for the formation of polyaniline nanostructures was confirmed by these methods. On the other hand, the presence of TiO₂ nanoparticles with anatase crystal structure was confirmed by Raman spectroscopy. Crystalline structure of TiO₂ nanoparticles and PANI/TiO₂ nanocomposites, as well as the influence of TiO₂ content on ordering of polyaniline chains was studied by X-ray diffraction analysis. The electrical conductivity of nanocomposites was in the semiconducting range, it depended on the aniline/TiO₂ mole ratio and for several composites achieves higher values than that of pure PANI. Magnetic properties of pure PANI and PANI/TiO₂ nanocomposites were studied by SQUID magnetometer, and ferromagnetic ordering in all synthesized samples was confirmed. According to the saturation magnetization values obtained by measurements at room temperature, the total number of magnetic moments in PANI/TiO₂ nanocomposites decreases with increasing amount of TiO₂ nanoparticles.

The second part of this thesis was devoted to the examination of nanocomposites synthesized by the chemical oxidative polymerization of aniline with ammonium peroxydisulfate, in the presence of TiO₂ nanotubes, without added acid. The applied initial aniline/TiO₂ mole ratios were in the range from 80:1 to 2:1. TiO₂ nanotubes were synthesized by the hydrothermal method in an alkali solution. The course of polymerization was followed by the recording the temperature and pH changes during the reaction and the results showed that the

polymerization rate significantly increases with increasing of TiO₂ nanotubes amount. The presence of emeraldine salt form, as well as the presence of phenazine-like units was confirmed by FTIR and Raman spectroscopies. The presence of TiO₂ nanotubes in anatase crystal form was confirmed by Raman spectroscopy. The influence of TiO₂ nanoparticle content on the crystalline structure of polyaniline and ordering of polymer chains in the composites was studied by X-ray diffraction analysis. Obtained results show that the overall crystallinity of polymeric part of the nanocomposites decreases with increasing the content of TiO₂ nanotubes. The electrical conductivity of nanocomposite samples was in the semiconducting range, it depends on used aniline/TiO₂ mole ratio, and is improved in comparison with that of pure polyaniline for majority of synthesized samples. The results of magnetic properties measurements showed that even the smallest amount of TiO₂ nanotubes in nanocomposites caused weakening of the ferromagnetic response.

The investigation of photocatalytic active PANI/TiO₂ nanocomposites constitutes the third part of this PhD thesis. The synthesis of these nanocomposites was carried out by the chemical oxidative polymerization of aniline with ammonium peroxydisulfate in water, in the presence of colloidal TiO₂ nanoparticles, without added acid. The used aniline/TiO₂ mole ratios were in the range from 1:50 to 1:150. Colloidal TiO₂ nanoparticles were synthesized by an acid hydrolysis method. As a reference sample, bear colloidal TiO₂ nanoparticles were used. Different polyaniline structures on the surfaces of TiO₂ nanoparticles were obtained by varying initial aniline/TiO₂ mole ratio. The morphology of the synthesized nanocomposites was studied using transmission electron microscopy and the presence of polyaniline monolayer on TiO₂ nanoparticle surface was confirmed. The presence of emeraldine salt and the emeraldine base forms of polyaniline chains as well as the presence of phenazine units, branched PANI chains, oligomeric structures and short PANI chains in PANI/TiO₂ nanocomposites was confirmed by Raman spectroscopy. The anatase crystal structure of TiO₂ nanoparticles in all the nanocomposites was confirmed by X-ray powder diffraction measurements and by Raman spectroscopy. The photocatalytic activities of synthesized nanocomposites were evaluated using the photocatalytic

degradation of dyes Rhodamine B and Methylene blue as model compounds and compared with the activity of bare colloidal TiO₂ nanoparticles. Enhanced degradation efficiencies in the case of all used PANI/TiO₂ nanocomposites were observed, in comparison with the reference pure TiO₂. Furthermore, the influence of the photocatalyst surface structure, the structure of used dyes and the mechanism of light absorption was studied.

Keywords: polyaniline, TiO₂, nanocomposites, nanostructures, ferromagnetism, photocatalysis

Scientific field: Physical Chemistry

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

UDC number: 544.25:[544.163+544.526.5](043.3)

Sadržaj

UVOD	1
1. TEORIJSKI UVOD	2
1.1. Poluprovodnici.....	2
1.1.1. Sopstveni poluprovodnici	6
1.1.2. Primesni poluprovodnici	7
1.1.3. Površinska stanja	9
1.1.4. Optička svojstva poluprovodnika	10
1.1.5. Direktni i indirektni poluprovodnici	11
1.1.6. Poluprovodnički nanomaterijali.....	12
1.2. Titan (IV)-oksid	15
1.2.1. Metode za sintezu TiO ₂	20
1.2.2. Sinteza koloidnih nanočestica TiO ₂ metodom kisele hidrolize	20
1.2.3. Sinteza nanotuba TiO ₂ hidrotermalnom metodom.....	25
1.3. Polianilin.....	28
1.3.1. Oksido-redukcione i kiselobazne forme polianilina.....	29
1.3.2. Dopiranje polianilina	31
1.3.3. Magnetna svojstva polianilina.....	34
1.3.4. Kristalografska struktura polianilina	39
1.3.5. Sinteza polianilina.....	42
1.3.6. Mehanizam hemijske oksidativne polimerizacije anilina bez prisustva kiseline	43
1.3.7. Svojstva polianilina sintetisanog hemijskom oksidativnom	47
polimerizacijom bez prisustva kiseline	47
1.4. Nanokompoziti na bazi polianilina i nanočestica TiO ₂	49
2. EKSPERIMENTALNI DEO	52
2.1. Materijal.....	52
2.2. Sinteza nanočestica TiO ₂	53
2.3. Sinteza nanotuba TiO ₂	53
2.4. Sinteza nanokompozita na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO ₂	54
2.5. Sinteza nanokompozita na bazi polianilina i TiO ₂ -NT	54
2.6. Sinteza fotokatalitički aktivnih nanokompozita na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO ₂	55
2.7. Uređaji i metode	55

3. REZULTATI I DISKUSIJA.....	58
3.1. Nanokompoziti na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO ₂	58
3.1.2. Morfologija	62
3.1.3. Elementarna i ICP analiza.....	65
3.1.4. TGA analiza	67
3.1.5. Provodljivost.....	69
3.1.6. Struktura.....	70
3.1.7. Optička svojstva.....	79
3.1.8. Magnetizam	82
3.2. Nanokompoziti na bazi polianilina i TiO ₂ -NT.....	86
3.2.1. Tok polimerizacije	86
3.2.2. Morfologija	89
3.2.3. Sadržaj TiO ₂ -NT u sintetisanim nanokompozitima.....	92
3.2.4. Struktura.....	93
3.2.4. Provodljivost.....	98
3.2.5. Magnetizam.....	99
3.3. Fotokatalitička aktivnost nanokompozita na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO ₂	105
3.3.1. Strukturna i optička svojstva	105
3.3.2. Fotokatalitička aktivnost PANI/TiO ₂ nanokompozita	111
4. ZAKLJUČAK	119
REFERENCE.....	123
Prilog A	134
Prilog B	135
Biografija.....	142

UVOD

Polianilin (PANI), zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima i velikom broju primena, predstavlja jedan od najvažnijih i najispitivanijih provodnih polimera. Istraživanja u oblasti sinteze i karakterizacije novih nanokompozita na bazi polianilina i nanočestica različitih metala i oksida, sa jedinstvenim fizičko-hemijskim svojstvima i primenljivošću, veoma su aktuelna. Poslednje dve decenije posebna pažnja usmerena je ka razvoju elektroprovodnih nanokompozita na bazi polianilina i titan (IV)-oksida (TiO_2), odnosno ka ispitivanju uticaja TiO_2 na strukturu i svojstva samog polianilina, kao i sposobnosti polianilina da senzitivira TiO_2 i pospeši fotokatalitičke procese koji se odvijaju na površini nanočestica. Inkapsulacija nanokristalnog TiO_2 u provodni polianilinski matriks može poboljšati kako mehanička i optička svojstva samog polianilina, tako i njegovu termičku stabilnost, električnu provodljivost i procesabilnost. Kombinacijom svojstava polianilina (dobra električna provodljivost, elektrochromizam, redoks aktivnost i dr.) i TiO_2 (UV-osetljivost, hemijska i mehanička stabilnost i dr.) otvaraju se mogućnosti za različite primene polianilin/ TiO_2 (PANI/ TiO_2) kompozitnih materijala u solarnim ćelijama, fotokatalizi, elektrochromnim uređajima, sensorima.

Istraživanja urađena u okviru ove doktorske disertacije podrazumevala su sintezu PANI/ TiO_2 nanokompozita novim metodama, bez dodatka kiseline, kalupa i površinskih modifikatora, njihovu karakterizaciju većim brojem fizičko-hemijskih metoda, kao i ispitivanje njihove potencijalne upotrebe u fotokatalizi. Ova istraživanja se mogu svrstati u oblasti Fizičke hemije materijala i Fizičke hemije makromolekula, za koju je matičan Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

1. TEORIJSKI UVOD

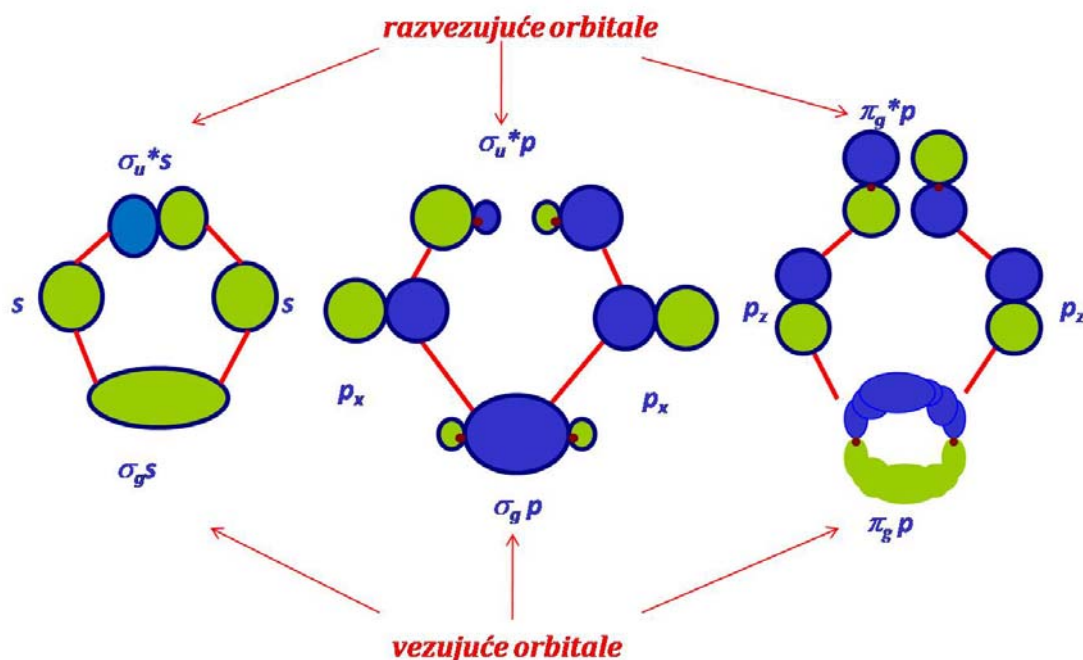
Titan (IV)-oksid, kao jedna od komponenti koje ulaze u sastav nanokompozita sintetisanih u ovoj tezi, spada u klasu poluprovodničkih materijala. Polianilin, kao druga komponenta ovih nanokompozita, jedan je od najvažnijih predstavnika klase elektroprovodnih polimera, i može pokazivati električnu provodljivost od izolatorskog, preko poluprovodnog, do nivoa provodljivosti metala, u zavisnosti od njegove strukture, nivoa i načina dopiranja. Radi lakšeg razumevanja i tumačenja dobijenih rezultata, u ovom poglavlju prikazane su najvažnije strukturne karakteristike, fizičko-hemijska svojstva i načini sinteze titan (IV)-oksida i polianilina, kao i pregled postojeće literature o sintezi i svojstvima njihovih nanokompozita.

1.1. Poluprovodnici

Pod pojmom poluprovodnika podrazumevamo čvrste kristalne supstance čija se provodljivost nalazi u granicama od 10^{-7} Sm^{-1} do 10^4 Sm^{-1} (na 20°C) i eksponencijalno raste sa porastom temperature. Poluprovodnici se prema svojim svojstvima nalaze između metala i izolatora [1].

Suštinske razlike u osobinama pomenutih klasa materijala potiču od razlika u njihovoj elektronskoj strukturi. Teorija nastanka energetske zone koja omogućava razumevanje strukture kako poluprovodnika, tako i metala i izolatora, može se najjednostavnije objasniti pomoću linearne kombinacije atomskih orbitala.

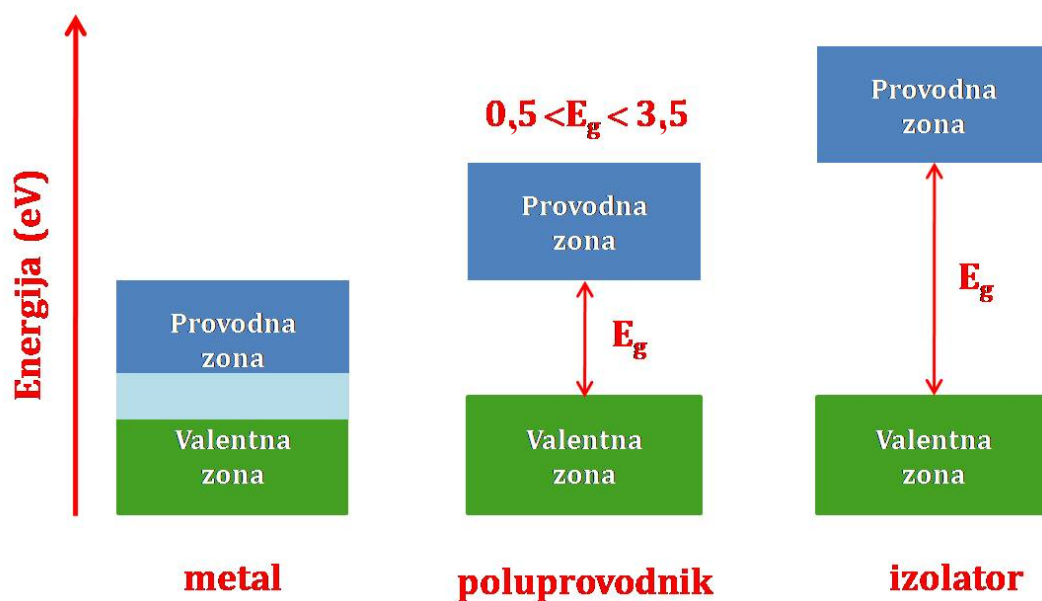
U poluprovodničkim materijalima svaki atom podleže uticajima polja svih ostalih atoma koji se nalaze u njegovom okruženju. Naime, približavanjem dva atoma dolazi do preklapanja (linearne kombinacije) njihovih atomskih orbitala uz formiranje novih vezujućih i razvezujućih molekulskih orbitala (Slika 1). Kako se prema Paulijevom principu isključenja na jednom energetskom nivou mogu naći samo dva elektrona suprotno orjentisanih spinova, novonastale molekulske orbitale bivaju degenerisane u niz bliskih podnivoa formirajući zone.



Slika 1. Linearna kombinacija atomskih orbitala.

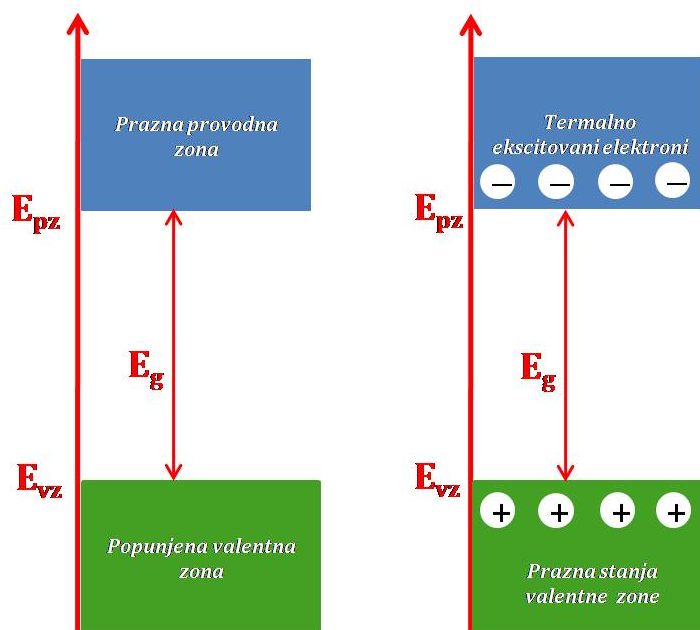
Vezujuće molekulske orbitale koje su popunjene elektronima formiraju valentnu zonu, dok sa druge strane razvezujuće, prazne molekulske orbitale formiraju provodnu zonu. Ovako formirane zone su međusobno razdvojene oblašću zabranjenih energetske nivoa tzv. energetskim procepom. Energetski procep predstavlja minimalnu energiju koju je neophodno predati poluprovodniku da bi elektron prešao iz valentne u provodnu traku [2]. Osnovno svojstvo koje poluprovodnike definiše kao posebnu klasu materijala jeste vrednost njihovog energetskog procepa, i ona se kreće u opsegu od 0,5 do 3,5 eV (Slika 2).

Položaji energetske zone i veličine energetske procepa kod metala, poluprovodnika i izolatora prikazani su na Slici 2. Moguće je uočiti da su kod metala valentna i provodna traka gotovo preklapljenе. Za ovaj prelaz elektrona je dovoljna i ona količina termalne energije koju poseduju na sobnoj temperaturi. To je osnovni razlog zašto su metali svrstani u kategoriju provodnika [1]. Sa druge strane, kod poluprovodnika i izolatora slobodni, odnosno nepopunjeni nivoi se nalaze u provodnoj zoni i od valentne zone su, kao što je već pomenuto, odvojeni energetskim procepom.



Slika 2. Položaji energetske zone i veličine energetske procepa kod metala, poluprovodnika i izolatora.

Da bi savladali energiju energetske procepa, izolatorima je neophodno predati energiju koja je veća od 3,5 eV što prelazak elektrona iz valentne u provodnu traku čini znatno otežanim i ovi materijali se s toga smatraju neprovodnim. U poluprovodničkim materijalima, na temperaturi apsolutne nule, valentna traka poluprovodnika je potpuno popunjena elektronima, dok je provodna traka potpuno prazna. Sa povećanjem temperature pojedini elektroni imaju dovoljno energije za savladavanje energetske procepa i prelazeći iz valentne u provodnu traku za sobom ostavljaju šupljine, koje predstavljaju nosioce pozitivnog naelektrisanja. Ovako nastala naelektrisanja zajedno predstavljaju par elektron-šupljina ili eksciton (Slika 3).



Slika 3. Šematski prikaz valentne i provodne zone čistog poluprovodnika: (a) na apsolutnoj nuli, (b) na sobnoj temperaturi sa termalno ekscitovanim elektronima i nastalim šupljinama.

Kretanjem kroz poluprovodnički kristal elektroni nailaze na šupljine i kao posledica sudara između ovih nosilaca suprotnog naelektrisanja dolazi do njihove rekombinacije. Razlikujemo dva osnovna tipa rekombinacije [3]:

1) Direktna rekombinacija kod koje se elektroni iz provodne zone direktno vraćaju u valentnu zonu;

2) Indirektna rekombinacija se vrši preko rekombinacionih centara, usled prisustva primesa kod dopiranih poluprovodnika, ali i usled nesavršenosti realnih kristala tj. defekata u strukturi. Tada se u okviru energetske šupljine javljaju dodatni diskretni nivoi koji mogu da učestvuju u procesima rekombinacije tako što privremeno zahvataju nosioce naelektrisanja, pre nego što dođe do njihovog prelaska u odgovarajuću zonu.

Proces rekombinacije za posledicu ima gubitak stvorenog naelektrisanja što predstavlja jedan od najnepovoljnijih procesa npr. u fotokatalitičkim reakcijama o kojima će kasnije biti više reči.

Za razliku od metala kod kojih ni energija, a praktično ni koncentracija provodnih elektrona ne zavise od temperature, kod poluprovodnika se i energija i koncentracija naelektrisanja povećavaju sa porastom temperature [1]. Pored toga,

koncentracija provodnih elektrona, kao i svojstva poluprovodnika veoma zavise od hemijske čistoće, odnosno prisustva primesa. Čak i neznatna količina primesa može znatno uticati na svojstva poluprovodnika. Zbog toga se u okviru ove klase materijala može diskutovati o sopstvenim i primesnim poluprovodnicima.

1.1.1. Sopstveni poluprovodnici

Sopstvena provodljivost je karakteristična za poluprovodnike izuzetno velike hemijske čistoće. S tim u vezi, da bi se poluprovodnik smatrao "sopstvenim" neophodno je da koncentracija u njemu prisutnih nečistoća ne premaši vrednost od $10^{-16}/\text{cm}^3$ ili $10^{-2}\%$ [4].

Posmatrano sa aspekta formiranja naelektrisanja pod pojmom "sopstveni poluprovodnik" podrazumeva se poluprovodnik kod kojeg su nosioci naelektrisanja elektroni i šupljine nastali isključivo termalnom ekscitacijom [1, 5] (Slika 3). Koncentracija provodnih elektrona i šupljina u hemijski čistom (sopstvenom) poluprovodniku je jednaka. Pri konstantnoj temperaturi se uspostavlja dinamička ravnoteža u okviru koje važi pravilo da koliko novih parova elektron-šupljina nastane u jedinici vremena, toliko se i rekombinuje, a da pri tom postoji neka stalna koncentracija ovih nosilaca naelektrisanja [1].

Koncentracije stvorenih elektrona i šupljina se opisuju Fermi – Dirac-ovom funkcijom raspodele:

za elektrone:

$$f_e(E) = \frac{1}{[\exp(E - E_F)/k_B T] + 1} \quad (1.1)$$

za šupljine:

$$f_h(E) = 1 - f_e(E) = \frac{1}{[\exp(E_F - E)/k_B T] + 1} \quad (1.2)$$

gde je k_B Boltzmann-ova konstanta, T apsolutna temperatura, a E_F je *Fermi-jeva energija* (ili *Fermi-jev nivo*) koja je definisana kao energija na kojoj je verovatnoća nalaženja elektrona $f(E_F) = 1/2$.

Kada se na ravnotežnu koncentraciju elektrona i šupljina primene funkcija raspodele i zakon o dejstvu masa dobija se izraz za Fermi-jevu energiju:

$$E_F = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \ln(m_h^*/m_e^*) \quad (1.3)$$

gde su m_e^* i m_h^* efektivne mase elektrona i šupljine, redom.

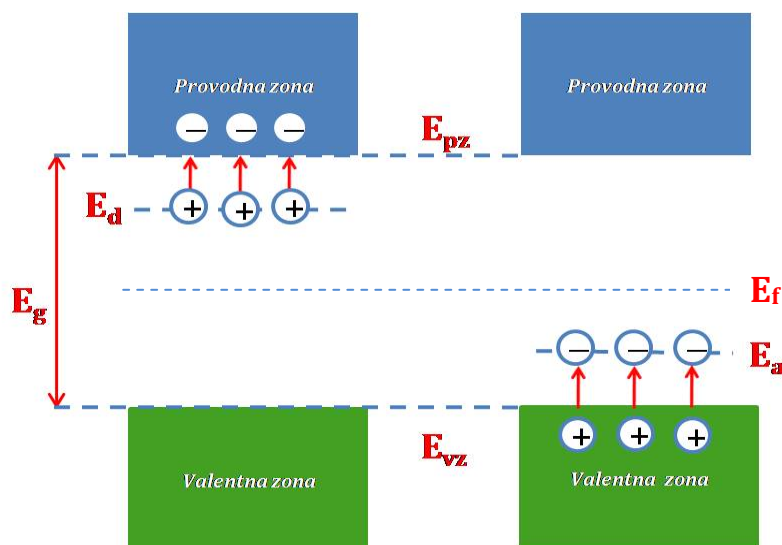
Ako bi vrednosti efektivnih masa m_e^* i m_h^* bile međusobno jednake, onda bi se Fermi-jev nivo nalazio tačno na sredini energetske procepa. Međutim, kako je najčešće $m_h^* > m_e^*$, kod većine poluprovodnika Fermi-jev nivo je pomeren ka provodnoj zoni i sve više joj se približava sa porastom temperature [6].

1.1.2. Primesni poluprovodnici

Prisustvo neznatne količine primesa ili nesavršenosti (defekata) u strukturi za posledicu ima značajne promene u svojstvima samog poluprovodničkog materijala. Primese koje povećavaju koncentraciju elektrona, kao nosilaca naelektrisanja u poluprovodniku, smatraju se donorskim, dok se one koje povećavaju koncentraciju šupljina smatraju akceptorskim primesama (Slika 4). Da bi primesna provodljivost dominirala tj. da bi bila veća od sopstvene, koja je uvek prisutna, neophodno je da koncentracija primese bude mnogo veća od koncentracije elektrona i šupljina kao nosioca sopstvene provodljivosti, na datoj temperaturi [1].

Prisustvo primesa može se smatrati izvesnim defektom u strukturi poluprovodnika, pa su energetske nivoe donorskih i akceptorskih primesa smešteni unutar energetske procepa poluprovodnika (Slika 4).

Energetske nivoe donorskih primesa (E_d) su na 0 K popunjeni elektronima, dok su svi energetske nivoe unutar provodne zone prazni. Sa povećanjem temperature elektroni sa donorskih nivoa prelaze u provodnu zonu, jer im je za ovaj prelaz potrebna veoma mala količina energije, znatno manja od energije energetske procepa. Zato je broj elektrona koji pri povećanju temperature prelazi u provodnu zonu sa donorskih nivoa znatno veći od broja elektrona koji prelaze iz valentne zone. U ovakvom procesu kao nosioci naelektrisanja dominiraju elektroni, pa će takav poluprovodnik biti n-tipa. Napuštajući donorske nivoe, elektroni za sobom ostavljaju pozitivne jone donora koji su smešteni unutar kristalne rešetke poluprovodnika (Slika 4). Dakle, na donorskim nivoima ne dolazi do formiranja šupljina, kao nosilaca naelektrisanja [7].



Slika 4. Šematski prikaz donorskih i akceptorskih nivoa smeštenih u energetske procepu primesnog poluprovodnika.

Sa druge strane, na temperaturama većim od 0 K, elektroni iz valentne zone prelaze na akceptorske nivoe (E_a) ostavljajući za sobom šupljine, kao nosioce naelektrisanja. Atom primese tada postaje negativan jon. U slučaju akceptorske primese, zbog male energetske barijere koju treba da savladaju, valentnu zonu napušta veliki broj elektrona. Na ovaj način koncentracija šupljina se značajno povećeva, pa će ovakav poluprovodnik biti p-tipa.

Kod primesnih poluprovodnika verovatnoća nalaženja elektrona je najveća između energetske nivoe donora i provodne zone, odnosno akceptora i valentne zone. Kao posledica toga, u poluprovodnicima n-tipa Fermijev nivo je pomeren ka provodnoj zoni, i na temperaturi apsolutne nule je smešten na sredini između donorskog nivoe (E_d) i dna provodne zone (E_{pz}). U slučaju p-tipa poluprovodnika, Fermijev nivo je na temperaturama bliskim 0 K smešten na sredini između akceptorskog nivoe (E_a) i vrha valentne zone (E_{vz}) [7].

1.1.3. Površinska stanja

Kada govorimo o poluprovodnicima, važno je naglasiti da se struktura njihove površine u izvesnoj meri razlikuje od strukturne uređenosti unutar same kristalne rešetke. Sa smanjenjem veličine poluprovodničkog materijala, dolazi do povećanja broja atoma na površini, što za posledicu ima povećanje broja nezasićenih veza i do pojave tzv. površinskih stanja. Nezasićene veze na površini poluprovodnika mogu reagovati sa reaktivnim vrstama iz okruženja i praktično predstavljaju vezu između poluprovodnika i okoline. Površinska stanja koja podrazumevaju i ove nezasićene veze i defekte omogućavaju veću reaktivost poluprovodničkih sistema.

Ovako nastala stanja na površini dovode do stvaranja odgovarajućih energetske nivoa unutar energetske procepa poluprovodnika i posledično do „savijanja“ energetske zona na površini. Površinska stanja koja potiču od nezasićenih veza atoma na površini su poznata kao Tamova stanja i njihova gustina je reda veličine 10^{11} stanja/cm² [8].

Energetski nivoi površinskih stanja mogu zauzimati sve moguće položaje u odnosu na položaje valentne i provodne trake. Međutim, u reakcijama prenosa naelektrisanja mogu učestvovati samo ona energetska stanja koja su smeštena unutar energetske procepa poluprovodnika.

Već je pomenuto da su kod poluprovodnika n-tipa, donorski nivoi smešteni između provodne zone i Fermijevog nivoa poluprovodnika, pa će elektroni iz provodne trake i donorskih nivoa težiti da popune površinska stanja koja su smeštena ispod Fermijevog nivoa poluprovodnika. Na ovaj način, formira se jako električno polje usmereno ka površini koje će sprečavati dalje popunjavanje površinskih stanja elektronima, usled čega će energija površine biti veća nego u ostatku materijala [4]. Sa druge strane, akceptorski nivoi na površini smešteni su između Fermijevog nivoa poluprovodnika i valentne trake. Elektroni iz valentne trake tada teže da popune sva površinska stanja akceptorskih energetske nivoa. Površinska stanja tada postaju negativno naelektrisana i dolazi do stvaranja jakog električnog polja koje je usmereno tako da sprečava dalji transfer elektrona [9], što za posledicu ima značajno povećanje površinske energije.

1.1.4. Optička svojstva poluprovodnika

Proces apsorpcije fotona poznate energije omogućava ekscitaciju elektrona sa nižih popunjenih na više nepopunjene energetske nivoe poluprovodnika. Na osnovu apsorpcionog spektra poluprovodnika moguće je dobiti informacije koje se odnose na energetska strukturu traka unutar samog poluprovodničkog materijala.

Kod poluprovodnika, mehanizam apsorpcije svetlosti obuhvata nekoliko procesa, i to: fundamentalnu apsorpciju, apsorpciju svetlosti uz stvaranje ekscitona, apsorpciju od strane dopanata ili defekata, apsorpciju koja se javlja kao posledica prelaza unutar traka i apsorpciju slobodnih nosilaca naelektrisanja [7].

Pod pojmom fundamentalne apsorpcije podrazumeva se apsorpcija svetlosti koja omogućava ekscitaciju elektrona iz valentne u provodnu [7]. Naime, kada poluprovodnički materijal apsorbuje foton čija je energija jednaka ili veća od energije energetskog procepa dolazi do pobuđivanja valentnih elektrona i posledično do njihovog prelaska u provodnu traku.

Vrednost energetskog procepa (E_g) se može izračunati iz izraza (1.4):

$$E_g = h\nu_g = hc/\lambda_g \quad (1.4)$$

gde je: h - Plankova konstanta, koja ima vrednost 6.528×10^{-16} eV·s, a c - brzina svetlosti.

To praktično znači da apsorbovana svetlost granične talasne dužine (λ_g) predstavlja energiju energetskog procepa, dok svaka sledeća tačka predstavlja apsorpciju fotona koja dovodi do prelaska elektrona u kontinuum dozvoljenih nivoa provodne oblasti [10].

Nakon apsorpcije fotona čija je energija neznatno manja od vrednosti energetskog procepa, može doći do stvaranja ekscitona. Naime, nakon ekscitacije elektrona iz valentne u provodnu zonu, u valentnoj zoni ostaje šupljina. Između pobuđenog elektrona i šupljine postoji Coulomb-ova interakcija, koja rezultuje time da su njihova kretanja u korelaciji. Dati par elektron-šupljina naziva se eksciton. Ekscitonski nivoi se nalaze neznatno ispod provodne zone poluprovodnika. Eksciton, koji može da se kreće kroz kristal bez prenošenja

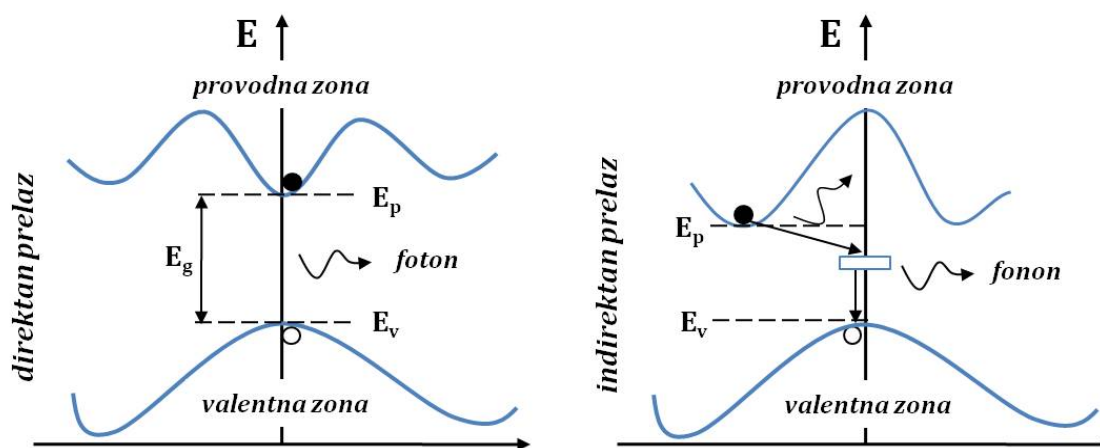
naelektrisanja, može da se razgradi u termalnim procesima (u zavisnosti od temperature) ili može doći do rekombinacije para elektron – šupljina uz emisiju fotona [6, 7].

Apsorpcija svetlosti od strane dopanata javlja se kao rezultat prelaza između elektronskih nivoa zona i elektronskih nivoa dopanata (iz valentne zone u akceptorske nivoe ili iz donorskih nivoa u provodnu zonu), kao i usled prelaza unutar elektronskih nivoa dopanta. Takođe, mogu se javiti elektronski prelazi između energetske nivoa koji potiču od defekata [6, 7].

Važno je istaći da u procesu fundamentalne apsorpcije i ukupna energija i impuls moraju biti očuvani. Kako je moment fotona mnogo manji od momenta kristalne rešetke, neophodno je voditi računa samo o momentu elektrona ($\hbar k$). Dakle, promena energije elektrona ne dovodi do promene talasnog broja k . U zavisnosti od mehanizma očuvanja vrednosti talasnog broja k , razlikujemo dva tipa poluprovodnika: direktne i indirektno [7].

1.1.5. Direktne i indirektno poluprovodnici

Kada se maksimum valentne zone i minimum provodne zone nađu na istoj vrednosti talasnog broja k , dolazi do direktnih prelaza između zona, ovakve poluprovodnike zovemo "direktnim" (Slika 5).



Slika 5. Šematski prikaz elektronskog prelaza kod a) direktnog i b) indirektnog poluprovodnika.

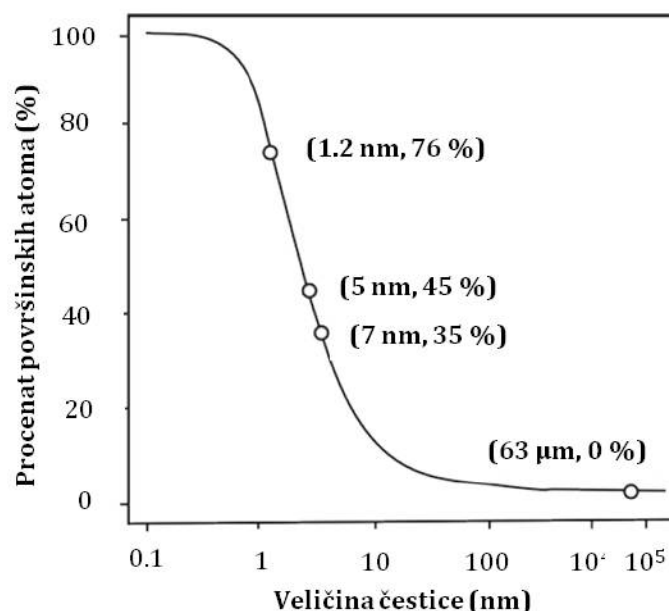
Sa druge strane, u koliko se pomenuti minimum provodne i maksimum valentne zone ne nalaze na istoj vrednosti talasnog broja k dolazi do indirektnih

prelaza i tada govorimo o "indirektnim" poluprovodnicima (Slika 5). Već je ranije pomenuto da pri prelazima mora biti održana i ukupna energija i moment. S tim u vezi, u samom procesu apsorpcije indirektnih poluprovodnika pored fotona, neophodno je učešće i fonona kristalne rešetke. Za razliku od fotona, fononi imaju nisku vrednost energije, ali relativno visoku vrednost momenta [6].

1.1.6. Poluprovodnički nanomaterijali

Generalno govoreći, materijali nanometarskih dimenzija se prema svojim svojstvima nalaze između kompaktnih materijala i atoma/molekula. U poluprovodničkim nanomaterijalima javljaju se dva osnovna efekta koji ne postoje ni kod kompaktnih materijala niti kod atoma/molekula.

Kao posledica **smanjenja veličine čestica** dolazi do povećanja udela površinskog broja atoma u odnosu na ukupan broj atoma. Ovakav fenomen za posledicu ima porast ukupne površinske energije, odnosno ekstremno povećanje reaktivnosti ovih sistema. Radi lakšeg razumevanja, zavisnost procenta površinskih atoma od veličine čestica grafički je prikazana na Slici 6 [11].

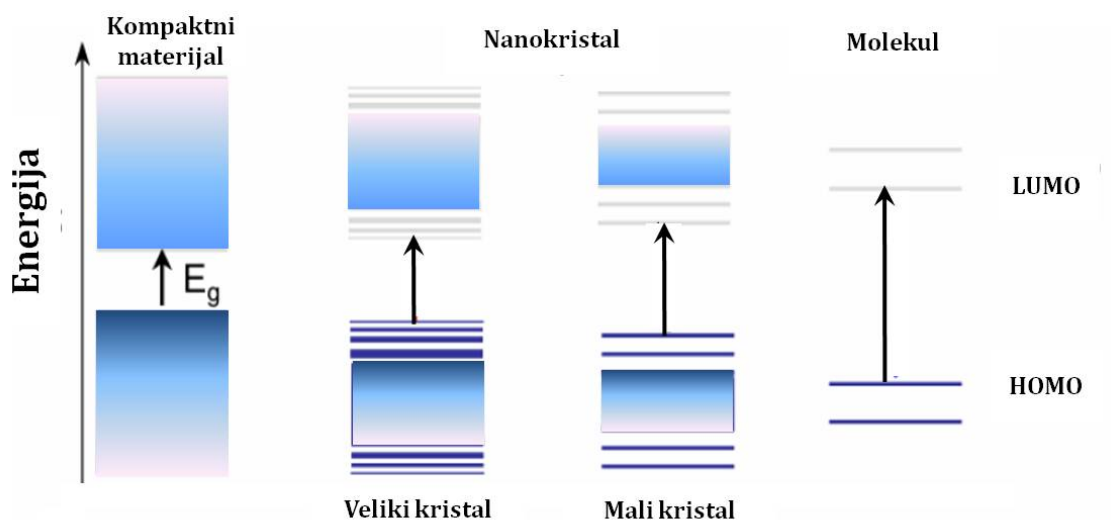


Slika 6. Zavisnost procenta površinskih atoma od veličine čestica poluprovodničkog sistema.

Kao što se može uočiti na Slici 6, za čestice veličine oko 100 nm, manje od 5 % od ukupnog broja atoma se nalazi na njihovoj površini. Već sa smanjenjem

veličine čestica ispod 10 nm dolazi do eksponencijalnog rasta broja površinskih atoma, da bi se za čestice prečnika ispod 5 nm gotovo 50% atoma od ukupnog broja nalazilo na površini.

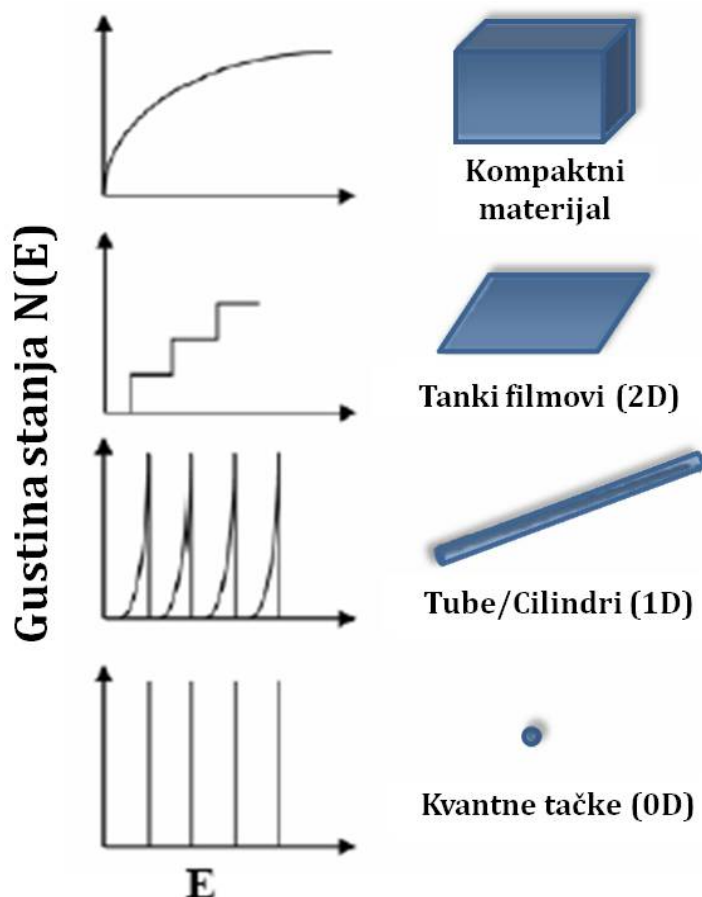
Razlike u osobinama poluprovodničkih materijala nanometarskih dimenzija u odnosu na kompaktne materijale i molekulske sisteme potiču i od njihovih **različitih energetske stanja**. Raspodela energetske stanja unutar pomenutih sistema prikazana je na Slici 7 [12].



Slika 7. Raspodela energetske stanja unutar kompaktnih poluprovodničkih materijala, nanomaterijala i atoma/molekula.

Kao što se može uočiti, kod poluprovodnika sa smanjenjem veličine čestica dolazi do povećanja energetske procepa i do postepene konverzije energetske zona u diskretne molekulske energetske nivoe [13]. Kada veličina čestice postane uporediva sa De Brojjevom talasnom dužinom nosioca naelektrisanja dolazi do pojave **kvantizacionog efekta**.

Za razliku od materijala nanometarskih dimenzija, kod kompaktnih materijala ne postoji kvantizacija prostornih dimenzija, što za posledicu ima potpunu delokalizaciju nosilaca naelektrisanja duž sve tri ose kristalne rešetke (Slika 8a) [12, 14].



Slika 8. Gustina stanja kod a) kompaktnog materijala, b) dvodimenzionalnih sistema, c) jednodimenzionalnih sistema i d) kvantnih tačaka.

U zavisnosti od toga koliko je prostornih dimenzija kvantizirano u nanočestici možemo govoriti o sledećim sistemima:

-Dvodimenzionalni (2D) sistemi: karakteristika 2D sistema jeste kvantizacija energetske nivoa duž samo jednog pravca i to onog koji poseduje nanometarske dimenzije. Gustina energetske stanja prikazana je na Slici 8. U kategoriju 2D sistema spadaju tanki filmovi i slojevite strukture (npr. nanolistovi).

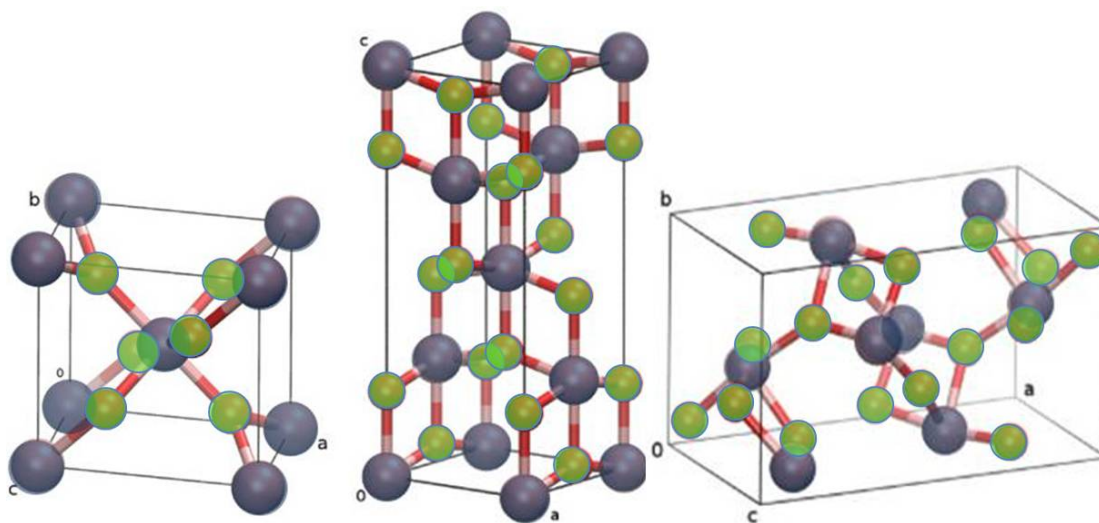
-Jednodimenzionalni (1D) sistemi: kako su dve prostorne dimenzije nanometarskih dimenzija, to je kretanje nosilaca naelektrisanja kvantizirano duž dva pravca, dok je duž trećeg pravca kretanje kontinuirano (Slika 8). Kako su 1D sistemi linearni, u ovu kategoriju moguće je svrstati strukture kakve su poluprovodnički nanoštapići i nanotube.

-Nultodimenzionalni (0D) sistemi:

Kod 0D sistema, sve tri prostorne dimenzije su reda nanometra. Kao posledica toga, nosioci naelektrisanja kvantizirani su duž sva tri pravca i njihovo kretanje je u okviru tih pravaca ograničeno. Oni mogu zauzimati samo stanja diskretnih energija (Slika 8). Pod 0D sistemima podrazumevamo kvantne tačke (quantum dots) [15, 16].

1.2. Titan (IV)-oksid

Titan (IV)-oksid (TiO_2) spada u indirektno poluprovodnike n-tipa. U prirodi se može naći u tri kristalne forme i to: anatas, rutil i brukit (Slika 9) [17]. Anatas i rutil poseduju tetragonalnu, dok brukit poseduje ortorombičnu kristalnu strukturu. Rutil predstavlja najzastupljeniju i u termodinamičkom smislu najstabilniju formu TiO_2 . Sa druge strane, anatas i brukit predstavljaju metastabilne faze TiO_2 i u rutil mogu preći na povišenim temperaturama.



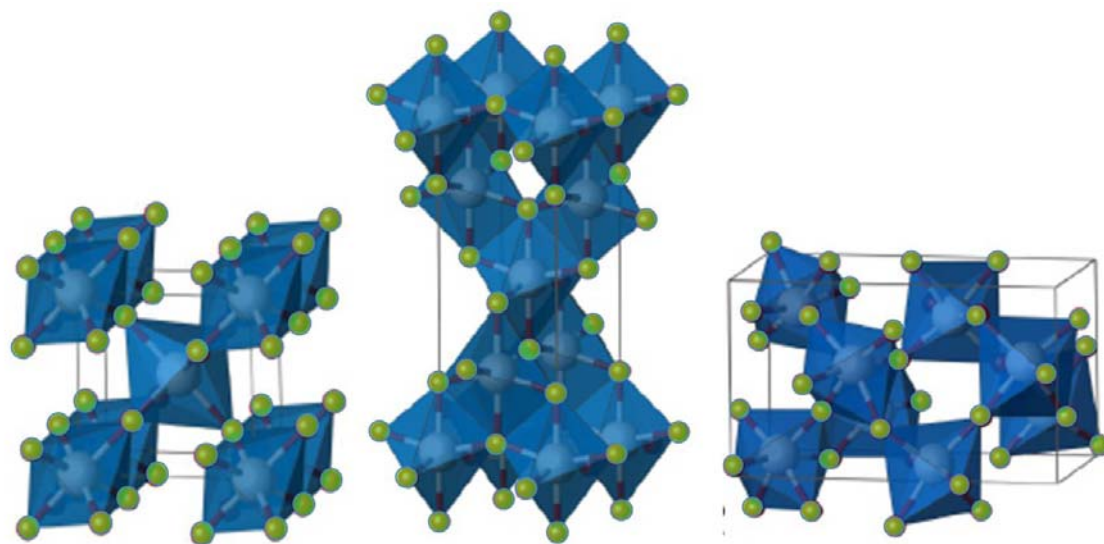
Slika 9. Jedinična ćelija rutil, anatas i brukit kristalne forme TiO_2 .

Kada govorimo o stabilnosti kristalnih faza TiO_2 , neophodno je pomenuti da postoje studije koje pokazuju da uticaj veličine čestice na stabilnost određene kristalne forme nije zanemarljiv [18, 19]. Smatra se da je rutil najstabilnija kristalna faza za čestice veličine iznad 35 nm [18], dok je, sa druge strane anatas najstabilnija forma za čestice veličine ispod 11 nm. Za čestice veličine između 11 i 35 nm najstabilnijom kristalnom fazom smatraju se brukit i anatas [18, 20]. U

eksperimentalnim istraživanjima mnogo je veća zastupljenost kristalnih formi anatas i rutil, u poređenju sa brukitom.

Sve kristalne strukture se sastoje od TiO_6 oktaedara, gde je svaki Ti^{4+} jon okružen sa šest O^{2-} jona i poseduje oktaedarsku koordinaciju (Slika 9). Anatas, rutil i brukit kristalne forme se međusobno razlikuju po načinu pakovanja TiO_6 oktaedara (Slika 10) [21].

U izradi ove doktorske disertacije korišćene su nanočestice kristalne forme anatas, i u daljem tekstu će biti više reči o ovoj formi titan (IV) oksida. U kristalnoj formi anatas, svaki oktaedar deli rogljeve i četiri ivice sa susednim oktaedrima formirajući cik-cak lanac (Slika 10).

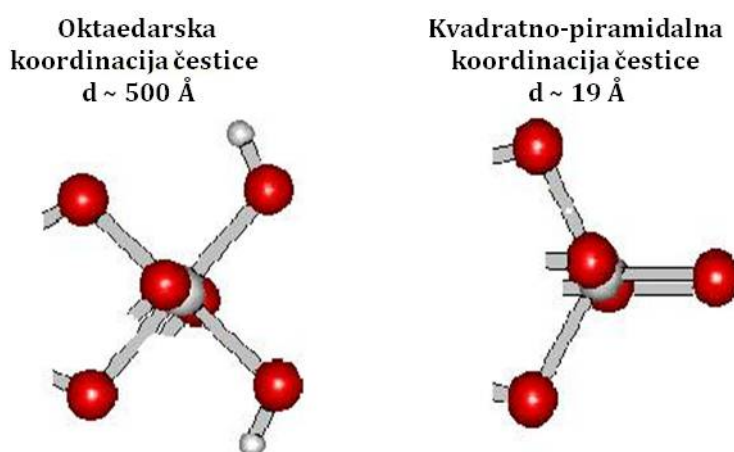


Slika 10. Kristalne forme TiO_2 : rutil, anatas i brukit.

Već je pomenuto da se sa smanjenjem veličine čestica mnogo veći broj atoma nalazi na površini, što za posledicu ima značajne promene, kako u kristalnoj, tako i u površinskoj strukturi. Poznato je da za nanočestice TiO_2 prečnika manjeg od 20 nm, kristalne forme anatas umesto oktaedarske, površinski atomi Ti poseduju kvadratno-piramidalnu koordinaciju tj. svaki atom Ti na površini nanočestice okružen je sa pet atoma O, pri čemu jedna Ti–O veza postaje kraća i poseduje dvostruki karakter. Grafički prikaz koordinacije atoma Ti u unutrašnjosti i na površini nanočestice prikazan je na Slici 11. Ovako nastala površinska stanja

predstavljaju veoma reaktivna mesta koja otvaraju mogućnost modifikacije endiolnim molekulima [22] i aromatičnim karboksilnim kiselinama [23]. Naime, u reakciji sa endiolnim molekulima, atomi Ti koji se nalaze na površini nanočestica menjaju svoju koordinaciju iz kvadratno-piramidalne u oktaedarsku čime se upotpunjuje koordinacija svih atoma iz okruženja, i Ti i O (Slika 11).

Uzimajući u obzir činjenicu da vrednost energetskog procepa anatas kristalne forme TiO_2 iznosi 3, 2 eV i da zbog toga TiO_2 apsorbuje samo u UV oblasti spektra ($\lambda_{\text{exc}} < 388 \text{ nm}$), mogućnost njegove primene značajno je smanjena. Međutim, površinska modifikacija nanočestica TiO_2 omogućava apsorpciju svetlosti u vidljivoj oblasti čime je iskorišćen najveći deo sunčevog spektra i otvorena je mogućnost za primenu nanočestica TiO_2 u oblasti solarnih ćelija [24, 25].

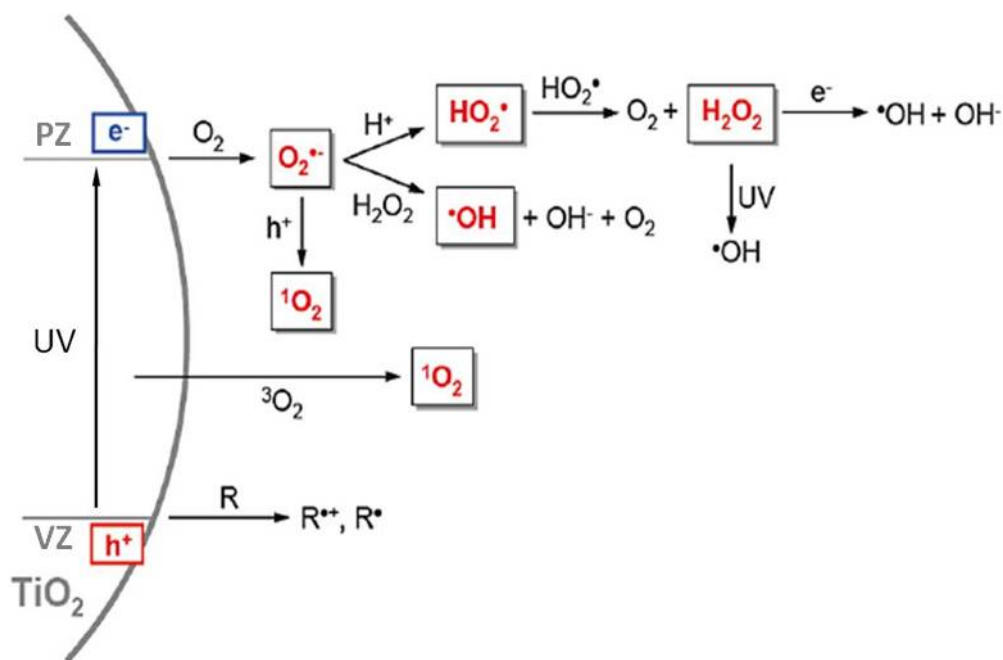


Slika 11. Grafički prikaz promene koordinacije atoma Ti u zavisnosti od veličine čestica.

Kada govorimo o nanočesticama TiO_2 , neizostavno se mora pomenuti njihova izuzetna fotokatalitička aktivnost. Nakon apsorpcije svetlosti odgovarajuće energije ($> 3,2 \text{ eV}$), u TiO_2 , kao što je već rečeno, dolazi do razdvajanja naelektrisanja, odnosno do prelaska elektrona iz valentne (VZ) u provodnu (PZ) traku uz istovremeno formiranje šupljine u valentnoj traci (Slika 12). Fotostvoreni nosioci naelektrisanja dalje stupaju u oksidoredukcione reakcije sa različitim hemijskim vrstama adsorbovanim na površini nanočestica. Na putu do površine čestice fotostvoreni nosioci naelektrisanja mogu završiti na tzv. trapovanim

stanjima koja se javljaju kao posledica postojanja dopanata [26] ili defekata [27] u strukturi (energetski nivoi ovih stanja se nalaze unutar energetskog procepa). Elektroni (e_{tr}) i šupljine (h_{tr}^+) iz trapovanih stanja mogu da stupaju u reakciju sa molekulima iz okruženja. Pored pomenutih procesa, e^- i h^+ mogu nestati u procesu rekombinacije što vodi smanjenju efikasnosti fotokatalitičkih reakcija [28].

Nakon apsorpcije svetlosti, na površini nanočestica TiO_2 generišu se različite reaktivne oksidacione (ROS) vrste i to: superoksid ($O_2^{\bullet-}$), nascentni kiseonik (1O_2), hidrosil radikal (OH^{\bullet}), hidroperoksil radikal (HO_2^{\bullet}) i šupljine (h^+) (Slika 12) koje dalje stupaju u reakciju sa organskim molekulima iz okruženja. Predloženi mehanizam stvaranja reaktivnih vrsta šematski je prikazan na Slici 12 [29].



Slika 12. Reakciona šema mehanizma nastajanja reaktivnih vrsta na površini nanočestica TiO_2 . Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. [29]. "Copyright©2009, American Chemical Society. T. Tachikawa et al. Single-Molecule Fluorescence Imaging of TiO_2 Photocatalytic Reactions, Langmuir, American Chemical Society".

Fotokatalitička razgradnja organskih komponenti na površini nanočestica TiO_2 odvija se u okviru dva procesa, i to: direktnom oksidacijom organskih molekula slobodnim ili trapovanim šupljinama (h^+) ili njihovom indirektnom

oksidacijom ROS vrstama koje su formirane u redukcionim procesima slobodnih ili trapovanih elektrona (e^-).

Detaljan prikaz primarnih reakcija u procesima fotokatalitičke razgradnje organskih zagađivača koji se odigravaju na površini nanočestica TiO_2 i vremenska skala u toku koje se date reakcije odvijaju, prikazan je u Tabeli 1 [30].

Tabela 1. Primarne reakcije i karakteristična vremena u procesima fotokatalitičke razgradnje organskih zagađivača na površini nanočestica TiO_2 .

Primaran proces	Karakteristično vreme
<i>Stvaranje nosilaca naelektrisanja</i>	
$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$	fs (veoma brzo)
<i>„Trapovanje“ nosilaca naelektrisanja</i>	
$h^+ + >Ti^{IV}OH \rightarrow \{>Ti^{IV}OH^{*+}\}$	10 ns (brzo)
$e^- + >Ti^{IV}OH \rightarrow >TiOH^{II}$	100 ps (plitki trapovi; dinamička ravnoteža)
$e^- + >Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$	10 ns (duboki trap)
<i>Rekombinacija nosilaca neelektrisanja</i>	
$e^- + \{>Ti^{IV}OH^{*+}\} \rightarrow >Ti^{IV}OH$	100 ns (sporo)
$h^+ + >Ti^{III}OH \rightarrow >Ti^{IV}OH$	10 ns (brzo)
<i>Prenos naelektrisanja na površini</i>	
$\{>Ti^{IV}OH^{*+}\} + \text{organski molekul} \rightarrow >Ti^{IV}OH + \text{oksidovani molekul}$	100 ns (sporo)
$\{>Ti^{III}OH\} + O_2 \rightarrow >Ti^{IV}OH + O_2^{*-}$	ms (veoma sporo)

Jedan od načina za efikasnije razdvajanje naelektrisanja u nanočesticama TiO_2 u cilju sprečavanja rekombinacionih procesa je njihovo dovodenje u kontakt sa provodnim polimerima, među kojima je i polianilin [31, 32]. Položaji standardnih hemijskih potencijala TiO_2 (VZ, PZ) i polianilina (HOMO, LUMO) omogućavaju efikasno razdvajanje naelektrisanja što je jedan od osnovnih preduslova za efikasniji fotokatalitički proces na površini nanočestica [33]. Efikasnost fotokatalitičkih procesa u prisustvu nanokompozita na bazi polianilina i

TiO₂ ispitivana je i u okviru ove doktorske disertacije. Predloženi mehanizam apsorpcije elektromagnetnog zračenja i fotokatalitičkog delovanja ovako dobijenih sistema biće detaljno objašnjen u poglavlju Rezultati i diskusija.

Pored opsežnih ispitivanja sposobnosti nanočestica TiO₂ da učestvuju u fotokatalitičkim procesima, kao i mogućnosti njihove upotrebe u fotonaponskim ćelijama, ovaj sistem je primenu našao i u elektrochromnim uređajima, sensorima, baterijama, zatim u procesu proizvodnje vodonika i metana [26].

Na osnovu svoje fotokatalitičke sposobnosti, nanočestice TiO₂ deponovane na tekstilnim vlaknima omogućavaju efekte samočišćenja i sterilizacije [34, 35]. Takođe, nanočestice TiO₂ primenu nalaze i u hemijskim postupcima za prečišćavanje otpadnih voda i produkata sagorevanja u vazduhu, kao i za antikorozivne prevlake [28]. Pored toga, primena TiO₂ nanočestica u biomedicini već decenijama predstavlja jedan od najvećih izazova nauke i bazirana je na izučavanju njegovih antimikrobnih svojstava [34, 35], kao i sposobnosti da deaktivira maligne tumorske ćelije [36].

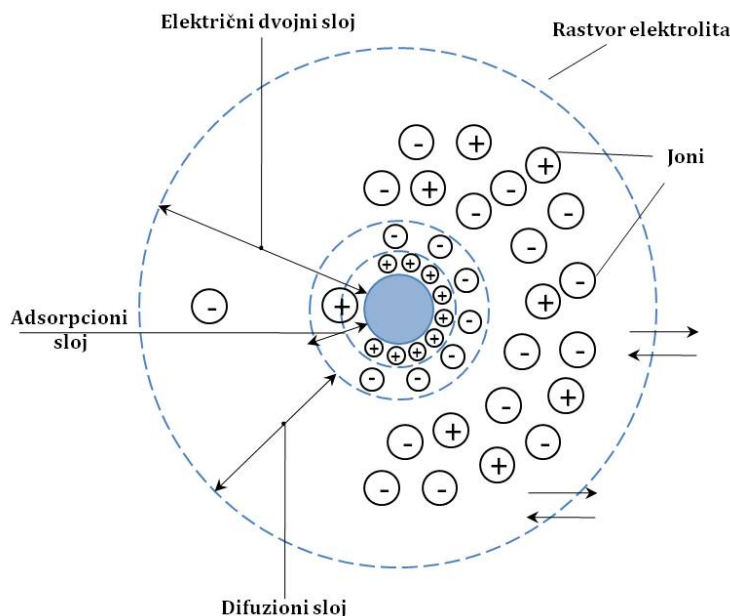
1.2.1. Metode za sintezu TiO₂

Eksponencijalni porast istraživačkih aktivnosti u oblasti primene TiO₂ utemeljen je između ostalog i na višedecenijskim ispitivanjima optimizacije uslova sinteze nanočestica TiO₂ različitih oblika i veličina. Na osnovu dosadašnjih rezultata, najčešće korišćene metode za sintezu nanočestica TiO₂ su: kisela i bazna hidroliza, sol-gel metoda, metode uz upotrebu micela i inverznih micela, hidrotermalna i solvotermalna metoda, sonohehemijska metoda, elektrodepozicija, itd [26]. U okviru ove doktorske disertacije korišćene su: metoda kisele hidrolize za sintezu nanočestica i hidrotermalna metoda za sintezu nanotuba, i o njima će detaljnije biti reči.

1.2.2. Sinteza koloidnih nanočestica TiO₂ metodom kisele hidrolize

Za bolje razumevanje osobina i ponašanja koloidnih čestica, neophodno je poznavanje strukture slojeva koji se nalaze u neposrednoj okolini naelektrisane koloidne čestice i okolnosti koje na tu strukturu mogu da utiču.

Dva osnovna sloja koja okružuju koloidnu česticu jesu adsorpcioni i difuzioni sloj koji zajedno čine električni dvojni sloj naelektrisane koloidne čestice (Slika 13) [37].



Slika 13. Struktura naelektrisane koloidne čestice.

Joni koji određuju potencijal i predznak naelektrisanja koloidne čestice nalaze se na njejoj površini, čvrsto su vezani za česticu i čine njen sastavni deo. Broj ovih jona u adsorpcionom sloju ne menja se pri promeni koncentracije elektrolita u okolnom rastvoru, odnosno difuzionom sloju. Joni suprotnog naelektrisanja od onih koji određuju predznak naelektrisanja koloidne čestice mogu biti smešteni delom unutar adsorpcionog sloja, a delom se nalaze izvan njega tj. u difuzionom sloju. Unutar difuzionog sloja mogu biti prisutni i joni koji nose istoimeno naelektrisanje kao i koloidne čestice. Joni prisutni u difuznom sloju su pokretljivi i lako difunduju kroz granicu ovog sloja. Debljina difuzionog sloja određena je jačinom električnog polja naelektrisane koloidne čestice i proteže se sve do granica do kojih to naelektrisanje deluje [37].

Električni potencijal koloidne čestice i predznak naelektrisanja određuju joni adsorbovani u prvom sloju. Broj ovih jona je stalan, dok je broj jona suprotnog naelektrisanja koji se nalaze unutar adsorpcionog sloja (u tzv. Šternovom sloju) promenljiv, zavisi od vrste i koncentracije prisutnih elektrolita i utiče na ukupno

naelektrisanje koloidne čestice. Joni u adsorpcionom sloju podležu elektrostatičkim i Van der Valsovim silama [37].

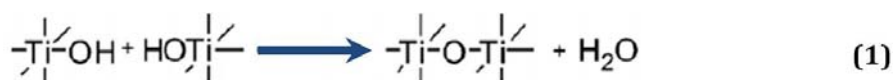
Pri kretanju naelektrisanih koloidnih čestica u električnom polju, razdvajaju se suprotno naelektrisani slojevi električnog dvojnog sloja i savladava potencijal koji se javlja između njih u površini klizanja. Kada se naelektrisana čestica kreće, ona sobom nosi ne samo jone koji određuju predznak njenog naelektrisanja, već i adsorbovane jone suprotnog naelektrisanja, a takođe i deo jona solvatisanih molekulima rastvarača, pa se pored adsorpcionog, tzv. Šternovog sloja, sa česticom kreće i deo difuzionog sloja. Usled toga, površina klizanja nije ona koju određuje debljina Šternovog sloja, pa ni potencijal koji se svaladava da bi se koloidna čestica kretala nije onaj koji se javlja na granici Šternovog sloja, već drugi, koji zavisi od položaja površine klizanja. Ovaj električni potencijal koji se javlja između koloidne čestice i slojeva koje sobom nosi i dela difuznog sloja koji se kreće u suprotnom pravcu, naziva se elektrokinetički ili „zeta“ potencijal. On zavisi od koncentracije elektrolita i povećanje iste dovodi do pada elektrokinetičkog potencijala, jer se smanjuje efektivno naelektrisanje čestice usled povećanja koncentracije jona suprotnog naelektrisanja u Šternovom sloju [37].

U koloidnim disperzijama svakako dva najvažnija faktora jesu naelektrisanje na površini nanočestica, kao i njihov hidrodinamički dijametar. Kada je nanočestica dispergovana u vodi, njena površina zahvaljujući prisustvu jonskih vrsta postaje naelektrisana i dolazi do formiranja električnog potencijala između same nanočestice i okolnog medijuma [38, 39]. Na površini nanočestica u zavisnosti od pH vrednosti okolnog medijuma može dominirati različita vrsta naelektrisanja. pH vrednost rastvora pri kojoj se na površini nanočestica nalazi jednak broj pozitivnog i negativnog naelektrisanja naziva se izoelektrična tačka i označava se sa pH_{IEP} [37]. U izoelektričnoj tački, vrednost zeta potencijala jednaka je nuli i čestice se ne kreću u električnom polju [40, 41]. U odsustvu adsorpcije specifičnih jonskih vrsta (izuzev H^+ i OH^- jona) na površini metalnih oksida, izoelektrična tačka se može poistovetiti sa tačkom nultog naelektrisanja (PZC) i važi da je $pH_{PZC} = pH_{IEP}$ [42].

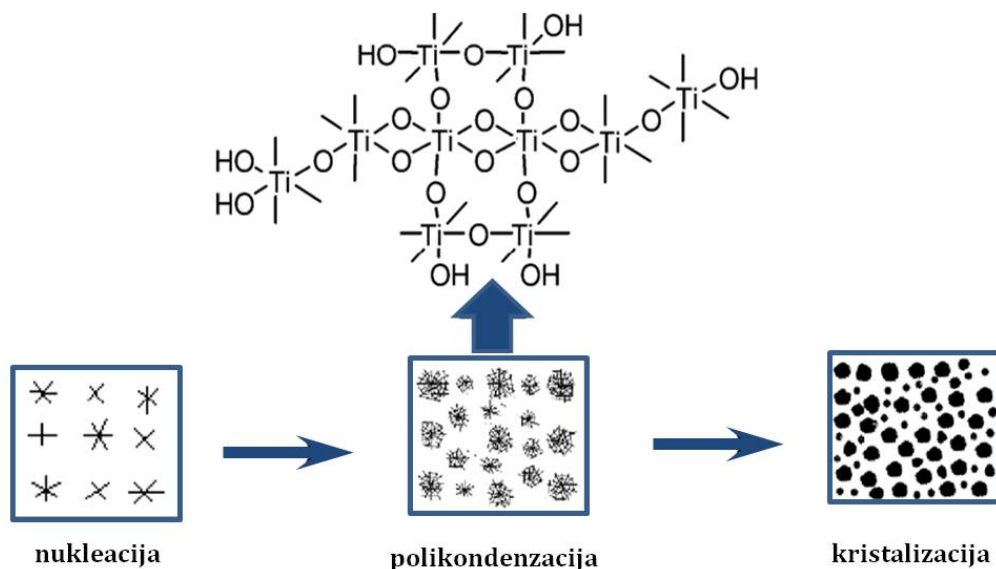
Kada govorimo o sintezi koloidnih nanočestica TiO_2 , neophodno je pomenuti da postupak hidrolize [26] prekursora, najčešće metalnih soli titana

(titan tetrahlorida, TiCl_4) ili njegovih alkoksida (titan izopropoksida, $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$), predstavlja jedan od mogućih načina za dobijanje koloidne disperzije TiO_2 nanočestica sa uskom raspodelom veličina.

Istraživanja pokazuju da produkti hidrolize u navećoj meri zavise od koordinativnih grupa Ti(IV) kompleksnog jona [43, 44]. Rastvaranjem TiCl_4 u vodi, atomi titana (Ti) bivaju koordinisani jonima Cl^- , OH^- kao i molekulima H_2O formirajući heksakoordinisani jon $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_n\text{Cl}_x]^{(4-n-x)}$ gde je $m+n+x=6$, čime je započet proces nukleacije. Nakon toga, OH grupe podležu reakcijama polikondenzacije (kroz hemijske reakcije (1) i (2)) posebno podstaknute difuzijom Cl^- i H^+ jona. Kao posledica toga dolazi do opadanja x vrednosti i povećavanja n vrednosti u formuli kroz sledeće hemijske reakcije:



Uzevši u obzir da su susedne OH grupe heksakoordinisanih Ti(IV) jona na jako maloj udaljenosti, pretpostavlja se da se proces polikondenzacije većinski dešava prema reakciji (2) uz formiranje TiO_6 oktaedara.

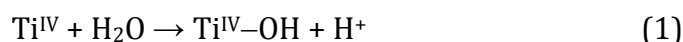


Slika 14. Šematski prikaz procesa nastajanja koloidnih nanočestica TiO_2 metodom kisele hidrolize. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. [45] "Copyright ©(2006) Elsevier, Y. Chen et al., Preparation of nano- TiO_2 from TiCl_4 by dialysis hydrolysis, Powder Technology, Elsevier"

Ovako nastali oktaedri poseduju mikrostrukturu sličnu kristalnom TiO_2 i imaju nižu energiju aktivacije za prelazak u kristalnu fazu, što za posledicu ima laku transformaciju produkata polikondenzacije (Slika 14) [45].

Ovaj način sinteze omogućava dobijanje nanočestica sa uskom raspodelom veličina i prečnikom od $\sim 4,5$ nm [46].

Površina ovako sintetisanih nanočestica TiO_2 dispergovanih u vodi pokrivena je hidroksilnim grupama (reakcija 1):



Naelektrisanje na površini čestica zavisi od pH vrednosti rastvora (reakcije 2 i 3):



Kao što je već pomenuto, pH vrednost na kojoj je površina nanočestica TiO_2 neutralna predstavlja tačku nultog naelektrisanja ili izoelektričnu tačku ($\text{pH}_{\text{PZC}} = \text{pH}_{\text{IEP}}$). Kada je pH vrednost niža od pH_{PZC} , dolazi do formiranja pozitivnog naelektrisanja na površini čestice i zeta potencijal ima pozitivnu vrednost (reakcija 2). Sa druge strane, kada je pH vrednost viša od pH_{PZC} na površini nanočestica TiO_2 dolazi do formiranja negativnog naelektrisanja (reakcija 3), tj. zeta potencijal ima negativnu vrednost [38, 39, 47]. Stabilnost koloidnih nanočestica opisuje se pomoću DLVO teorije koja je zasnovana na ravnoteži odbojnih elektrostatičkih sila (dvostruki električni sloj nanočestica) i privlačnih Van der Valsovih sila [48, 49]. Povećanje naelektrisanja na površini za posledicu ima jačanje elektrostatičkih odbojnih sila, koje dalje sprečavaju aglomeraciju nanočestica i snižavaju vrednost hidrodinamičkog dijametra.

Rezultati ispitivanja uticaja površine nanočestica, njihove veličine i kristalne faze na stabilnost i svojstva koloidne disperzije TiO_2 pokazuju da usled povećanja masene koncentracije nanočestica TiO_2 u rastvoru, dolazi do povećanja njihove specifične površine, što za posledicu ima generisanje H^+ jona u rastvoru (reakcija 1) i sniženje pH vrednosti sistema [42]. Kao posledica toga dolazi do povećanja vrednosti zeta potencijala i smanjenja hidrodinamičkog dijametra. Istraživanja pokazuju da ista jako zavisi od načina sinteze koloidnih nanočestica i da se čak

može kretati u opsegu od 2 do 9. Osim od načina sinteze, primećeno je da izoelektrična tačka zavisi i od veličine čestica. Naime, sa porastom veličine nanočestica TiO_2 , njena IEP raste, što za posledicu ima smanjenje vrednosti zeta potencijala i hidrodinamičke zapremine. U okviru ove studije pokazano je da odnos kristalnih faza anatas/rutil nema posebnog uticaja na IEP sintetisanih nanočestica TiO_2 [42]. Izoelektrična tačka komercijalnog praha TiO_2 (Degussa P25) iznosi 6, 2.

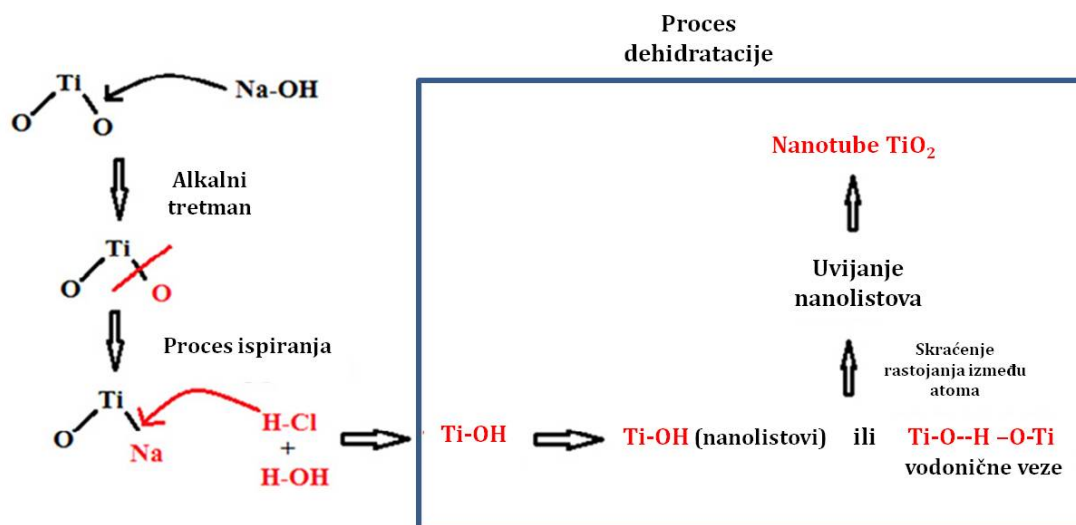
1.2.3. Sinteza nanotuba TiO_2 hidrotermalnom metodom

Hidrotermalna metoda pogodna je za dobijanje ultra finih prahova i predstavlja široko primenjivanu kako laboratorijsku, tako i industrijsku metodu sinteze. Sam proces sinteze vodene disperzije nanotuba TiO_2 se izvodi u autoklavu, pod kontrolisanim parametrima temperature i pritiska. Temperatura u kojoj se odvija reakcije najčešće je značajno viša od temperature ključanja vode pri standardnim uslovima i na taj način je moguće dostići odgovarajući pritisak u parnoj (gasnoj) fazi sistema. Temperatura, kao i količina dodatih prekursora u najvećoj meri određuju pritisak unutar samog reakcionog suda [26]. Činjenica da ova metoda omogućava dobijanje različitih kristalnih faza, usku raspodelu veličina čestica, kao i kontrolu oblika i veličine sintetisanih sistema svrstava je u jednu od najpouzdanijih tehnika za sintezu nanočestica TiO_2 različitih oblika. Ovaj način sinteze omogućava sintezu nanotuba spoljašnjeg prečnika 10 nm, unutrašnjeg prečnika 7 nm, i dužine i do nekoliko stotina nanometara.

U okviru ove doktorske disertacije sintetisane su nanotube TiO_2 hidrotermalnim tretmanom komercijalnog praha TiO_2 u alkalnoj sredini. Iako je ova metoda sinteze nanotuba TiO_2 detaljno ispitivana poslednjih godina, mehanizam nastajanja, sastav, kristalna struktura, kao i termalna stabilnost ovog sistema još uvek su teme otvorene za diskusiju [50-52].

Prve rezultate u ovoj oblasti objavili su Kasuga i saradnici koji su koristeći disperziju komercijalnog praha TiO_2 u prisustvu NaOH (10 M), hidrotermalnom metodom sintetisali nanotube TiO_2 [53]. U toku ovog procesa, usled prisustva NaOH dolazi do kidanja Ti–O–Ti veze i jon Ti^+ biva zamenjen jonom Na^+ pri čemu dolazi do formiranja Ti–O– Na^+ reakcione vrste. Dalji postsintetički tretman koji podrazumeva ispiranje sintetisanih nanotuba dejonizovanom vodom i/ili

rastvorom kiseline (HCl) uzrokuje i spuštanje pH vrednosti disperzije. Tada dolazi do postepene zamene Na^+ jona H^+ jonom i formiranja Ti-O-H veza koje dalje u procesu dehidratacije podležu formiranju vodoničnih veza i kao posledica toga nastaju Ti-O---H-O-Ti veze koje dalje uslovljavaju formiranje tubularnih formi TiO_2 . Ova grupa autora posebno ističe značaj postsintetskog tretmana u procesu sinteze nanotuba TiO_2 . Mehanizam nastajanja tuba TiO_2 šematski je prikazan na Slici 15 [54].



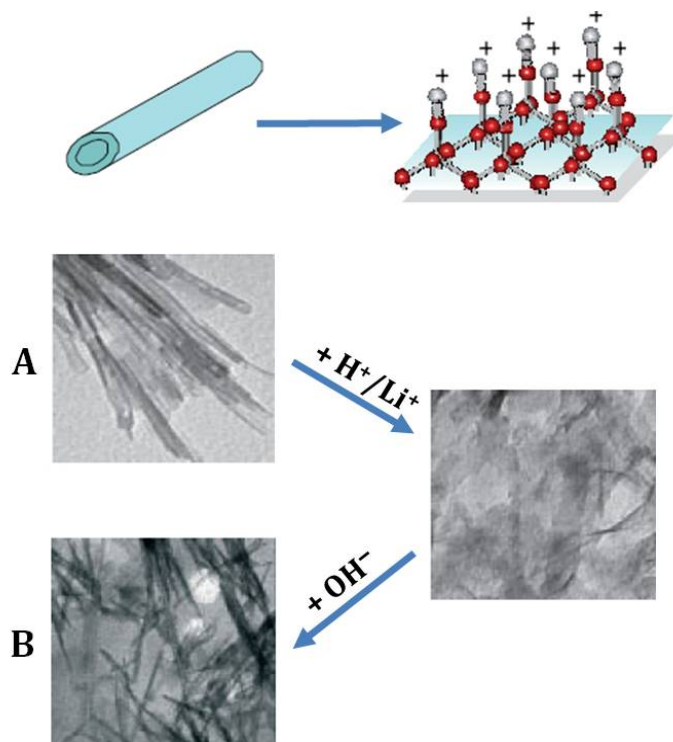
Slika 15. Šematski prikaz mehanizma nastajanja nanotuba TiO_2 . Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. [54]. "Copyright ©(2011) Elsevier, C. L. Wong, A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment, Journal of Environmental Management, Elsevier".

Sa druge strane, ispitan je i uticaj prisustva površinskih defekata na formiranje nanotubularnih formi TiO_2 korišćenjem hidrotermalne tehnike [52]. Naime, pokazano je da tokom hidrotermalnog procesa dolazi do formiranja slojevitih struktura TiO_2 . Kombinujući rendgeno-strukturnu analizu i elektronsku mikroskopiju visoke rezolucije (HREM) utvrđeno je da debljina ovih slojevitih formi iznosi $\sim 5,9 \text{ \AA}$, tj. odgovara debljini približno 1,5 elementarne ćelije kristalne forme anatas.

Primenom spektroskopskih tehnika apsorpcije X-zraka na sinhrotronskim postrojenjima (XANES i EXAFS), utvrđeno je da svaka površina završava naizmenično pentakoordinisanim atomima Ti i nepotpuno koordinisanim atomima O . Prisustvo ovakvih defekata predstavlja pokretačku silu za uvijanje tih slojevitih

struktura u tubularne forme, pri čemu dolazi do približavanja nepotpuno koordinisanih atoma Ti i O iz različitih slojeva, čime se njihova koordinacija kompletira i zadovoljava se težnja kao optimalnoj geometriji sistema [52].

Međutim, interesantno je pomenuti mogućnost razvijanja tubularnih struktura u slojevite strukture, na niskim pH vrednostima disperzija ($\text{pH} \sim 2$) [52]. Do ove pojave dolazi usled prodora H^+ i Li^+ jona između slojeva formiranih tuba i naelektrisanja nekoordinisanih površinskih defektnih stanja što remeti balans naelektrisanja između slojeva i inicira njihovo razvijanje. Ovakve slojevite strukture poseduju kvazirutilnu kristalnu strukturu. Da je ovaj proces reverzibilan pokazuje i činjenica da u veoma alkalnoj sredini ($\text{pH} \sim 11$), usled savijanja slojevitih struktura, dolazi do ponovnog formiranja tubularnih formi TiO_2 koje poseduju kristalnu strukturu anatas (Slika 16). Na Slici 16 dat je šematski prikaz ovog procesa i TEM mikrografije nanotuba i odgovarajućih slojevitih struktura nastalih pod uticajem H^+ ili Li^+ jona, kao i tubularnih formi nastalih usled prisustva OH^- jona u alkalnoj sredini.



Slika16. (A) Anatas→rutil fazni prelaz u kiseljoj sredini ($\text{pH} \sim 2$). (B) Rutil→anatas fazni prelaz u baznoj sredini ($\text{pH} \sim 11$). Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. [52]. "Copyright©2012 Wiley, Z. V. Šaponjic et al., *Shaping Nanometer-Scale Architecture Through Surface Chemistry*, Advanced Materials, John Wiley and Sons"

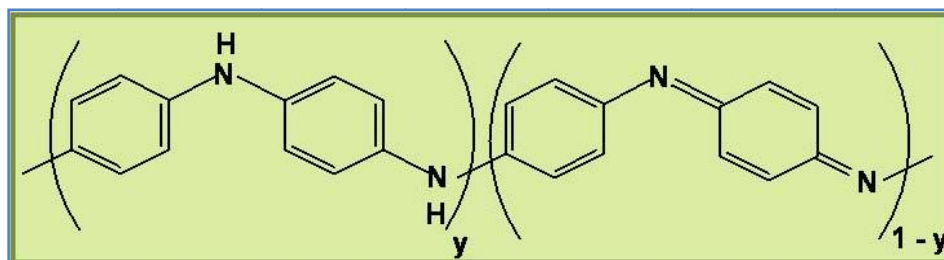
Šaponjić i saradnici [52] su pokazali da se, bez obzira na vrstu prekursora koji se koristi u sintezi (komercijalni prahovi TiO_2 , Ti-tetraizopropoksid, koloidne čestice TiO_2), uvek dobijaju nanotube jednakih poprečnih dimenzija. Promenom početne koncentracije prekursora dolazi do variranja dužine nanotuba, dok njihov prečnik ostaje nepromenjen[52].

Kao što je već pomenuto, kristalna struktura nanotuba intenzivno je ispitivana i predmet je debate još od njihovog otkrića. Naime, postoje oprečna mišljenja kada je struktura nanotuba u pitanju. Neke grupe autora smatraju da hidrotermalno sintetisane nanotube poseduju anatas kristalnu strukturu [52, 55-58], dok druge grupe autora smatraju da je reč o strukturama baziranim na titanatnim formama [59-62]. U cilju dobijanja dodatnih informacija i rasvetljavanja strukture, rezultati dobijeni rendgenostrukturnom analizom sintetisanih nanotuba korelisani su sa teorijskim modelima [63, 64].

Mogilevsky i saradnici [63, 64] smatraju da se jedinstvena nanotubularna struktura TiO_2 dobija raslojavanjem kristalnih ravni anatasa usled prodora prisutnih Na^+ jona između slojeva ove kristalne forme tokom samog procesa hidrotermalne sinteze. U skladu sa dobijenim rezultatima predložen je tubularni model za hidrotermalno sintetisane nanotube TiO_2 .

1.3. Polianilin

Polianilin, kao jedan od najznačajnijih provodnih polimera, predstavlja specifičan organski sistem izgrađen od atoma ugljenika (C), vodonika (H) i heteroatoma azota (N). Jedinstveno svojstvo sopstvene provodljivosti polianilina proizilazi iz produžene π -konjugacije osnovnog lanca izgrađenog od naizmeničnih prostih i dvostrukih veza. Opšta formula baznih formi polianilina prikazana je na Slici 17.



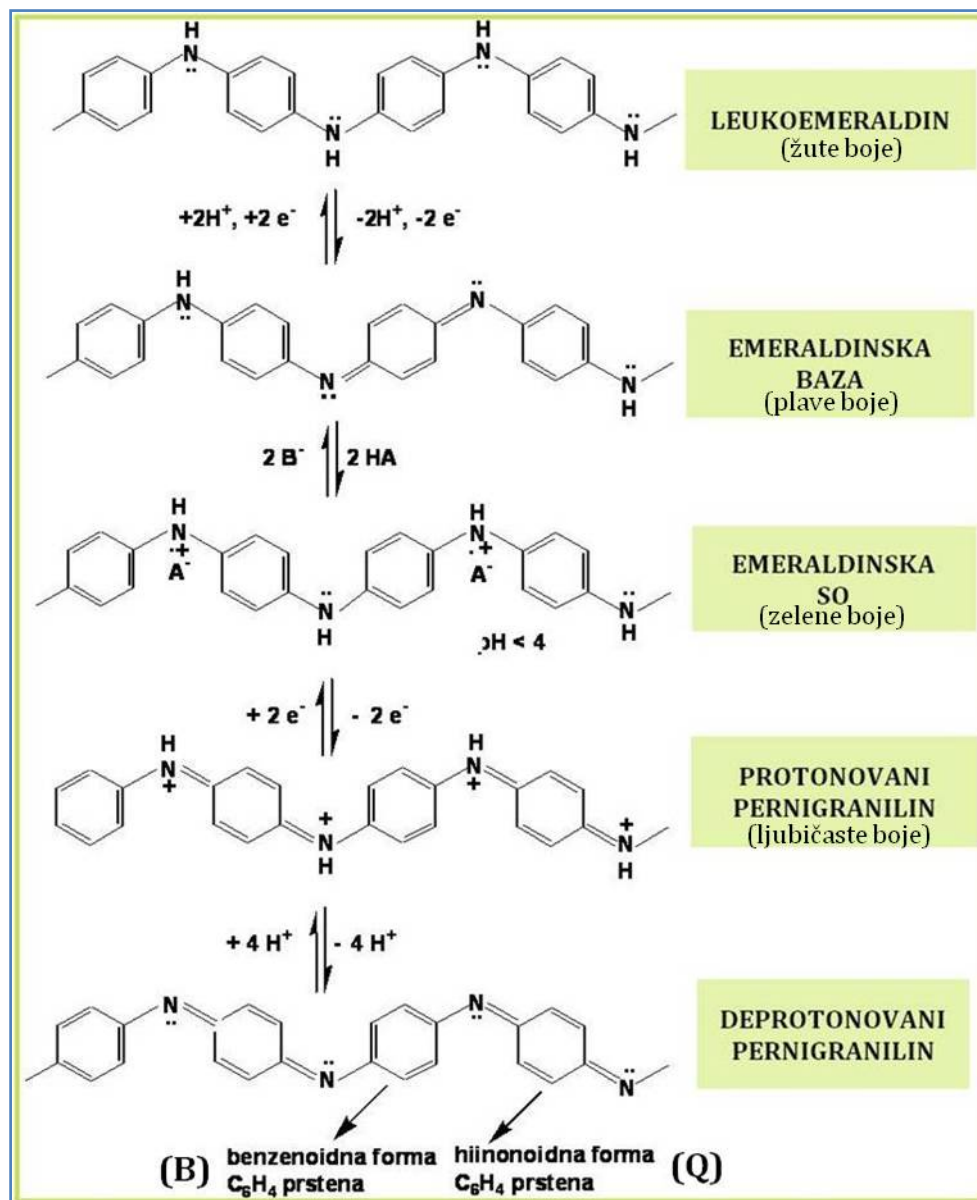
Slika 17. Opšta formula baznih formi polianilina.

1.3.1. Oksido-redukcione i kiselo-bazne forme polianilina

Jedna od osnovnih karakteristika polianilina zasnovana je na njegovim različitim redoks stanjima. Primenom različitih vrednosti za y u opštoj formuli polianilina dobijaju sledeće bazne forme:

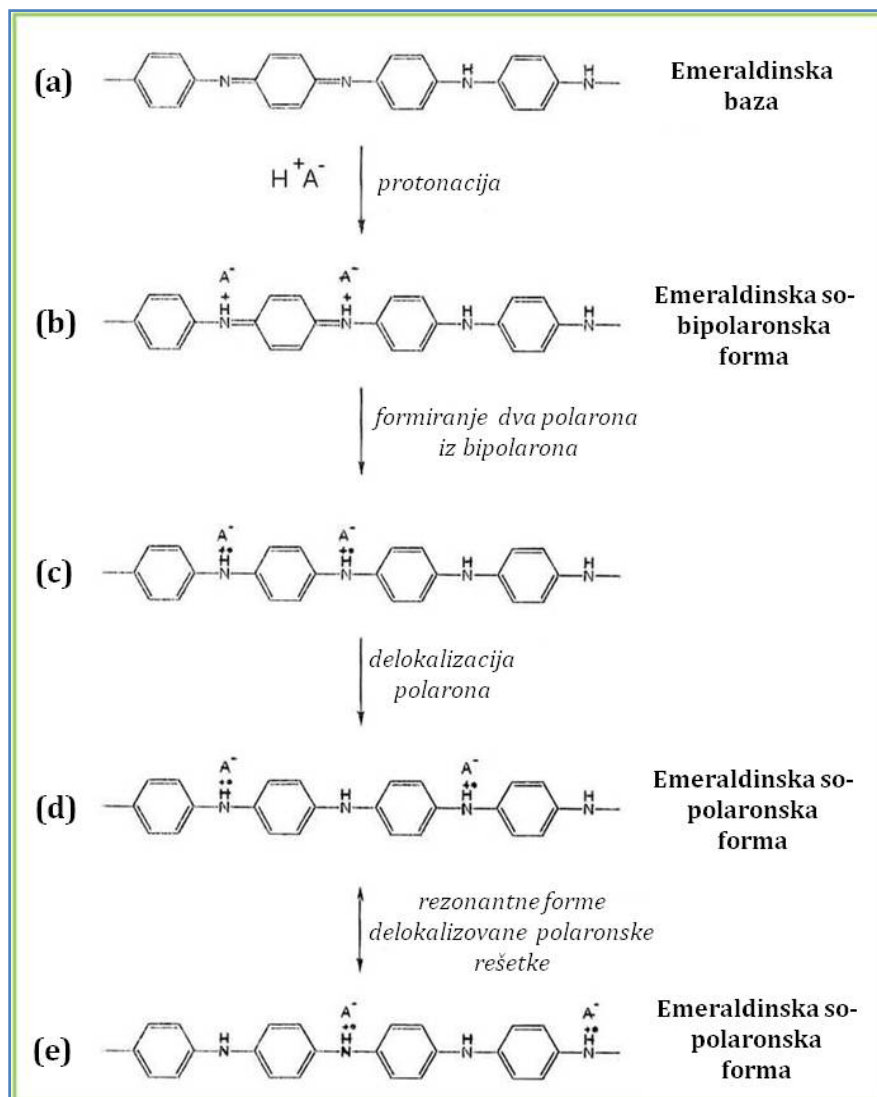
$y=0$	potpuno oksidovano stanje – pernigranilin
$y=0,25$	75% oksidovana forma – nigranilin
$y=0,5$	50% oksidovana forma – emeraldin
$y=1$	potpuno redukovano stanje – leukoemeraldin

Forme polianilina se međusobno razlikuju po fizičko-hemijskim svojstvima i to pre svega po elektroprovodljivosti i apsorpciji elektromagnetnog zračenja. Osobine polianilina se takođe mogu menjati i protonovanjem. Na Slici 18. prikazane su različite oksido-redukcione i kiselo-bazne forme polianilina. Ove forme se međusobno značajno razlikuju i to pre svega po boji (optičkim svojstvima), a zatim i po sposobnosti da provode električnu struju. Jedina forma polianilina koja pokazuje visoku električnu provodljivost jeste poluoksidovana, protonovana forma- emeraldinska so, zelene boje, čija provodljivost čak može dostići nivo metalne provodljivosti. Sve ostale forme polianilina (pernigranilin, nigranilin i leukoemeraldin) mogu se smatrati izolatorima. Na osnovu svojstva da mogu pokazivati električnu provodljivost reda veličine provodljivosti metala ($\sim 10^3$ S/cm) provodni polimeri su dobili naziv sintetički metali.



Slika 18. Različite oksido-redukcione i kiselobazne forme polianilin
(A- predstavlja anjon kiseline-dopant anjon).

Na Slici 19 moguće je uočiti da emeraldinska bazna forma sadrži jednake udele amino ($-\text{NH}-$) i imino ($=\text{N}-$) grupa. Do prelaska emeraldinske baze (EB), Slika 19 a) u emeraldinsku so (ES), Slika 19 b), dolazi tako što se iminska mesta protonuju kiselinom (HA) do bipolaronske (dikatjonske) forme. Bipolaronski oblik se dalje može preurediti u formu polarona, Slika 19 c), čijom se delokalizacijom duž polimernog lanca stvara tzv. delokalizovana polaronska rešetka koja po strukturi predstavlja radikal-katjonsku formu emeraldinske soli polianilina (Slika 19 d, e).



Slika 19. Polaron-bipolaron ravnoteža.

Prisustvo polaronskih i bipolaronskih formi u strukturi polianilina smatra se ključnim za provodljivost ovog provodnog polimera. Mehanizam elektroprovodljivosti polianilina još uvek nije do kraja ispitan, i istraživanja u ovoj oblasti su aktuelna već decenijama [65-67].

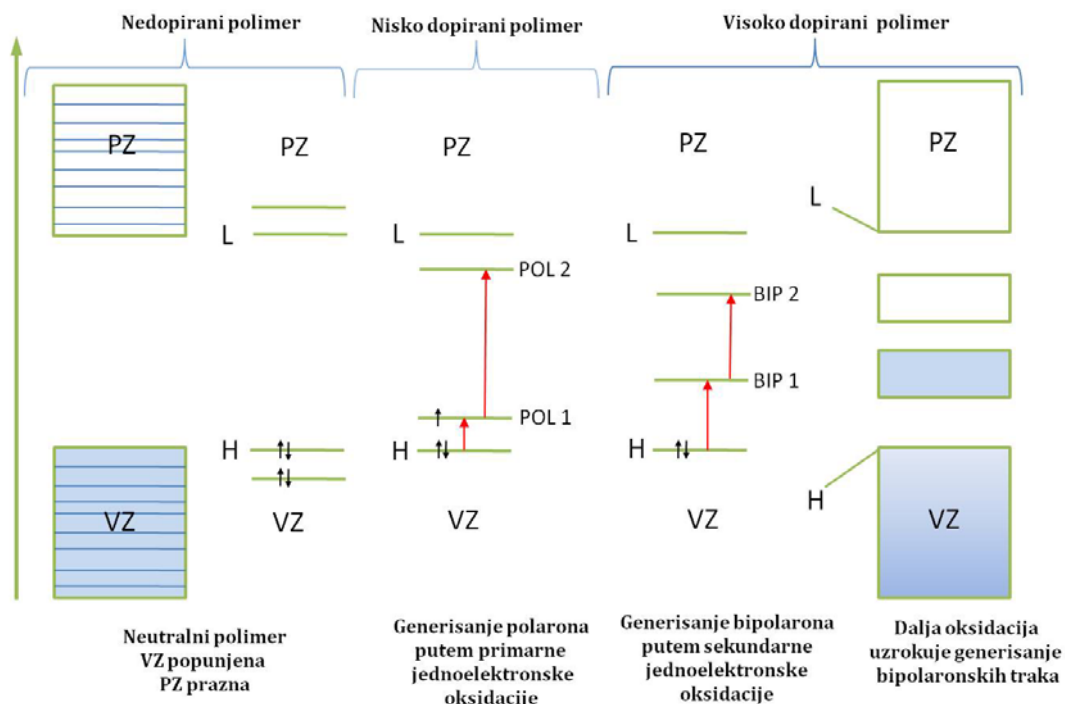
1.3.2. Dopiranje polianilina

Oksidacijom polianilina (hemijskom ili elektrohemijskom) dolazi do uklanjanja elektrona iz valentne trake. Kao posledica toga na polimernom lancu dolazi do stvaranja pozitivnog naelektrisanja u vidu radikal katjona (polarona) na atomima azota, $-NH^{+\bullet}-$ (emeraldin so na slikama 18 i 19) za koje se

elektostatičkim interakcijama vezuju anjoni (A^- : HSO_4^- , Cl^- , R ili $Ar-COO^-$ itd.), radi neutralizacije ukupnog naelektrisanja. Ovaj tip dopiranja spada u anjonsko, odnosno dopiranje p-tipa [68], a vezani anjoni zovu se kontra-joni ili dopant anjoni. Sa druge strane, redukcijom polianilinskog lanca dolazi do katjenskog, tj. do n-tipa dopiranja. Nastala naelektrisanja su generalno delokalizovana na više monomernih jedinica u polimernom lancu. Ona takođe prouzrokuju i relaksaciju geometrije sada naelektrisanog polimernog molekula u energetski favorizovane konformacije.

Provodljivost polianilina u velikoj meri zavisi od vrste dodatog dopanta (kiseline), kao i od nivoa dopiranosti. Nivo dopiranosti predstavlja broj ugrađenih dopant jona ili molekula po monomernoj jedinici. Izražava se u mol % i nije moguće postići nivo dopiranosti od 100 mol %.

Struktura traka u konjugovanim polimerima kao funkcija p-tipa dopiranja, prema modelu bipolarona, prikazana je na Slici 20 [69].



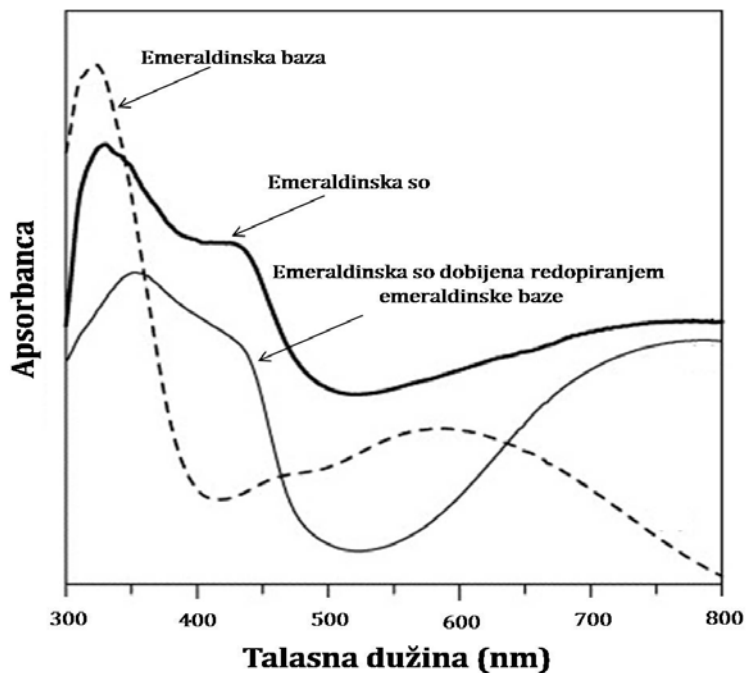
Slika 20. Struktura traka u konjugovanim polimerima kao funkcija p-tipa dopiranja.

Polaronski i bipolaronski nivoi nalaze se unutar energetskog procepa između valentne i provodne trake. Kao što se može uočiti na Slici 20, povećanje

nivoa dopiranosti vodi formiranju polaronskih, odnosno bipolaronskih traka unutar energetskog procepa provodnog polimera. Naime, kod nisko dopiranih sistema dolazi do formiranja diskretnih polaronskih nivoa unutar energetskog procepa provodnog polimera.

Prema jednom od modela provodljivosti (model bipolarona) koji je razvijen u najvećoj meri na polipirolu i politiofenu [70], kod visoko dopiranih sistema polaronski nivoi spontano prelaze u bipolaronske nivoe a sa daljim povećanjem nivoa dopiranosti bipolaronski nivoi formiraju bipolaronske trake unutar energetskog procepa provodnog polimera (Slika 20). Ovaj model smatra da su bipolaroni nosioci naelektrisanja koji su odgovorni za provodljivost provodnog polimera. Prema drugom modelu (model polaronske rešetke) unutar energetskog procepa formira se široka, polupopunjena polaronska traka, a za glavne nosioce naelektrisanja, odgovorne za pojavu električne provodljivosti polianilina, smatraju se polaroni (radikal katjoni). Kao podrška modelu polaronske rešetke postoje radovi u kojima su vršena paralelna merenja EPR signala i električne provodljivosti polianilina [71] kao i radovi sa kvantno-hemijskim semiempirijskim [72] i *ab initio* izračunavanjima [73]. Iako neki teorijski radovi predviđaju da je bipolaronski oblik (dikatjon kod polianilina, slika 19) energetski povoljniji oblik od polaronskog [74], u novije vreme je široko prihvaćeno da su polaroni nosioci naelektrisanja odgovorni za visoku provodljivost polianilina [68]. Pokazano je takodje da su, pored polaronskih, u manjoj količini prisutne i bipolaronske forme u provodnom obliku polianilina, ali bipolaronske forme nisu povezane sa provodnim regionima u polimeru [75].

Pomenuti kvantno-mehanički semiempirijski proračuni simuliranjem eksperimentalnih uslova omogućavaju dobijanje spektara koji su u potpunoj saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim spektrima. Naime, kada se polimerni lanci nalaze u konformaciji kompaktne klubadi, apsorpcioni spektar emeraldinske provodne polianilinske soli poseduje traku na 330 nm koja odgovara π - π^* prelazu tj. vrednosti energetskog procepa polianilina, kao i trake na 430 i 800 nm koje odgovaraju π -polaron i polaron- π^* prelazima, redom (Slika 21) [68].



Slika 21. UV-Vis spektar emeraldinske soli i emeraldinske baze polianilina.

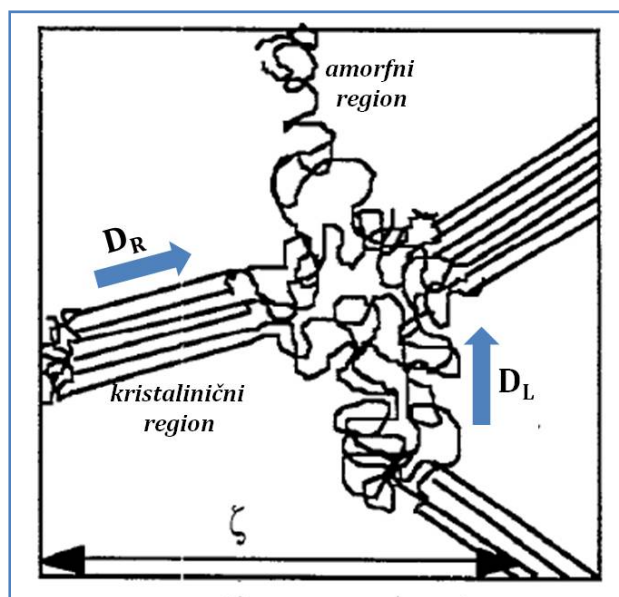
Slika adaptirana sa dozvolom iz reference [68]. "Copyright ©(2007) Elsevier, L.M. Huang, Spatially electrodeposited platinum in polyaniline doped with poly(styrene sulfonic acid) for methanol oxidation, Journal of Power Sources, Elsevier".

Sa druge strane, emeraldinska baza, neprovodna polianilinska forma, poseduje apsorpcionu traku na 320 nm i odgovara $\pi-\pi^*$ elektronskom prelazu tj. vrednosti energetskog procepa polimera. Široka traka koja se u spektru čistog polianilina pojavljuje na 580 nm odgovara "B \rightarrow Q ekscitonu" koji se formira intramolekulskim prelazom sa najvišeg popunjenog energetskog nivoa centriranog na B prstenu na najniži nepopunjeni energetski nivo centriran na Q prstenu. Redopiranje emeraldinske baze organskim ili neorganskim kiselinama omogućava ponovno dobijanje provodne emeraldinske soli sa željenim kontra-jonom i drugačijim svojstvima u odnosu na originalnu emeraldinsku so (npr. poboljšana rastvorljivost ili električna provodljivost) (Slika 21).

1.3.3. Magnetna svojstva polianilina

Provodni polimeri u svojoj strukturi mogu posedovati dobro uređene, kristalinične regione koji pokazuju metalnu provodljivost. Sa druge strane potpuno neuređeni segmenti u strukturi polimera definisani su kao amorfni regioni i njihova provodljivost odgovara kvazi-jednodimenzionalnom skokovitom (eng.

"hopping") tipu provodljivosti [76]. Petpostavlja se da svaki pojedinačni polimerni lanac poseduje svoje amorfne i kristalinične regione (Slika 22).



Slika 22. Kristalinični i amorfni regioni unutar provodnog polimernog materijala. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. [76]. "Copyright©(1999)Elsevier, B. Beau, NMR evidence for heterogeneous disorder and quasi-1D metallic state in polyaniline CSA, Synthetic Metals, Elsevier".

Nosioci naelektrisanja se kroz polimerni lanac kreću prolazeći kako kroz kristalinične, tako i kroz amorfne segmente. Međutim postoji značajna razlika u brzini kretanja naelektrisanja kroz različito uređene regione, što za posledicu ima veoma brzo kretanje kroz kristalinične regione, dok je kretanje kroz amorfne regione značajno usporeno.

Na osnovu pomenutih razlika u brzini kretanja naelektrisanja moguće je definisati brzinu difuzije naelektrisanja kroz polimerni lanac (1.5) [76]:

$$1/D_{II} = C_L/D_L + C_R/D_R \quad (1.5)$$

gde je: D_{II} - brzina difuzije naelektrisanja unutar polimernog lanca

D_L - brzina difuzije naelektrisanja unutar amornog dela polimernog lanca

D_R - brzina difuzije naelektrisanja unutar kristaliničnog dela lanca

C_L - relativna dužina amornog dela polimernog lanca

C_R - relativna dužina kristaliničnog dela polimernog lanca

pri čemu je $C_L + C_R = 1$.

Razjašnjenje kretanja nosilaca naelektrisanja kroz različite regione unutar polimernih lanaca u velikoj meri omogućava lakše razumevanje kako samog mehanizma provodljivosti, tako i magnetne osobine polianilina.

Postojanje dijamagnetnih $[(-B-NH^+=Q=NH^+)_n(-B-NH-)_2n](A^-)_{2n}$ i paramagnetnih $[(-B-NH^{\bullet+}-B-NH-)_n](A^-)_n$ jedinica u strukturi polianilina navelo je istraživačke timove da se bave ispitivanjem magnetnih osobina ovog provodnog polimera. Od perioda kada su Sugawara i Teki [77, 78] pronašli feromagnetno uređenje spinova u m-fenilkarbenskim oligomerima, sinteza organskih feromagnetna predstavlja jedan od najvećih izazova u oblasti sintetičkih metala, kakav je polianilin. Ispitivanja magnetnih svojstava polianilina i njegovih derivata otvaraju mogućnosti za dobijanje podataka od fundamentalnog značaja koji se odnose na nosioce naelektrisanja (polaroni i bipolaroni), kao i na nesparene spinove u ovim sistemima, a podjednako su važna i sa stanovišta primene polianilina i materijala na bazi ovog polimera, odnosno dobijanja novih magnetnih materijala.

Ustanovljeno je da magnetna susceptibilnost dopiranog polianilina u najvećoj meri zavisi od načina njegove sinteze (vrste dopanta i nivoa dopiranosti), kao i od uslova merenja (temperature i jačine magnetnog polja) [79-81]. Sa druge strane, sama vrednost magnetne susceptibilnosti daje veoma važne informacije o prirodi elektronskih stanja koja se nalaze u blizini Fermijevog nivoa.

Ukupna magnetna susceptibilnost (χ_{tot}) se može predstaviti kao zbir dijamagnetne (χ_{dia}), Paulijeve (χ_{Pauli}) i Kirijeve (χ_{Kiri}) susceptibilnosti (1.6) [79, 82, 83]:

$$\chi_{tot} = \chi_{dia} + \chi_{Pauli} + \chi_{Kiri} \quad (1.6)$$

Dijamagnetni doprinos ukupnoj susceptibilnosti predstavlja veličinu koja potiče od svih prisutnih atoma u polianilinu i ne zavisi ni od stepena protonacije ni od temperature [79, 82, 83]. Ova vrednost se najčešće oduzima od ukupne susceptibilnosti i predstavlja korekciju merenja.

Paulijeva susceptibilnost je takođe temperaturno nezavisna veličina, ali u velikoj meri zavisi od stepena protonacije i njen doprinos u ukupnoj susceptibilnosti se može izraziti sledećom formulom (1.7):

$$\chi_{\text{Pauli}} = 2\mu_B^2 N(E_F) \quad (1.7)$$

gde je: $N(E_F)$ – gustina stanja („one sign spin“) na Fermijevoj energiji

μ_B – Borov magneton

Paulijeva susceptibilnost je direktna mera gustine stanja i smatra se posledicom postojanja delokalizovanih spinova unutar kristaliničnih tj. metalnih regiona polimera.

Sa druge strane, temperaturno zavisna Kirijeva susceptibilnost se javlja kao posledica postojanja trapovanih spinova u amorfim regionima polimera koji su lokalizovani na jedan polimerni lanac ili defekt u strukturi i može se izraziti sledećom zavisnošću:

$$\chi_{\text{Kiri}} = C/T \quad (1.8)$$

gde je: C - Kirijeva konstanta

T – temperatura

Na osnovu ispitivanja magnetne susceptibilnosti polianilina i njegovih derivata, Kahol i saradnici [84-87] su pokazali da se jednostavna interpretacija linearnog dela χT -T krive za deo koji se odnosi na Paulijev doprinos u ukupnoj susceptibilnosti ne može najtačnije primeniti za polianilin i manje provodne polimerne materijale. Razlog tome leži u činjenici da je najveći broj spinova lokalizovan i da je kao posledica toga gustina stanja na Fermijevom nivou veoma mala ili jednaka nuli. Za ovako neuređen sistem, par polarona tzv. bipolaron može biti formiran na osnovu snažne interakcije izmene koja se izražava preko konstante sprezanja J. Magnetno ponašanje se s tim u vezi može odrediti na osnovu distribucije konstante sprezanja između parova. Jednostavan model izmene spregnutih parova predložen od strane Kahola i saradnika prikazan je jednačinom:

$$\chi = f_P \int \chi_{PAIR} P(J) dJ + (1 - f_P) N^2 \mu_B^2 / k_B T \quad (1.9)$$

gde je: f_P – frakcija ukupnog broja spinova organizovanih u parove

$P(J)$ – funkcija distribucije sprezanja parova

N – broj spinova u neuređenom sistemu

χ_{PAIR} – magnetna susceptibilnost spregnutih spinova izražena je formulom:

$$\chi_{PAIR} = (N^2 \mu_B^2 / k_B T) [3 + \exp(-2J / k_B T)] \quad (1.10)$$

Vrednost konstante sprezanja varira od J_{\min} do J_0 . Predpostavljajući da je $P(J) = \text{const}$ i da je $J_0 \gg T$ gornja jednačina može biti pojednostavljena:

$$\chi T = f_P \mu_B^2 [(2/3) \ln(3/4)(N/J_0) + N^2 \mu_B^2 (1 + f_P) / 3k_B] \quad (1.11)$$

što omogućava linearnu zavisnost $\chi T - T$. Ovaj model je uspešno iskorišćen u razjašnjavanju magnetnih svojstava polianilina, njegovih blendi i derivata [84-87].

Sa druge strane, Raghunathan i saradnici [80] su na osnovu EPR merenja utvrdili da pri visokom stepenu protonacije dolazi do formiranja bipolaronskih od početno formiranih polaronskih struktura. Na osnovu teorijskih izračunavanja objasnili su mogućnost nastajanja bipolaronskih formi koje se javljaju kao posledica dopiranja. Naime, usled dopiranja polimernog lanca, koncentracija nastalih polaronskih formi značajno raste, što uslovljava njihovu destabilizaciju i za posledicu ima transformaciju polaronskih u bipolaronske forme. Dakle, povećanje koncentracije nesparenih spinskih vrsta koje su nosioci paramagnetizma (polaroni) vodi njihovom sprezanju u sparene spinske vrste (bipolaroni) [80, 88, 89], i očekuje se da temperaturno nezavisna Paulijeva susceptibilnost opada sa povećanjem nivoa dopiranosti polianilina [79].

Pored pomenutih, neophodno je istaći još nekoliko važnih parametara koji se upotrebljavaju za opisivanje magnetnih svojstava materijala, i to:

1. Saturaciona magnetizacija M_s (emu g^{-1}) odgovara magnetizaciji pri kojoj je postignuto potpuno uređenje svih magnetnih momenata u ispitivanom materijalu;

2. Remanentna magnetizacija M_r (emu g^{-1}) predstavlja sposobnost materijala da zadrži (sačuva) izvesnu količinu preostalog magnetnog polja nakon što se usled dostizanja saturacije dejstvo magnetne sile ukloni;
3. Koercitivnost H_c (O_e) predstavlja količinu reverznog magnetnog polja koje se mora primeniti na magnetni materijal da bi se vrednost magnetizacije vratila na nulu [90].

Iz opsežnih istraživanja koja se bave ovom problematikom izdvojena su ona koja su bila od ključne važnosti za razvoj ove oblasti. Na primer, Sariciftci i saradnici [91] su EPR spektroskopijom ispitivali provodne PANI filmove dopirane kamfor-sulfonskom kiselinom i utvrdili postojanje temperaturno nezavisne Paulijeve susceptibilnosti u opsegu temperatura između 300 K i 50 K, kao i postojanje Kirijeve susceptibilnosti na temperaturama ispod 50 K. Posebno interesantno istraživanje vršeno je od strane Kahola i saradnika [84] u kojem je uočeno postojanje Paulijeve susceptibilnosti u baznoj formi polianilina, i pored činjenice da se ova forma smatra električnim izolatorom. Postoje brojne studije o magnetnim svojstvima polianilina, ali publikacije koje se odnose na ispitivanje njegovih feromagnetnih svojstava su veoma retke [92-95]. Trivedi je objavio istraživanja u kojima elektrohemijski sintetisan PANI dopiran visoko funkcionalizovanim dopantom kakav je 2,6-hinon disulfonska kiselina pokazuje feromagnetna svojstva [92]. Odsustvo koplarnarne orijentacije dopanta smatra se osnovom za dobijanje feromagnetnog uređenja. Yoshizawa i saradnici uz pomoć EPR spektroskopije detektovali su na niskoj temperaturi feromagnetne interakcije između spinova u polianilinu sa meta kuplovanim anilinskim jedinicama [93] i njegovih n-dodecil supstituisanih derivata [94]. Blagi feromagnetizam na 300 K uočen je kod polianilina dopiranog Ni^{2+} jonima [95].

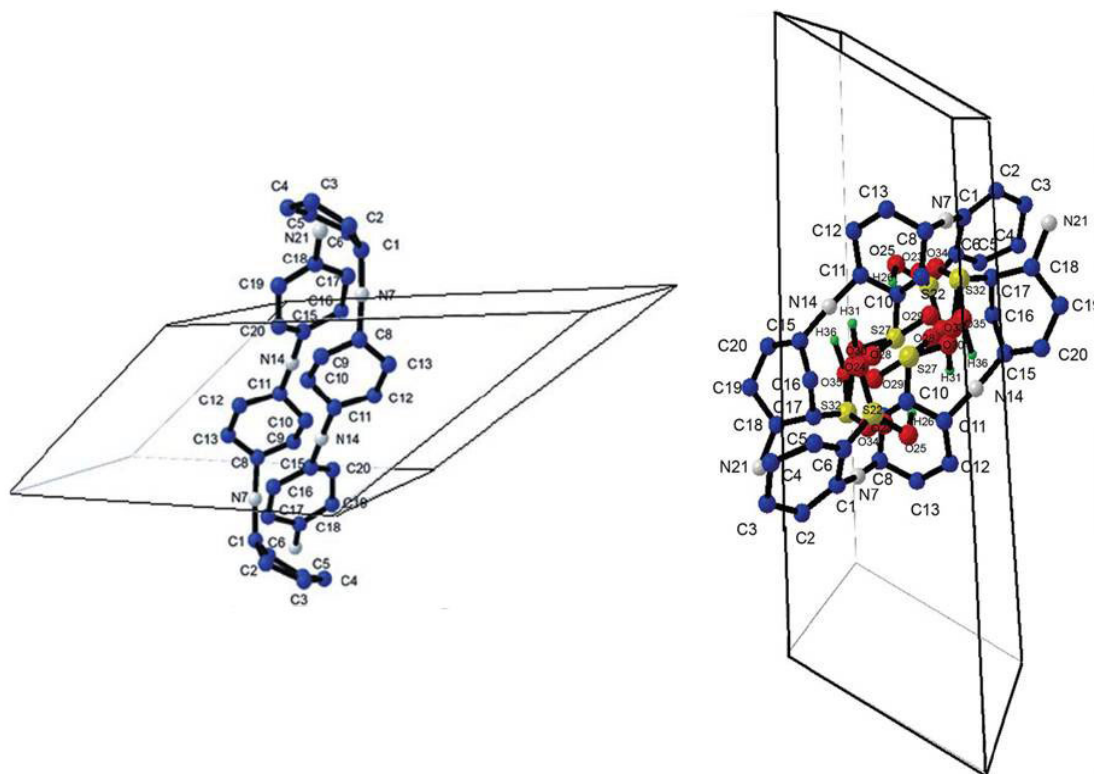
1.3.4. Kristalografska struktura polianilina

Već je ranije pomenuto da polianilin spada u grupu semikristalnih polimera koji u okviru svoje strukture poseduju dva regiona i to: potpuno uređene kristalinične regione i neuređene amorfne regione.

Dok su istraživanja koja omogućavaju razumevanje kristalografske strukture konvencionalnog polianilina brojna [96-98], kristaliničnost

polianilinskih nanostruktura još uvek predstavlja pravu nepoznanicu. Razlog tome leži u kompleksnosti nanostrukturnih sistema. Naime, kristalna struktura polianilina pre svega zavisi od načina njegove sinteze. Opsežna istraživanja u ovoj oblasti pokazuju da polianilin sintetisan u prisustvu hlorovodonične kiseline (standardni polianilin) poseduje značajne razlike u kristalografskoj strukturi u poređenju sa polianilinom sintetisanim u prisustvu sumporne kiseline (sulfonovani polianilin). Rezultati ovih istraživanja pokazuju da je kristaliničnost sulfonovanog polianilina značajno povećana u poređenju sa standardnim polianilinom [99]. U cilju dobijanja podataka koji se odnose na same jedinične ćelije ovih sistema, eksperimentalno dobijeni difraktogrami upoređivani su sa difraktogramima dobijenim kompjuterskom simulacijom za definisane granične uslove. Iako oba ova tipa polianilina poseduju trikliničnu kristalnu rešetku sa $P1$ prostornom grupom simetrije, parametri njihovih elementarnih kristalnih ćelija se značajno razlikuju. Proces sulfonovanja polianilina za posledicu ima značajno povećanje zapremine jedinične ćelije sulfonovanog u poređenju sa standardnim polianilinom. Jedan od modela dobijenih kompjuterskom simulacijom koji opisuje uređenje polimernih lanaca u sulfonovanom i standardnom polianilinu prikazan je na Slici 23. U slučaju standardnog polianilina, benzenovi prstenovi i atomi azota glavnog polimernog lanca pružaju se duž praca kristalnih ravni. Iako se atomi azota iz amino grupa nalaze sa iste strane polimernog lanca, azoti iz susednih polimernih lanaca su razdvojeni jedan od drugog. S tim u vezi, mogućnost za formiranje vodoničnih veza između atoma azota koji potiču iz susednih polimernih lanaca je veoma mala. Takođe je moguće uočiti da nisu svi benzenovi prstenovi u istoj ravni, što za posledicu ima formiranje neuređenih regiona. U slučaju sulfonovanog polianilina, benzenovi prstenovi, atomi azota koji potiču iz glavnog polimernog lanca, kao i sulfonske grupe (iz H_2SO_4) su uređeni duž pravca kristalnih ravni i svi atomi se nalaze u istoj ravni. Sulfonske grupe dva susedna polimerna lanca se nalaze sa iste strane, međusobno su približene. Ovakva prostorna konformacija ukazuje na mogućnost formiranja izvesnih elektrostatičkih interakcija i vodoničnih veza unutar samog polimernog lanca i to između amino i sulfonskih grupa koje se nalaze sa iste strane polimernog lanca. Kao posledica

postojanja vodoničnih veza dolazi do intramolekulske ciklizacije i formiranja šestočlanog prstena između sulfonskih grupa susednih polimernih lanaca.



Slika 23. Uređenje polimernih lanaca u standardnom i sulfonovanom polianilinu . Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. [99]. Copyright©2010 Wiley Periodicals, S. Bhadra et al., Synthesis of water soluble sulfonated polyaniline and determination of crystal structure Journal of Applied Polymer Science, John Wiley and Sons.

Najnovija istraživanja pokazuju da morfologija sintetisanih polianilina u velikoj meri zavisi od kristalogrfskog uređenja oligoanilinskih vrsta koje nastaju u toku samog procesa sinteze [100]. U okviru ovih istraživanja je ispitivana kristalna struktura oligoanilina formiranih u različitim stadijumima sinteze polianilina. Uporednom analizom molekulske i kristalne strukture produkata dobijenih u ranim fazama sinteze polianilina dat je značajan doprinos u razjašnjavanju veze između kristalografije i morfologije polianilinskih nanostrukture [100].

U okviru ove doktorske disertacije ispitivana je kristalna struktura sulfonovanog polianilina.

1.3.5. Sinteza polianilina

Metode za sintezu provodnih polimera, među kojima se nalazi i polianilin, moguće je podeliti u tri grupe, i to:

- Elektrohemijska anodna polimerizacija
- Hemijska oksidativna polimerizacija
- Posebne metode hemijske polimerizacije :
 - fotohemijska polimerizacija
 - biokatalitička polimerizacija
 - plazma polimerizacija
 - polimerizacije na nanometarskoj skali, itd.

Elektrohemijska anodna polimerizacija bazirana je na dobijanju elektroprovodnih i elektroaktivnih polimernih proizvoda u vidu filma na provodnoj elektrodi. Ova metoda pruža mogućnost kontrole debljine filma, njegove elektroaktivnosti i elektrohromnog ponašanja, kao i mogućnost kontrole brzine polimerizacije.

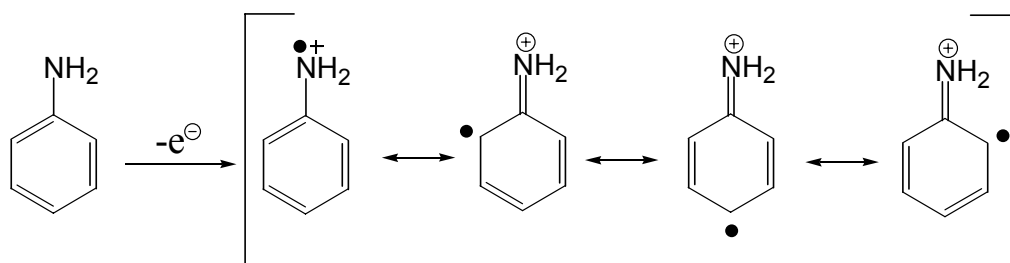
Nasuprot elektrohemijskoj polimerizaciji koja se koristi kao metoda za dobijanje filmova u kontrolisanim uslovima na provodnoj podlozi (elektrodi), **hemijska oksidativna polimerizacija** predstavlja metodu za dobijanje većih količina polimera, najčešće prahova. Prednost ove metode takođe se ogleda i u mogućnosti za dobijanje provodnih prevlaka i na različitim (provodnim i neprovodnim) podlogama.

Posebne metode hemijske polimerizacije predstavljaju specifične reakcije u kojima se kao inicijatori za reakciju polimerizacije koriste izvori svetlosti različitih talasnih dužina, zatim enzimi, kao i plazma. Procesi polimerizacije na nanometarskoj skali predmet su opsežnih istraživanja prethodnih godina jer nude mogućnost dobijanja nanomaterijala specifičnih svojstava [90].

Za sintezu materijala koji su predmet ispitivanja ove doktorske disertacije korišćena je metoda hemijske oksidativne polimerizacije anilina bez dodatka kiselina.

1.3.6. Mehanizam hemijske oksidativne polimerizacije anilina bez prisustva kiseline

Hemijska oksidativna polimerizacija anilina se izvodi u prisustvu snažnih oksidacionih sredstava. Jednoelektronska oksidaciona sredstva poseduju sposobnost da uklanjanjem jednog elektrona iz monomera anilina formiraju radikal katjonske strukture koje u hemijskom smislu predstavljaju ravnotežne rezonantne strukture (Slika 24). Ovako nastale radikal-katjonske forme dalje reaguju sa drugim monomerima anilina dajući dimerne strukture koje u međusobnom reakcijama doprinose daljem rastu polimernog lanca (do terminacije).

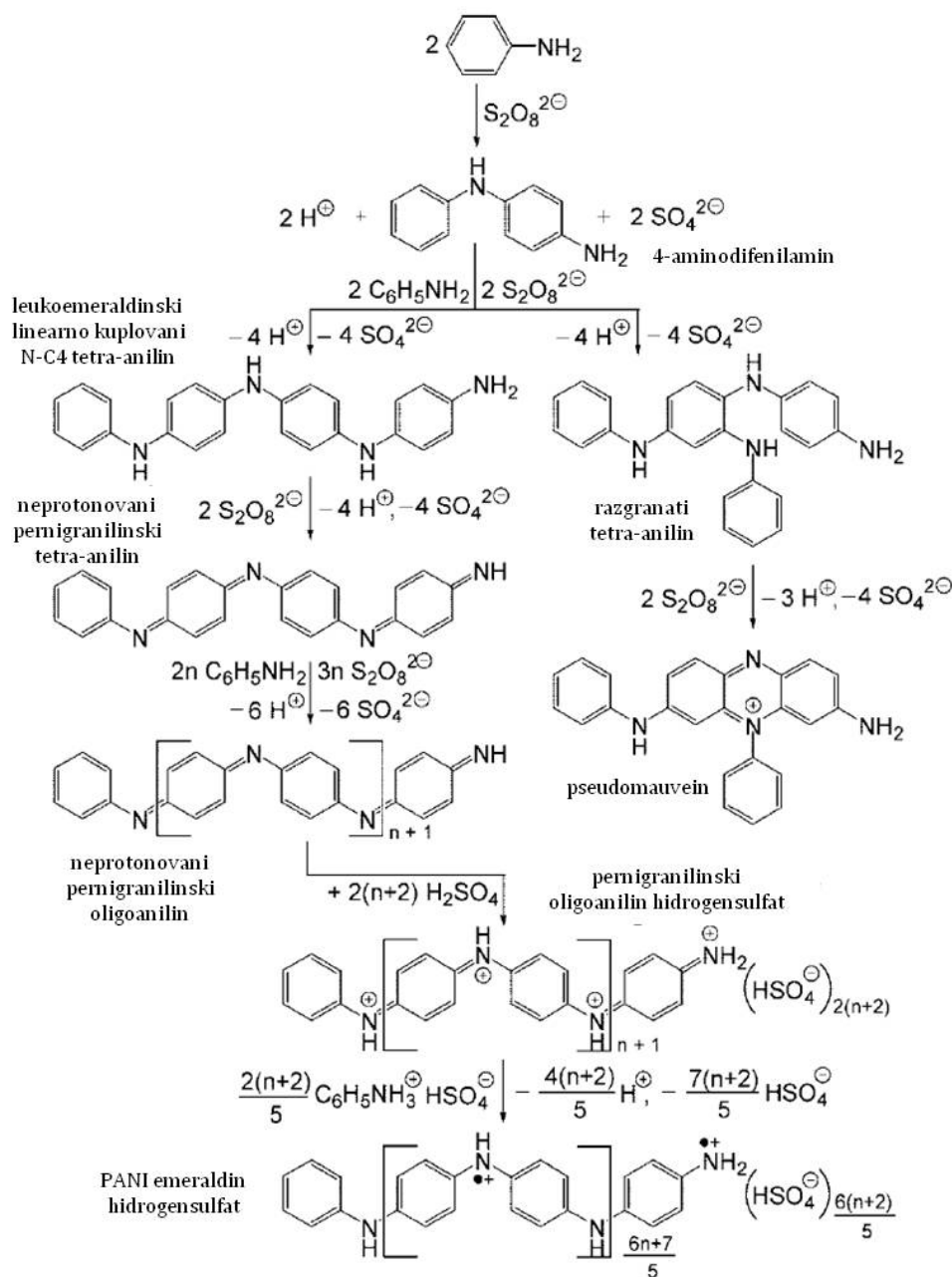


Slika 24. Rezonantne radikal-katjonske strukture nastale oksidacijom anilina.

Jedno od najčešće korišćenih oksidacionih sredstava u procesu hemijske oksidativne polimerizacije anilina predstavlja amonijum-peroksidulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, u daljem tekstu APS. U slučaju dvoelektronskog oksidacionog sredstva, kakav je APS, oksidacijom anilina nastaje reaktivna vrsta nitrenijum katjon **[101,102]**

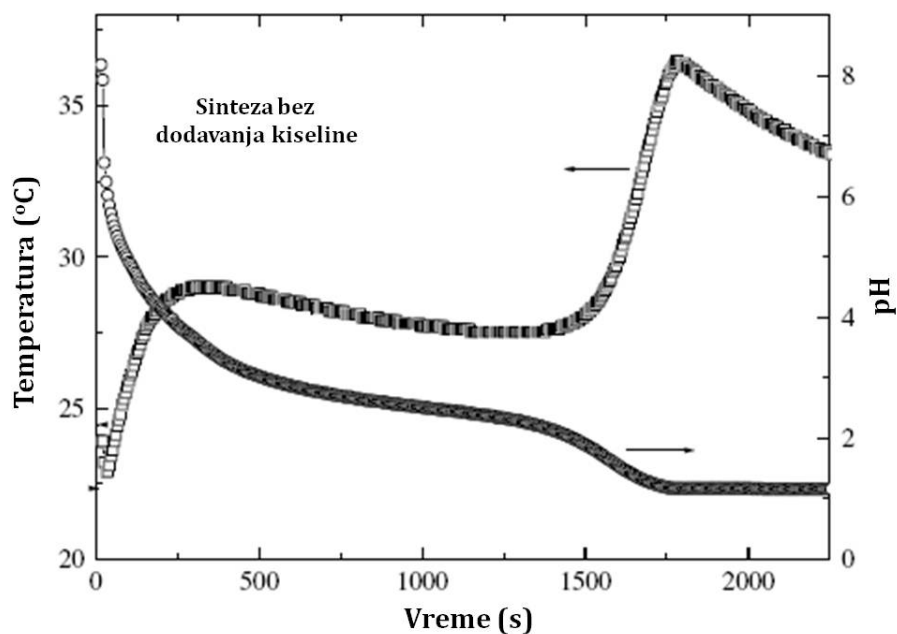
Značajan napredak u razjašnjavanju mehanizama hemijske oksidativne polimerizacije anilina u vodi, bez dodatka kiseline, postignut je upoređivanjem rezultata dobijenih teorijskim proračunima sa eksperimentalno dobijenim rezultatima **[102-106]**. Teorijski pristup razjašnjenju mehanizma polimerizacije anilina bio je baziran na MNDO-PM3 semi-empirijskim kvantno hemijskim proračunima toplote nastajanja oligomernih intermedijera anilina **[102-106]**.

Detaljan šematski prikaz polimerizacije anilina u vodi uz pomoć peroksidisulfata dat je na Slici 25 **[107]**.



Slika 25. Reakcija hemijske oksidativne polimerizacije anilina. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. [107]. "Copyright©2009, American Chemical Society, G. Ćirić-Marjanović et al. Synthesis and Characterization of Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Silica Nanocomposites, The Journal of Physical Chemistry B, American Chemical Society".

Oksidacija anilina sa amonijum peroksidisulfatom predstavlja egzotermni proces, koji je moguće pratiti jednostavnim merenjem promene temperature reakcione smeše tokom polimerizacije. Zavisnost temperature (T) i pH vrednosti reakcione smeše od vremena trajanja polimerizacije (t) prikazana je na Slici 26 [108].



Slika 26. Zavisnost temperature i pH vrednosti reakcione smeše od vremena trajanja polimerizacije. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. [108]. Copyright©2005 Wiley, E. Konyushenko et al., *Polyaniline nanotubes: conditions of formation*, Polymer International, John Wiley and Sons.

Na grafiku zavisnosti temperature od vremena moguće je uočiti prisustvo dve egzotermne faze koje su razdvojene tzv. „atermalnim“ periodom u toku kojeg je razmena toplote zanemarljivo mala [108].

Na početku egzotermne faze polimerizacije anilina uz pomoć peroksidisulfata, bez dodatka kiseline, pH vrednost reakcionog sistema iznosi 7-8 (Slika 26). Kao posledica toga dolazi do brze oksidativne oligomerizacije neprotonovanih molekula anilina koji preovlađuju nad anilinium katjonima ($pK_a = 4,6$). Kako u toku samog procesa polimerizacije kao sporedni proizvod nastaje sumporna kiselina, to kiselost reakcione smeše neprekidno raste [101, 102, 108]. Najpre dolazi do formiranja lineranih N-C4 i N-C2 kuplovanih anilinskih oligomera malih molekulskih masa (4-aminodifenilamin, 2-aminodifenilamin itd.) sa jedne strane i razgranatih oligoanilina sa druge strane (Slika 25) [102-106]. Intramolekulskom oksidativnom ciklizacijom razgranatih anilinskih oligomera uz pomoć APS-a, dolazi do formiranja supstituisanih fenazina (pseudomauvein, itd.) [102-106]. Kako koncentracija peroksidisulfata brzo opada, polimerizacioni mehanizam se menja i sve više postaje baziran na redoks reakcijama između

oksidacionog sredstva (potpuno oksidovanih dimera (N-fenil-1,4-benzohinondiimin) i oligomera u višem oksidacionom stanju (npr. pernigranilinskog tipa)) i redukujućeg sredstva (monomera anilina, dimera i oligomera u nižem oksidacionom stanju (npr. leukoemeraldinskog tipa)) [102-106]. Oligoanilini niskih molekulskih masa, koji nastaju na početku reakcije oksidacije anilina u sistemu bez dodatka kiseline, su neprotonovani i slabo rastvorni u vodi. Na $\text{pH} \leq 4,6$ anilinjum katjon, koji predstavlja mnogo slabije redukciono sredstvo u odnosu na neprotonovani anilin, postaje prisutan kao dominantna vrsta u odnosu na neutralni anilin [102-106]. Sa druge strane, neprotonovani pernigranilinski oligoanilini predstavljaju mnogo slabije oksidaciono sredstvo u odnosu na peroksidisulfat, što za posledicu ima značajno usporenje oksidativne oligomerizacije sa opadanjem pH vrednosti i pojavu atermalnog perioda na $\text{pH} \sim 3,5$. Na ovoj pH vrednosti koncentracija anilinjum katjona je približno 10 puta veća u odnosu na koncentraciju neprotonovanih molekula anilina. Nasuprot tome, protonacija pernigranilinskih oligoanilina još uvek nije moguća, jer se ista odvija na znatno nižim pH vrednostima ($\text{pH} < 2,5$).

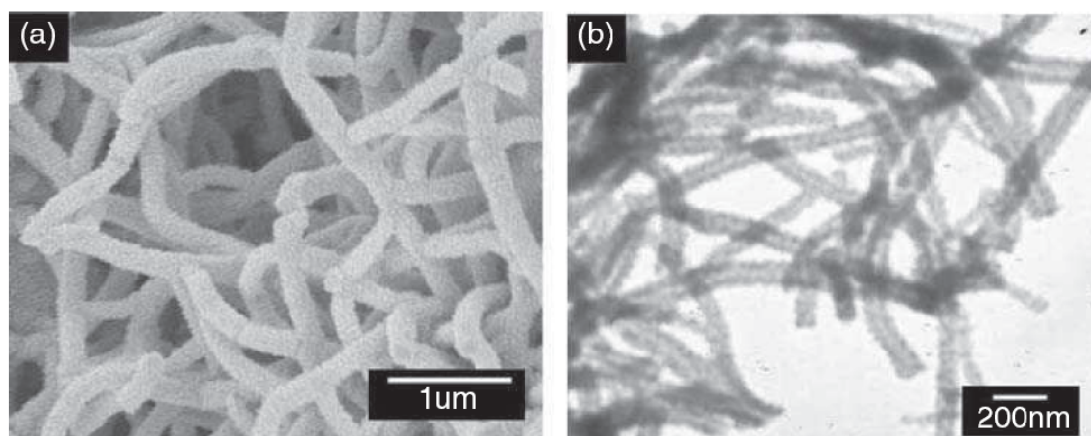
Početak druge egzotermne faze vezan je za opadanje pH vrednosti na nivo koji omogućava protonaciju pernigranilinskih oligoanilina ($\text{pH} < 2,5$). Usled protonacije dolazi do značajnog povećanja rastvorljivosti i oksidativne sposobnosti protonovanih vrsta [102-106]. Ovako nastale protonovane pernigranilinske vrste dalje stupaju u reakciju sa preostalim anilinjum katjonima i redukovanim segmentima delimično oksidovanih oligoanilina formirajući duge polianilinske lance. Ovako nastali polianilinski lanci se nalaze u formi emeraldinske soli u kojima dominira N-C4 način vezivanja monomernih jedinica. Formiranje polianilina u formi polaronske rešetke u ovoj fazi pospešeno je i protonacijom sulfatnih anjona kojom nastaju hidrogensulfatni anjoni na $\text{pH} < 2,5$ (pK_{a2} sumporne kiseline je ~ 2), koji, budući jednovalentni, indukuju razdvajanje polarona (Slika 19 c, d) i njihovo ravnomerno raspoređivanje duž polimernog lanca [102-106]. Nakon što temperatura reakcije smeše dostigne maksimum, nastupa postpolimerizacioni period u kojem dolazi do hlađenja reakcionog medijuma do sobne temperature.

Nastale fenazinske strukture smatraju se odgovornim za formiranje polianilinskih tuba nanometarskih dimenzija [102-106]. Naime, pretpostavlja se da fenazinske jedinice iniciraju uređenje oligomera („stacking“ mehanizam) čime ovako nastale strukture predstavljaju kalupe za rast polianilinskih nanotuba. Intramolekulska protonacija dovodi do interakcije između sulfonskih grupa i iminskih mesta na PANI lancima što pomaže stabilizaciji nastalih struktura [102-106].

1.3.7. Svojstva polianilina sintetisanog hemijskom oksidativnom polimerizacijom bez prisustva kiseline

Struktura i morfologija

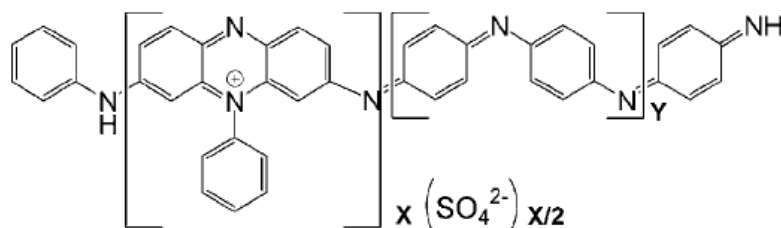
Jedan od mogućih načina za sintezu polianilinskih nanotuba [102-106] jeste hemijska oksidativna polimerizacija anilina uz pomoć peroksidisulfata, bez dodatka kiseline (Slika 27) [102, 108-110]. Ova metoda predstavlja jednostavan i efikasan način za sintezu nanotubularne morfologije pre svega zahvaljujući činjenici da je izbegnuta upotreba čvrstih kalupa kao i postupak njihovog uklanjanja nakon sinteze.



Slika 27. Tipična SEM i TEM slika polianilinskih nanotuba sintetisanih metodom hemijske oksidativne polimerizacije anilina, uz pomoć APS-a, bez dodatka kiseline. Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. [110]. Copyright © 2008 Wiley, H. Ding, Formation Mechanism of Polyaniline Nanotubes by a Simplified Template-Free Method, Macromolecular Chemistry and Physics, John Wiley and Sons.

Ranije je pomenuto da anilinski oligomeri nastaju u prvoj egzotermnoj fazi polimerizacije anilina u vodi, dok se formiranje polianilina dešava u drugoj

egzotermnoj fazi (Slike 25 i 26). Pretpostavlja se da su nastali anilinski oligomeri nerastvorni u vodi i da se njihovom agregacijom formira određena struktura koja dalje predodređuje pravac rasta nanotuba. Nedavno je otkriveno da je poslednji stupanj u formiranju polianilinskih nanotuba baziran na granularnoj aglomeraciji provodnih PANI nanočestica (15-30 nm) na površinu glatkih oligoanilinskih štapića koji dalje preuzimaju ulogu kalupa u formiranju nanotuba [111]. Prisustvo fenazinskih jedinica u polianilinu nesumnjivo je povezano sa postojanjem nanotuba [102-106]. Formiranje fenazinskih jedinica tokom sinteze polianilinskih nanotuba eksperimentalno je potvrđeno FTIR i Ramanskom spektroskopijom, i u dobroj je korelaciji sa kvantno-hemijskim predviđanjima molekulske strukture niskotežinskih frakcija (linearni neprotonovani pernigranilinski oligoanilini, razgranati fenazini-pseudomauveini) nastalih tokom ranih stupnjeva oksidacije anilina peroksidisulfatima u vodi, bez dodatka kiseline (Slika 28) [103-106].



Slika 28. Predložene strukture fenazina u okviru oligoanilinskih struktura. Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. [106]. Copyright©2008 Elsevier, G. Ćirić-Marjanović et al., *Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment, Synthetic Metals, Elsevier.*

Električna provodljivost

Već je ranije pomenuto da zahvaljujući mogućnosti da polimerni lanac bude dopiran i protonovanjem i oksidacijom, polianilin ima specifičan mehanizam električne provodljivosti koji zavisi i od stepena protonovanja i od oksidacionog stanja polimera. Takođe je pomenuto da se tokom polimerizacije anilina (uz pomoć peroksidisulfata) u vodi, stvara sumporna kiselina (H_2SO_4), onda se radikal-katjonske polaronske strukture protonuju hidrogen-sulfatnim anjonima (HSO_4^-), a bikatjonske tj. bipolaronske strukture bivaju predominantno protonovane sulfatnim anjonima (SO_4^{2-}) [112]. Kada se polimerizacija vrši bez dodatka kiseline,

dopiranje polimernog lanca moguće je vršiti samo kiselinom nastalom u toku samog procesa polimerizacije. Kao posledica prisustva nestandardnih segmenata u lancu (razgranatih segmenata, jedinica fenazinskog tipa, sulfonovane monomerne jedinice, orto-aminofenil sulfatne jedinice) [112-113] koji se mogu posmatrati kao strukturni defekti, kao i dvokomponentne oligomer/polimer prirode ovih materijala, provodljivost ovako sintetisanih sistema je nešto niža nego u slučaju uvođenja eksternih jona dopanata i u rangu je provodljivosti poluprovodnika.

1.4. Nanokompoziti na bazi polianilina i nanočestica TiO₂

Istraživanja posvećena sintezi nanokompozita na bazi polianilina i TiO₂ i ispitivanju mogućnosti njihove primene u raznim oblastima su u porastu poslednjih decenija. U ovom pregledu literature biće navedeni samo radovi koji su imali ili imaju značajan uticaj na razvoj ove oblasti, i koji su bili smernice u našem istraživanju.

Sintetisanje nanokompozita na bazi polianilina i TiO₂ nanočestica omogućava modifikaciju kako svojstava samog polianilina, tako i svojstava TiO₂ nanočestica i to jednostavnim menjanjem odnosa anilina i TiO₂ u reakcionoj polimerizacionoj smeši. Inkorporiranjem manje količine TiO₂ nanočestica u polianilinski matriks, dolazi do značajnog variranja kako električnih i optičkih, tako i strukturnih i morfoloških svojstava polianilina [114]. Sa druge strane, ukoliko je površina TiO₂ nanočestica prekrivena veoma malom količinom polianilina, primećeno je veoma značajno povećanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ nanočestica u vidljivoj oblasti i to zahvaljujući senzitivirajućim svojstvima koje ovaj polimer poseduje [115].

Poslednjih godina, poseban akcenat u istraživanjima stavljen je na morfologiju kako samog polianilina, tako i na morfologiju kompozita na njegovoj bazi. Tako se u literaturi pominju jednodimenzionalne nanometarske strukture kakve su nanotube i nanoštapići, dvodimenzionalne strukture nanometarskih dimenzija kakve su trake i ravni i trodimenzionalne polianilinske nanostrukture kakve su šuplje sfere i dendritne strukture [90]. Prema pomenutim istraživanjima, smatra se da nanostrukturna morfologija ima značajnu ulogu u poboljšanju disperzibilnosti i procesabilnosti polianilina. Takođe su uočena znatno poboljšana

svojstva nanostrukturnog, u poređenju sa granularnim polianilinom [116-118]. Jedinstvena fizička i hemijska svojstva PANI nanostruktura otvaraju mogućnost sinteze novih klasa nanomaterijala za različite primene.

Za sintezu nanokompozita na bazi polianilina najčešće su korišćene sledeće metode: hemijska oksidativna polimerizacija anilina u prisustvu nanočestica [119], elektrohemijska polimerizacija [120, 121], polimerizacija anilina upotrebom inverznih micela [122], sol-gel tehnika [123], sonohemijska sinteza [124, 125], inverzna emulziona polimerizacija [126], polimerizacija bazirana na γ -zračenju [127], itd.

Upotreba kiseline kao dopanta, prilikom polimerizacije anilina, u velikoj meri menja fizičko-hemijska svojstva materijala, a pre svega ima ogroman uticaj na provodljivost kako čistog polianilina tako i nanokompozita na njegovoj bazi. Kako su istraživanja na ovu temu opsežna, u literaturi se mogu pronaći različite vrste upotrebljenih kiselina prilikom polimerizacije anilina u prisustvu TiO_2 nanočestica, kao što su: hlorovodonična [115, 127, 128], sumporna [120], heksanska [129], salicilna [130], sulfosalicilna [131], p-toluen sulfonska [132], β -naftalensulfonska kiselina [133], itd.

Kada govorimo o nanočesticama TiO_2 mora se uzeti u obzir i činjenica da je za sintezu PANI/ TiO_2 nanokompozita korišćen kako komercijalni TiO_2 , tako i TiO_2 sintetisan različitim metodama. Za sintezu sfernih nanočestica TiO_2 anatas kristalne forme najčešće su korišćene metode kisele hidrolize ili alkoholize. U najvećem broju studija dostupnih u literaturi na temu PANI/ TiO_2 nanokompozita korišćena je anatas kristalna forma [114, 115, 128, 129], dok su istraživanja bazirana na upotrebi rutil kristalne forme prava retkost [134, 135]. Sa druge strane, za sintezu tubularnih TiO_2 nanočestica najčešće je korišćena hidrotermalna metoda [136, 137] kao i metoda sinteze nanotuba postupkom anodizacije [138-140].

Pored ispitivanja uticaja kristalne forme TiO_2 nanočestica na svojstva polianilina, takođe je ispitivan je i uticaj oblika TiO_2 nanočestica na svojstva sintetisanih PANI/ TiO_2 nanokompozita [136-140]. Cheng i saradnici su izučavali uticaj hidrotermalno sintetisanih nanotuba TiO_2 (TN) na elektroeološka svojstva dobijenih nanokompozita. Sintetisani PANI/TN nanokompoziti pokazuju jaču

polarizabilnost i višu elektroeološku aktivnost u poređenju sa sfernim PANI/TiO₂ [137]. Su i saradnici su u svojim istraživanjima ustanovili da oblaganje TiO₂ nanotuba polianilinom utiče na poboljšanje termoelektričnih i fotosenzitivirajućih svojstava [138]. U svojoj studiji Li je objavio da PANI/TiO₂-NTs sintetisani metodom elektrodepozicije pokazuju značajno povećanje fotokatalitičke degradacije organske boje Rodamina B u poređenju sa čistim TiO₂ nanotubama [139].

Značajno poboljšanje provodljivosti, čvrstoće, termičkih i mehaničkih svojstava nanokompozita smatra se posledicom sinergističkog efekta TiO₂ nanočestica i PANI lanaca i zavisi kako od interakcija na granici dveju faza, tako i od distribucije rastojanja između čestica nanopunioca [141].

PANI/TiO₂ nanokompoziti potencijalnu primenu nalaze u fotokatalizi [142-144], fotonaponskim ćelijama [145], elektrohromnim uređajima [146], kao provodni zaštitni premazi [147], u senzorima za gasove [148, 149].

Skorašnja istraživanja su orijentisana na sintezu PANI/TiO₂ nanokompozita u cilju poboljšanja njihove fotokatalitičke aktivnosti [115, 143, 147, 150-152]. Xiong i saradnici sintetisali su PANI/TiO₂ dvoslojne mikrotube uz pomoć dvostepenog postupka upotrebom anodnih aluminijum oksidnih kalupa. Uočeno je povećanje fotokatalitičke aktivnosti u poređenju sa čistim TiO₂ mikrotubama nakon osvetljavanja sunčevom svetlošću [150]. Zhang i saradnici su upotrebom različitih odnosa polianilina i komercijalnog TiO₂ praha sintetisali nanokompozite kojima su merili gubitak mase polianilina deponovanog na površini TiO₂ nanočestica u funkciji vremena osvetljavanja [151]. U svojim istraživanjima Li i saradnici ispitivali su uticaj sloja γ -aminopropiltrioksisilana formiranog na površini TiO₂ nanočestica na dalju površinsku oksidativnu graft polimerizaciju anilina. Oni su poredili fotokatalitičku aktivnost čistih TiO₂ nanočestica i sintetisanog nanokompozita PANI/TiO₂ prateći fotodegradaciju metil-oranža osvetljavanjem sunčevom svetlošću [147]. Skorašnja istraživanja Wang-a i saradnika ukazuju da nanokompoziti sintetisani hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina u prisustvu komercijalnog praha TiO₂ (Degussa) pokazuju bolju fotokatalitičku degradaciju metilenskog plavog u poređenju sa čistim TiO₂ nanokompozitima [152]. Sa druge strane, Li i saradnici su najpre hidrolizom tetrabutil titanata (Ti(OC₄H₉)₄) sintetisali TiO₂ nanočestice i dalje dispergovali

dobijeni prah u rastvoru hlorovodonične kiseline. U ovako dobijenu disperziju dodatkom oksidacionog sredstva i anilinskog monomera vršena je *in situ* polimerizacija. U sintetisanim nanokompozitima potvrđeno je prisustvo PANI-ES forme na površini čestica koja ima za cilj da spreči agregaciju i u isto vreme senzitivira TiO₂ nanočestice, što za posledicu ima poboljšanu fotokatalitičku aktivnost nanokompozita u poređenju sa čistim TiO₂ [115, 143].

Magnetna svojstva PANI/TiO₂ nanokompozita su ispitivana veoma retko. Yavuz i Gok [153] sintetisali su PANI/TiO₂ nanokompozite u prisustvu različitih površinski aktivnih supstanci i detektovali negativnu vrednost masene magnetne susceptibilnosti u svim uzorcima (tj. dijamagnetizam sa bipolaronskim provodnim mehanizmom). Phang i saradnici su ispitivali nivo magnetizacije polianilina dopiranog heksanskom kiselinom (PANI/HA) i nanokompozita PANI/HA koji sadrže TiO₂ nanočestice, kao dielektrične punioce, i ugljenične nanotube (jednoslojne i višeslojne) kao magnetne punioce [129]. Primećena je povećana magnetizacija u uzorcima koji sadrže višeslojne u odnosu na uzorke koji sadrže jednoslojne ugljenične nanotube. Za uzorke bez prisustva ugljeničnih nanotuba, tj. za uzorke PANI/HA/TiO₂ i PANI/HA, rezultati koji se odnose na magnetizaciju nisu prikazani. Nanokompozit na bazi polianilina (dopiranog *para*-toluen sulfonskom kiselinom) i TiO₂ nanočestica pokazuje dijamagnetizam u temperaturskom rangu između 300 K i 50 K, dok ispod 50 K pokazuje slab feromagnetizam [132]. Za uzorak sintetisan bez dodavanja TiO₂ uočeno je postojanje paramagnetnog ili slabog feromagnetnog uređenja na temperaturama između 300 K i 5 K. Temperaturski nezavisna magnetizacija zapažena je u oba slučaja za temperature do 50 K, a ispod ove temperature, magnetizacija je brzo rasla [132].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijal

Sve hemikalije korišćene za sinteze bile su komercijalni proizvodi najveće dostupne čistoće: anilin (p.a. >99.5 %, Centrohem), APS (p.a. >98 %, Centrohem), titan (IV) hlorid (≥ 99 %, Fluka), nanočestični TiO₂ (>99 %, Fluka), NaOH (>97%, Aldrich). Pre upotrebe anilin je destilisan pod vakuumom i čuvan na sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Za sintezu čistog polianilina i PANI/TiO₂

nanokompozita korišćena je destilovana voda. Za sintezu i dijaliziranje koloidnih nanočestica TiO_2 korišćena je voda destilovana Milli-Q Water sistemom sa četiri jonoizmenjivačke kolone. Ovakva voda odgovara četiri puta destilovanoj vodi. Kvalitet vode proveravan je merenjem provodljivosti koja je iznosila $4 - 6 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

2.2. Sinteza nanočestica TiO_2

Koloidni rastvor nanočestica TiO_2 sintetisan je kiselom hidrolizom titan (IV) hlorida. U 200 ml vode, ohlađene na 4°C ukapavano je 6 ml titan (IV) hlorida, ohlađenog na -20°C , pri konstantnom mešanju. Ovako dobijen koloidni rastvor ostavljen je još 30 min u ledenom kupatilu, nakon čega je dijaliziran u odnosu na tri puta veću zapreminu destilovane vode. pH vrednost koloidnog rastvora pre dijaliziranja iznosila je između 0 i 1. Sintetisani koloid dijaliziran je u odnosu na destilovanu vodu na temperaturi od 4°C . Uz svakodnevnu izmenu vode, dijaliziranje je prekinuto kada je vrednost pH dostigla 3. Dijaliziranje koloidnog rastvora TiO_2 predstavlja neophodan korak u procesu sinteze jer omogućava da se koncentracija niskotežinskih klastera titan-hidroksida prisutnih na pH 0-1 znatno smanji i dostigne 5 % od ukupne koncentracije Ti(IV) jona [154].

Koncentracija TiO_2 u koloidnom rastvoru je određena spektrofotometrijski iz peroksidnog kompleksa ($\lambda=410 \text{ nm}$, $\epsilon_{410}=710 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) na osnovu koncentracije Ti(IV) jona. Peroksidni kompleks nastaje nakon dodavanja 2 ml 30 % H_2O_2 u rastvor koji sadrži 20,9 ml vode, 2 ml 96% H_2SO_4 i 0,1 ml koloida TiO_2 [155]. Na ovakav način određena koncentracija TiO_2 iznosi $c=0,17 \text{ M}$.

2.3. Sinteza nanotuba TiO_2

Nanotube TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-NT}$) sintetisane su hidrotermalnom metodom u baznoj sredini. U odgovarajućem teflonskom sudu pomešano je 250 mg komercijalnog praha nanočestica TiO_2 i 10 ml 10 M rastvora NaOH. Teflonski sud je smešten u autoklav. Sinteza je vršena na 150°C u toku 20 h. Nakon sinteze disperzija nanotuba TiO_2 je ispirana uz centrifugiranje i dodavanje nove količine vode, sve

dok pH nije dostigla vrednost 7. Nakon ispiranja TiO₂-NT su sušene su u sušnici na 70°C u toku 6 h [52].

2.4. Sinteza nanokompozita na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO₂

Vodeni rastvor APS-a (0,4 M, 25 ml) pomešan je sa rastvorom anilina u vodi (0,32 M, 25 ml). Odmah zatim u reakcionu smešu dodat je koloidni rastvor različitih koncentracija nanočestica TiO₂ (0,016–0,16 M, 50 ml). Molarna koncentracija reaktanata iznosila je [anilin]=0,08 M, [APS]=0,10 M, [TiO₂]=0,008–0,08 M. Molski odnos anilin/[APS] iznosio je 1,25. Reakciona smeša je mešana 3 h na sobnoj temperaturi. Nakon završetka sinteze, precipitat PANI/TiO₂ je kolektovan na filteru, ispran etanolnim rastvorom sumporne kiseline koncentracije 5×10^{-3} M i sušen u vakuum sušnici 3 h na 60°C. Molski odnosi anilina i TiO₂ u PANI/TiO₂ nanokompozitima iznosili su 1, 2, 5, 10, 20, 40 i 80, pa su sintetisani uzorci u skladu sa istim dobili nazive PT-1, PT-2, PT-5, PT-10, PT-20, PT-40 i PT-80, redom. Kao referentni uzorak sintetisan je čist PANI, prema istoj proceduri, ali bez dodavanja koloidnog rastvora TiO₂ (umesto koloidnog rastvora TiO₂ u rastvor anilina i APS-a dodato je 50 ml vode). pH vrednost reakcione smeše kretala se u opsegu 6-6,5 na početku, dok je na kraju polimerizacije iznosila 1,3-1,5.

2.5. Sinteza nanokompozita na bazi polianilina i TiO₂-NT

U reakcionu smešu vodenog rastvora APS-a (0,4 M, 25 ml) i anilina (0,32 M, 25 ml) dodato je 50 ml suspenzije nanotuba TiO₂ različitih koncentracija (0,016–0,08 M, 50 ml). U cilju dobijanja stabilne suspenzije TiO₂-NT primenjen je ultrazvučni tretman odgovarajuće količine praha dispergovane u vodi korišćenjem ultrazvučnog kupatila frekvencije 40 kHz u toku 30 min. Molarna koncentracija anilina i APS-a je bila ista kao i u prethodno opisanim sistemima sa koloidnim TiO₂ u sekciji 2.4. Početni molski odnosi anilina i TiO₂-NT su u sintezama nanokompozita iznosili 2, 5, 10, 20, 40 i 80, pa su nazivi kompozita sledeći: PT-NT-2, PT-NT-5, PT-NT-10, PT-NT-20, PT-NT-40 i PT-NT-80, redom. Sinteza ovih

kompozitnih materijala je takođe vršena na sobnoj temperaturi u toku 3 h, nakon čega je dobijeni talog filtriran, ispiran i sušen po već pomenutoj proceduri. Za referentni uzorak uzet je čist PANI sintetisan u prethodnoj seriji nanokompozita na bazi polianilina i nanočestica TiO_2 (sekcija 2.4). pH vrednost se kretala od 6–6,5 na početku, do 1,3–1,5 na kraju procesa polimerizacije.

2.6. Sinteza fotokatalitički aktivnih nanokompozita na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO_2

U 80 ml koloidne disperzije TiO_2 (0,3 M) pri konstantnom mešanju istovremeno je dodato po 10 ml vodenog rastvora APS-a koncentracija $1,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} i 3×10^{-2} M i vodenog rastvora anilina koncentracija $1,2 \times 10^{-2}$, $1,6 \times 10^{-2}$ i $2,4 \times 10^{-2}$ M. Molski odnos anilin/[APS] je iznosio 1,25. Molarna koncentracija reaktanata iznosila je $[\text{anilin}] = 1,2 \times 10^{-3}$ – $4,8 \times 10^{-3}$ M, $[\text{APS}] = 1,5 \times 10^{-3}$ – 6×10^{-3} M i $[\text{TiO}_2] = 0,24$ M. Molski odnosi koloidnog TiO_2 i anilina iznosili su 50, 100 i 150, pa su u skladu sa početnim molskim odnosima sintetisani nanokompoziti dobili nazive TP-50, TP-100 i TP-150, redom. Polimerizacija je vršena na sobnoj temperaturi u toku 20 dana, osim za slučaj kada je koncentracija anilina u reakcionom sistemu bila najviša ($4,8 \times 10^{-3}$ M, uzorak TP-50). Polimerizacija se u tom slučaju završila nakon 3 dana. Po završetku polimerizacije (zelena boja reakcione smeše) svi uzorci su u cilju ispiranja dijalizirani u dejonizovanoj vodi i nakon dijalize sušeni u vakuum sušnici na 60°C do konstantne mase.

2.7. Uređaji i metode

➤ **UV-Vis spektroskopija.** U cilju određivanja optičkih osobina uzoraka korišćena je UV-Vis spektrofotometrija. Za merenja su korišćene kvarcne kivete dimenzija 1 cm x 1 cm x 4,5 cm (optički put 1 cm). Apsorpcioni spektri snimani su na instrumentu Thermo Scientific Evolution 600 UV/Vis spectrophotometer.

➤ **Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).** Struktura PANI/ TiO_2 nanokompozita, kao i čistih PANI i TiO_2 uzoraka, ispitivana je infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Uzorci su dispergovani u KBr-u, kompresovani u pastile, a spektri su snimani na instrumentu

Nicolet 6700 FTIR Spectrometer (Thermo Scientific) sa rezolucijom 2cm^{-1} u opsegu talasnih brojeva $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Za FTIR merenja je takođe korišćen i instrument Thermo Electron Corporation Nicolet 380 spektrometar u ATR modu, sa rezolucijom 2 cm^{-1} u opsegu talasnih brojeva $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

➤ **Ramanska spektroskopija.** Molekulska i kristalna struktura dobijenih nanokompozitnih sistema, kao i čistih PANI i TiO_2 uzoraka, proučavana je ramanskom spektroskopijom. Ramanski spektri su snimljeni na uređaju Thermo Scientific DXR Raman microscope, opremljenim optičkim mikroskopom i CCD detektorom. Laserski snop je fokusiran na uzorak uz pomoć objektiva čije je uvećanje $50\times$. Korišćene su ekscitacione talasne dužine 532 nm (diodni laser, čvrsto stanje) i 633 nm (HeNe laser). Rasejana svetlost analizirana je spektrografom sa difrakcionom rešetkom koja sadrži 900 ureza/mm . Snaga lasera se u zavisnosti od uzoraka kretala u rangu $0,1\text{--}9\text{ mW}$.

➤ **Difrakcija rendgenskih zraka (XRD).** Kristalna struktura dobijenih nanokompozita i nanočestica TiO_2 određivana je na osnovu difrakcije rendgenskih zraka na instrumentu Philips PW 1050 sa Ni filtriranim $\text{Cu K}\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$). Intezitet difrakcije meren je skenirajućom tehnikom u rangu $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ sa korakom od $0,05^\circ$ i vremenom kolektovanja 50 s po koraku.

➤ **Skansirajuća elektronska mikroskopija (SEM).** Određivanje morfologije uzoraka vršeno je metodom skansirajuće elektronske mikroskopije na instrumentu JEOL JSM 6460 LV. Sprašeni materijali su nanešeni na nosač i uz pomoć neparivača BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater prevučeni slojem zlata, neposredno pre snimanja.

➤ **Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).** U cilju ispitivanja oblika i veličine čestica nanokompozita uzorci su karakterisani transmisionom elektronskom mikroskopijom na uređajima Tecnai G2 Spirit i Hitachi H-7000 FA TEM, dok je za karakterizaciju nanočestica TiO_2 korišćen uređaj JEOL 100CX. Uzorci za TEM merenja najpre su dispregovani u vodi, sonifikovani u toku 30 min , a zatim naneti na bakarne mrežice prekrivene slojem ugljenika.

➤ **Elementarna analiza.** Sadržaj elemenata C, H, N i S u sintetisanim uzorcima određen je na instrumentu Elemental Analyzer VARIO EL III (Elementar).

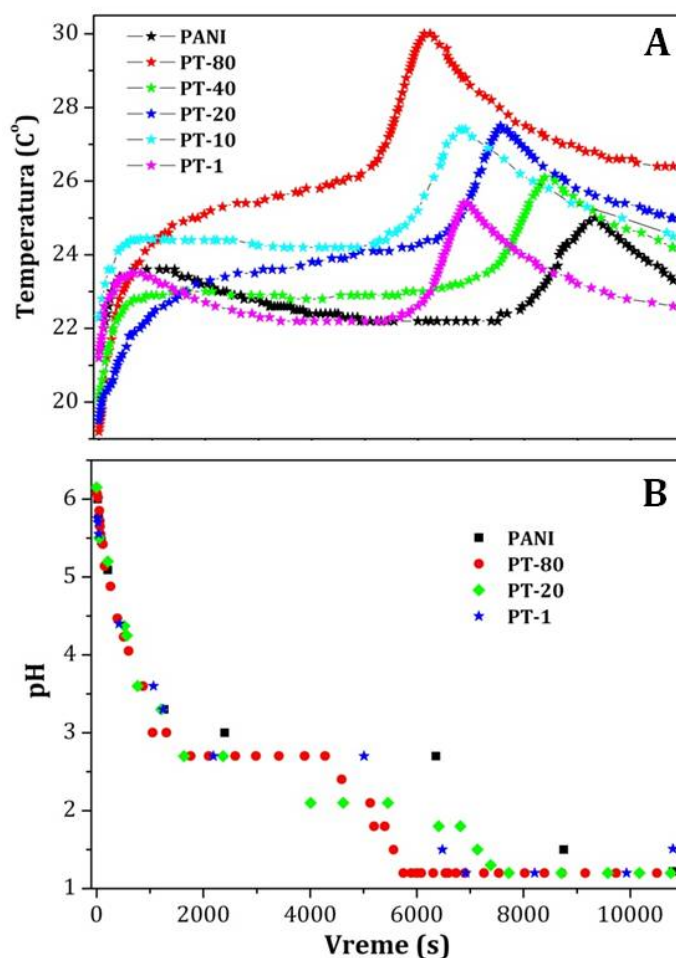
- **Optička emisiona spektroskopija.** Sadržaj titana u nanokompozitima određen je metodom optičke emisiona spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), na instrumentu ICP Emission Spectrometer: ICAP 6000 series (Thermo Electron Corporation). Pre merenja, uzorci (5 mg) su dispergovani u koncentrovanoj sumpornoj kiselini (10 ml) i hidrotermalno tretirani na 250 °C u toku 90 min. Pri ICP-OES analizi korišćena je spektralna linija titana Ti II 336,121 nm.
- **Električna provodljivost.** Provodljivost uzoraka merena je 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 124 MPa.
- **Termijska analiza (TGA).** Termička stabilnost PANI/TiO₂ nanokompozita, čistog polianilina i čistog TiO₂ ispitivana je termogravimetrijskom analizom (TGA), primenom instrumenta SETARAM SETSYS Evolution-1750. Merenja su rađena pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u dinamičkoj atmosferi vazduha (brzina protoka 20 cm³/min). Uzorci su zagrevani u temperaturnom intervalu od 25 do 800 °C.
- **Magnetna merenja.** Zavisnost magnetizacije od jačine polja i temperature praškastih uzoraka kompozita i čistog polianilina merena je na SQUID magnetometru (Quantum Design).
- **Fotokatalitička aktivnost.** Fotokatalitička efikasnost sintetisanih nanokompozita praćena je merenjem promene intenziteta apsorpcije organskih boja (Rodamin B i Metilensko plavo) degradiranih u prisustvu PANI/TiO₂ katalizatora. Alikvoti su iz sistema uzimani u razmaku od 1 h, i zatim centrifugirani 10 min na 12 000 obrt/min. Nakon centrifugiranja, mereni su apsorpcioni spektri supernatanta. Apsorpcioni spektri snimani su na instrumentu Thermo Scientific Evolution 600 UV/Vis spectrophotometer. Kao izvor svetlosti u eksperimentima ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti korišćena je Osram lampa (300 W) koja simulira sunčev spektar.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Nanokompoziti na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO_2

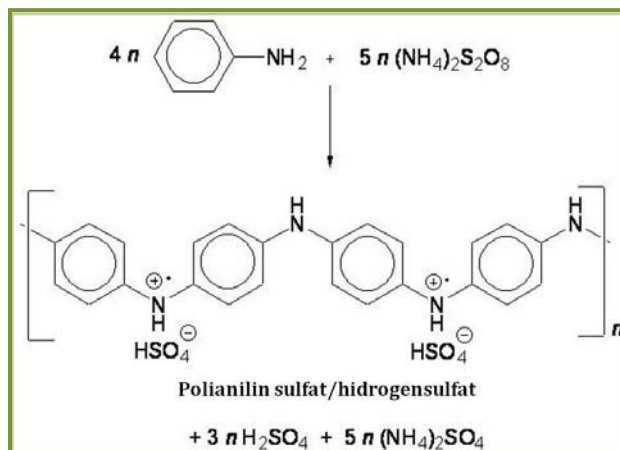
3.1.1. Tok polimerizacije

Oksidativna polimerizacija anilina uz pomoć APS-a u vodenoj disperziji TiO_2 , bez dodatka kiseline, se u termohemijskom smislu može definisati kao egzotermni proces. O toploti koja se u toku hemijske oksidativne polimerizacije anilina oslobodi ili veže, može se diskutovati na osnovu podataka dobijenih praćenjem promene temperature reakcione smeše ($T(^{\circ}\text{C})$) u toku procesa polimerizacije ($t(\text{s})$) [102, 156]. Kriva T-t zavisnosti sadrži tri jasno uočljive faze polimerizacije (Slika 29A).



Slika 29. Promena temperature i pH vrednosti reakcione smeše tokom sinteze čistog polianilina i PANI/ TiO_2 nanokompozita.

Prva i poslednja faza se, iako su pojedinačno sačinjene od niza procesa, u sumi mogu definisati kao egzotermne, dok je faza koja ih razdvaja karakteristična po tome što su u toku ove faze toplotne promene u sistemu neznatne, pa se ova faza definiše kao atermalna.



Slika 30. Reakcija hemijske oksidativne polimerizacije anilina uz pomoć amonijum peroksidisulfata.

Kao što se može uočiti na Slici 30, u toku polimerizacije anilina dolazi do stvaranja sumporne kiseline, što za posledicu ima opadanje pH vrednosti reakcione smeše (Slika 29B). Postojanje dve egzotermne reakcione faze se javlja kao posledica povećanja kiselosti reakcione smeše koja izaziva protonaciju kako monomera, tako i reakcionih intermedijera.

Monomer anilina se u reakcionoj smeši može naći kao rastvoren slobodan ili adsorbovan na čestici TiO₂. Oksidaciju anilina moguće je vršiti APS-om (homogena oksidacija), pernigranilinskim oligoanilinima i polianilinima (heterogena oksidacija). Svaka od pomenutih hemijskih reakcija ima i svoj kinetički doprinos u izrazu za ukupnu brzinu hemijske reakcije.

Kada proces polimerizacije otpočne na pH>4,6, neutralni anilinski monomeri lako stupaju u reakciju sa oksidacionim sredstvom kakvo je APS. Istovremeno dolazi do brzog porasta temperature reakcione smeše i pojave prvog egzotermnog pika. Prvi egzotermni pik odgovara brzom oksidativnoj oligomerizaciji. Na početku oksidacionog procesa neprotonovani anilinski molekuli prevladaju nad protonovanim anilinijum katjonima, zahvaljujući pH vrednosti reakcione smeše koja u tom trenutku iznosi 6,0-6,5. U toku ove faze nastaju

neprotonovani potpuno oksidovani oligomeri **[103-106]**. Oni se sastoje od linearnih (pernigranilinskih) i razgranatih (fenazinskih) jedinica. Naime, sa brzim opadanjem koncentracije peroksidisulfata u reakcionoj smeši dolazi do promene mehanizma polimerizacije koji sada postaje baziran na redoks reakcijama između oksidacionog sredstva (potpuno oksidovanih dimera (N-fenil-1,4-benzohinondiimin) i oligomera u višem oksidacionom stanju (npr. pernigranilinskog tipa)) i redukcionog sredstva (monomera anilina, dimera i oligomera u nižem oksidacionom stanju (npr. leukoemeraldinskog tipa)). Ovako nastale oligoanilinske vrste, koje nastaju na početku reakcije oksidacije anilina u sistemu bez dodatka kiseline, su neprotonovane i slabo rastvorne u vodi **[102-106]**.

Sa opadanjem pH vrednosti, u reakcionoj smeši preovlađuje anilinium katjon, koji je poznat kao mnogo slabije redukciono sredstvo od neprotonovanih anilinskih molekula **[103-106, 157]**. Nasuprot tome, intermedijerne pernigranilinske forme, koje su slabija oksidaciona sredstva od peroksidisulfata, još uvek nisu protonovane na pH 3–4, jer se njihova protonacija dešava na nižim pH vrednostima (manjim od 2). Na osnovu T–t krive (Slika 29A) se može zaključiti da prisustvo nanočestica TiO₂ ne utiče na tok prve faze polimerizacije.

Reakcioni mehanizam tokom atermalne faze polimerizacije baziran je na veoma sporim redoks procesima koji uključuju homogene i heterogene oksidacije C₆H₅NH₂/C₆H₅NH₃⁺. Homogena oksidacija se dešava pomoću preostalog peroksidisulfata, dok se heterogena oksidacija C₆H₅NH₂/C₆H₅NH₃⁺ odvija pomoću istaloženih neprotonovanih pernigranilinskih oligoanilina i peroksidisulfata i vodi rastu pernigranilinskih oligomernih lanaca **[107]**. U toku ove faze primećeno je dalje opadanje pH vrednosti reakcione smeše.

Prisustvo koloidnih nanočestica TiO₂ uzrokuje skraćanje atermalne faze polimerizacije na pH<3,5 ubrzavanjem pomenutih redoks reakcija. U ovom trenutku termohemija oksidativne polimerizacije anilina u nanokompozitnim sistemima počinje da zavisi od početnog molskog odnosa TiO₂/anilin (Slika 29A). Na osnovu dobijenih rezultata moguće je uočiti da početni molski odnos anilina i TiO₂ ima značajan uticaj na ukupni toplotni bilans same reakcije polimerizacije, kao i na njenu kinetiku. Dodavanje nanočestica TiO₂ za posledicu ima ubrzavanje

redoks reakcija koje se dešava tokom atermalnog perioda na $\text{pH} < 3$ [103-106, 157]. Naime, tokom sinteze svih nanokompozita termalni period se skraćuje i polimerizacija se posledično završava ranije u odnosu na polimerizaciju anilina bez prisustva nanočestica TiO_2 (čist PANI). Na Slici 29 moguće je uočiti da brzina polimerizacije raste u nizu $\text{PT-40} > \text{PT-20} > \text{PT-10}$ saglasno sa povećanjem količine TiO_2 u uzorcima. Analiziranjem T-t krive za uzorak sa najvećim sadržajem TiO_2 nanočestica (PT-1) može se uočiti da je vreme trajanja polimerizacije jednako kao i u slučaju uzorka sa 10 puta manjom količinom TiO_2 nanočestica (PT-10). Rezultati ukazuju da postoji neka maksimalna koncentracija nanočestica i da dalje povećanje količine TiO_2 nema uticaja na brzinu polimerizacije. Sa druge strane, najkraći atermalni period i posledično najkraće vreme polimerizacije pokazuje uzorak sa najmanjom količinom dodatih nanočestica TiO_2 (PT-80). Pretpostavlja se da je najbolja distribucija nanočestica u polianilinskom matriksu ostvarena jedino u slučaju dodatka jako male količine TiO_2 , pa se to može smatrati i jednim od osnovnih uzroka ovakvog toka polimerizacije nanokompozitnog uzorka PT-80.

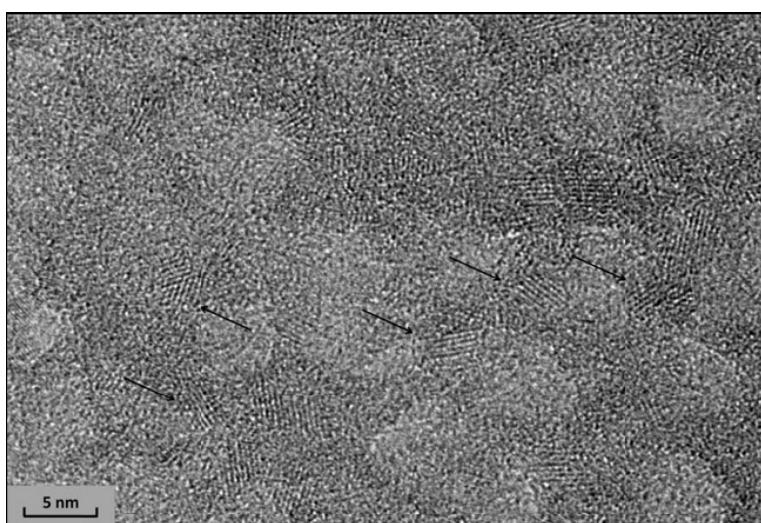
U toku druge egzotermne faze koja počinje nakon atermalne faze polimerizacije na $\text{pH} < 2$ dolazi do protonovanja kompletno oksidovanih pernigranilinskih oligomera $(B-(N=Q=N-B)_n-N=Q=NH_{(s)})$ i N-fenil-1,4-benzohinondiimina $(B-N=Q=NH_{(aq)})$. Proces protonacije se u prisustvu nanočestica verovatno odvija na dva načina: sumpornom kiselinom, sa jedne strane i OH_2^+ grupama prisutnim na površini TiO_2 nanočestica u kiseloj sredini, sa druge strane. Protonacija potpuno oksidovanih pernigranilinskih oligoanilina $(B-(NH^+=Q=NH^+=B)_n-NH^+=Q=NH_{2^+(s/aq)})$ ih čini veoma snažnim oksidacionim agensima [103-106, 157]. Porast rastvorljivosti i oksidacione sposobnosti pernigranilinskih oligoanilina nakon protonacije doprinosi samoubrzanju polimerizacije anilina [103, 104]. Porast koncentracije nesparenih spinova u protonovanim pernigranilinskim oligoanilinima je takođe razlog za dalji nastavak procesa u smeru formiranja dugih PANI lanaca [101, 102, 108]. Dakle, protonovani oligoanilini i ostatak peroksidisulfata reaguju sa preostalim neprotonovanim i protonovanim anilinskim molekulima, kao i sa redukovanim segmentima delimično oksidovanih oligoanilina kroz egzotermni redoks ravnotežni proces.

Ovakav reakcioni put dalje vodi formiranju polianilinskih lanaca koji sa nalaze u formi emeraldinske soli.

3.1.2. Morfologija

Nanočestice TiO_2

TEM mikrografije koloidnih nanočestica TiO_2 prikazane su na Slici 31. Rezultati TEM merenja pokazuju da su metodom kisele hidrolize sintetisane koloidne nanočestice, uniformne veličine, čiji prečnik iznosi $\sim 4,5$ nm.



Slika 31. TEM mikrografija koloidnih nanočestica TiO_2 .

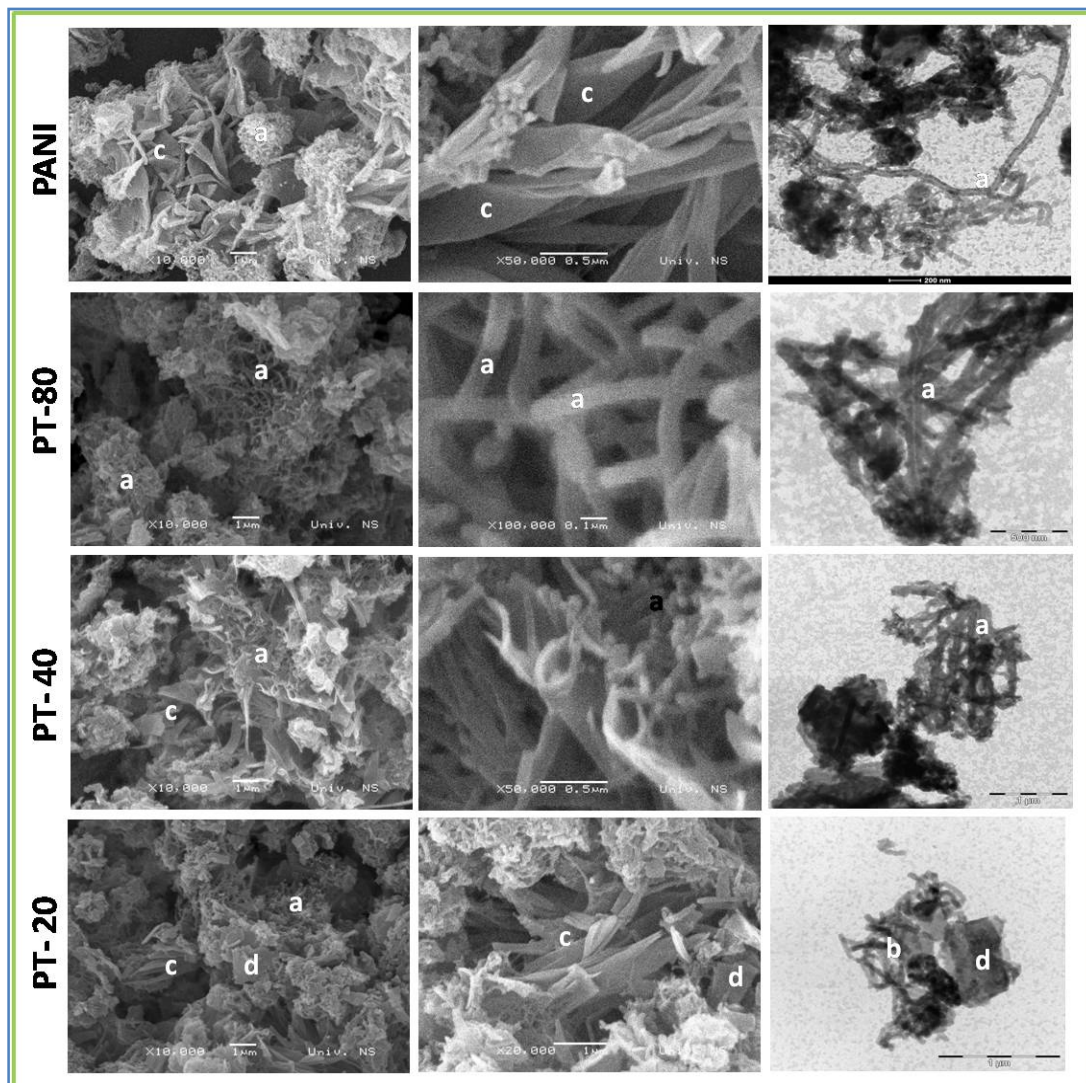
Polianilin i $PANI/TiO_2$ nanokompoziti

Na Slici 32 prikazane su SEM i TEM mikrografije čistog polianilina i $PANI/TiO_2$ nanokompozita sintetisanih polimerizacijom anilina u prisustvu koloidnih nanočestica TiO_2 , za različite početne molske odnose anilina i TiO_2 .

Posmatrano sa aspekta morfologije čist polianilin sintetisan bez prisustva nanočestica TiO_2 pretežno se sastoji od tubularnih i trakastih struktura čiji je prečnik odnosno debljina, redom, nanometarskih dimenzija (stoga ovi objekti predstavljaju nanočestice-nanostrukture). Na Slici 32 moguće je uočiti da polianilinske nanotube spoljnog prečnika 20-80 nm, unutrašnjeg prečnika 5-15 nm i dužine u opsegu 0,3 do $\sim 3,0$ μm formiraju umrežene strukture. Prisutne

trakaste strukture čija je debljina u opsegu 50-140 nm, a širina u opsegu 230-270 nm, dostižu dužine i do $\sim 3,0 \mu\text{m}$. Posebnu zanimljivost kada je u pitanju morfologija čistog polianilina predstavlja pojava uvijenih trakastih formi. Pored toga, uočeno je prisustvo pločastih struktura debljine $\sim 130-140\text{nm}$ (nanopljosni).

Sintetisani PANI/TiO₂ nanokompoziti pokazuju značajne morfološke promene u poređenju sa morfologijom čistog polianilina (Slika 32).

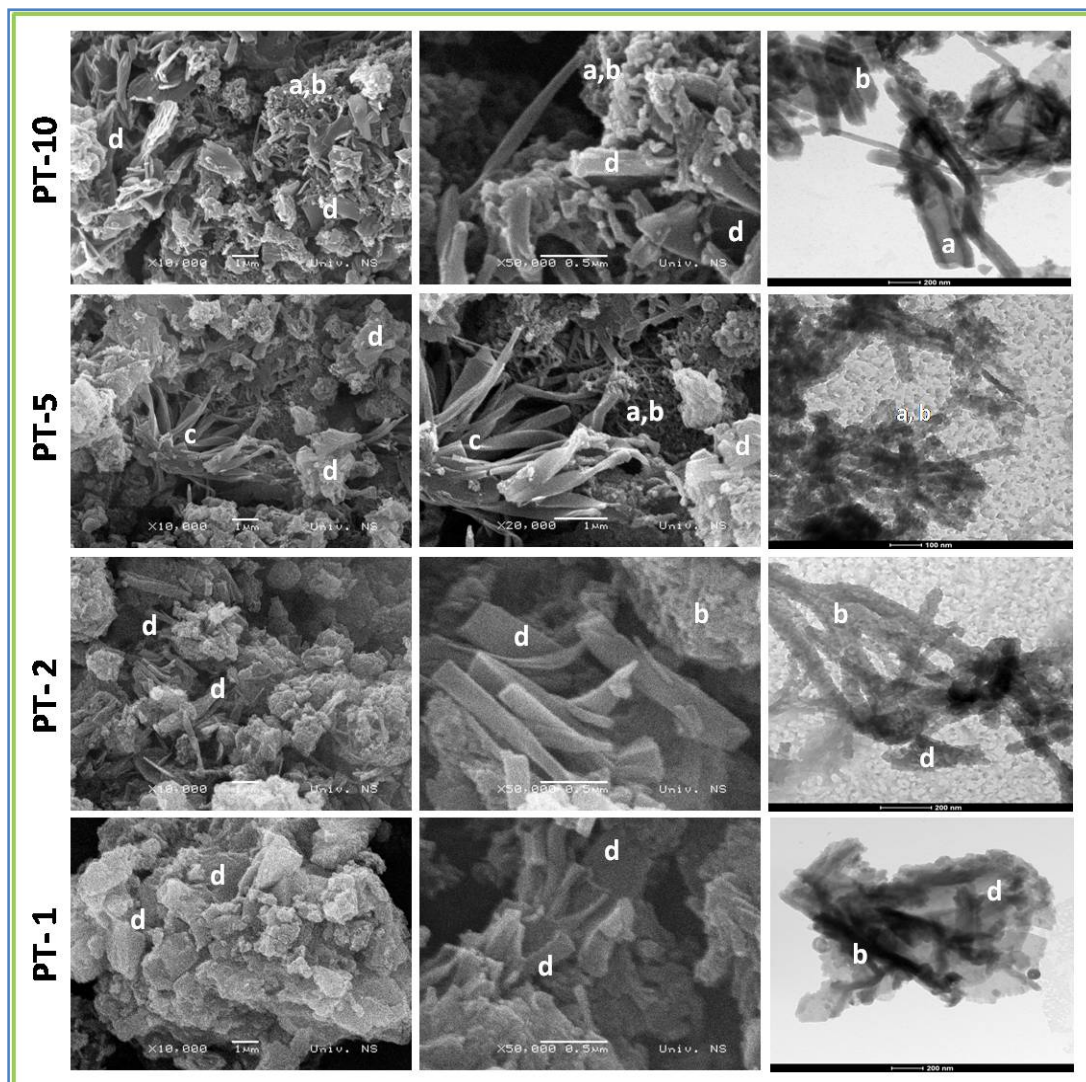


Slika 32. SEM (prva i druga kolona) i TEM (treća kolona) mikrofografije čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita (a-nanotube, b-nanoštapovi, c-nanotrake, d-nanoblokovi).

Naime, dodatkom i najmanje količine nanočestica TiO₂ što je bio slučaj u uzorku PT-80, potpuno prevladavaju nanotubularne strukture prečnika 60-100 nm i dužine do nekoliko μm [158]. Povećanje količine TiO₂ za posledicu ima još

značajnije promene u morfologiji nanokompozita, pa je u PT-40 nanokompozitnom uzorku prisutan jednak doprinos kako tubularnih, tako i trakastih nanostruktura. Pečnik nanotuba kreće se u opsegu od 50-100 nm, dok njihova dužina dostiže vrednost i do nekoliko μm . Trakaste strukture su debljine 100-300 nm, široke 200-700 nm, a dužina dostiže i 3,0 μm . Morfologija PT-20 nanokompozitnog uzorka karakteriše se prisustvom neuniformne morfologije kakve su pločaste i trakaste strukture, kao i mreže formirane od nanotubularnih struktura.

Sa daljim povećanjem količine TiO_2 , u morfologiji sintetisanih nanokompozita sve više prevladavaju strukture nalik blokovima i štapičaste strukture (Slika 33).



Slika 33. SEM (prva i druga kolona) i TEM (treća kolona) mikrografije PANI/TiO₂ nanokompozita (a-nanotube, b-nanoštapovi, c-nanotrake, d-nanoblokovi).

Naime, u uzorku PT-10 u kojem početni molski odnos anilin/TiO₂ iznosi 10:1 preovlađuju tubularne i blok forme. Sa TEM mikrografije uzorka PT-10 moguće je uočiti da se nanotubularne strukture javljaju u razgranatim formama i da njihov prečnik (i spoljašnji i unutrašnji) značajno varira u okviru jedne izolovane nanotube. U uzorku PT-5 pored trakastih i umreženih tubularnih struktura polianilina dolazi do pojave i štapićastih formi koje mogu biti posledica aglomeracije tubularnih formi usled dodatka velike količine TiO₂. Kao što se može videti na Slici 33, trakaste forme teže ka formiranju spiralnih struktura uvijanjem oko dužne ose. U uzorcima sa najvećim sadržajem nanočestica TiO₂ (PT-2 i PT-1) uočeno je prisustvo potpuno aglomerisanih formi i dominacije blok i štapićastih struktura.

SEM i TEM mikrografije ukazuju da morfologija PANI/TiO₂ sintetisanih nanokompozita u najvećoj meri zavisi od početnog molskog odnosa anilin/TiO₂. Generalno, može se reći da povećanje količine dodatih TiO₂ nanočestica vodi povećanju broja različitih formi nanometarskih dimenzija, od tuba, preko traka, do potpuno aglomerisanih objekata kakve su blok i štapićaste (vlaknaste) strukture.

3.1.3. Elementarna i ICP analiza

Kvantitativni sastav sintetisanih uzoraka određen je metodama elementarne, TGA i ICP-OES analize (Tabela 2). PANI/TiO₂ nanokompozitni uzorci pokazuju znatno niži maseni odnos atoma ugljenika i azota (C/N) u poređenju sa teorijski očekivanim masenim odnosom koji za sva redoks i kiselo-bazna stanja polianilina iznosi C/N=5,14.

Tabela 2. Elementarni sastav PANI/TiO₂ nanokompozita i čistog polianilina određen elementarnom analizom (C, H, N i S), TGA analizom (Ti) i ICP-OES (Ti) merenjima i razlikom (O).

Uzorak	Sadržaj (%)								
	C	H	N	S	Ti ^a	Ti ^b	O	C/N	S/C
PANI	55,92	4,63	10,77	5,54	–	–	23,14	5,19	0,10
PT-10	50,67	4,50	9,75	6,18	4,21	3,68	24,69	5,19	0,12
PT-5	46,02	4,26	8,99	6,19	7,47	6,99	27,07	5,12	0,13
PT-2	36,74	3,86	7,74	6,23	14,17	13,86	31,26	4,75	0,17
PT-1	27,45	3,34	6,63	6,36	21,00	19,62	35,22	4,12	0,23

^a Sadržaj Ti određen TGA analizom.

^b Sadržaj Ti određen ICP-OES merenjima.

C/N vrednosti dobijene za uzorke sa većim sadržajem nanočestica TiO_2 , iznose 4,14 (PT-1) i 4,75 (PT-2). Opadanje C/N masenog odnosa, kao i porast S/C odnosa, sa porastom količine nanočestica TiO_2 se javlja verovatno kao posledica adsorpcije amonijum sulfata i amonijum hidrogen sulfata (sporednih produkata reakcije oksidacije anilina) na površini koloidnih nanočestica TiO_2 . Ova adsorpcija je neznatna pri nižem sadržaju nanočestica TiO_2 (PT-5: C/N= 5,12, PT-10: C/N=5,19). Takođe je važno uočiti da sadržaj atoma Ti u nanokompozitima određen ICP-OES merenjima odgovara sadržaju dobijenom iz TGA merenja (Tabela 2).

U cilju dobijanja realne vrednosti C/N masenog odnosa u polianilinu prisutnom u PANI/ TiO_2 nanokompozitima, sintetisani uzorci su deprotonovani i dobijene PANI bazne forme su izolovane iz deprotonovanih nanokompozita (Tabela 3).

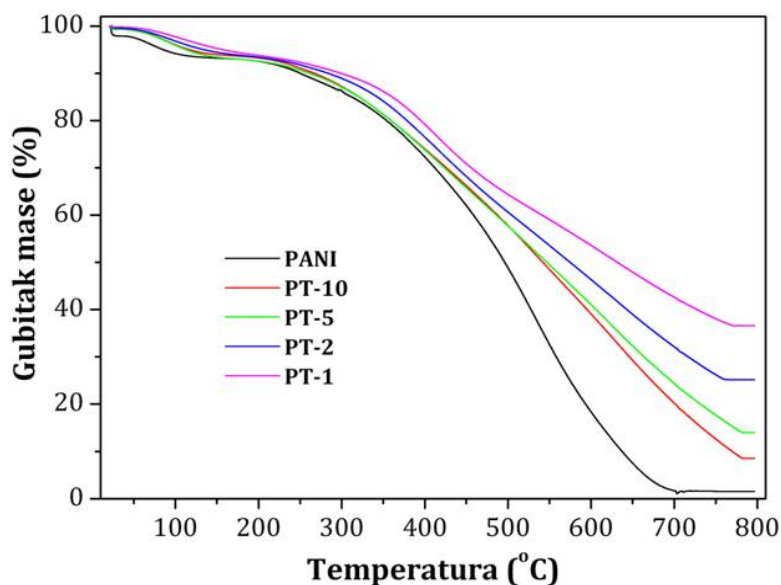
Tabela 3. Elementarni sastav baznih formi PANI izolovanih iz deprotonovanih PANI/ TiO_2 nanokompozita i deprotonovanog čistog polianilina određen elementarnom analizom (C, H, N i S) i razlikom (O).

Uzorak bazne forme	Sadržaj (%)					
	C	H	N	S	O	C/N
PANI	65,40	5,58	13,18	1,21	14,63	4,96
PT-10	63,34	5,51	12,82	1,18	17,27	4,94
PT-5	64,78	5,78	12,49	1,02	15,93	5,19
PT-2	64,29	5,39	12,81	1,25	16,14	5,01
PT-1	64,71	5,33	12,81	1,28	15,58	5,05

Elementarna analiza je nakon ovakve obrade uzoraka pokazala da je baznim formama molski odnos C/N sličan teorijski očekivanim vrednostima. Takođe je interesantno uočiti da bazne polianilinske forme sadrže ~ 1,0–1,3 mas % sumpora. Sumpor se u ovim formama ne može naći kao posledica prisustva sulfatnih i hidrogen sulfatnih dopant anjona, jer su isti uklonjeni deprotonovanjem. Njihovo prisustvo se može objasniti jedino postojanjem za polianilin kovalentno vezanih grupa koje poseduju sumpor, kao što su sulfonatne [101, 102] i/ili sulfatne estarske grupe.

3.1.4. TGA analiza

U cilju određivanja sadržaja TiO_2 , PANI sulfata/hidrogen sulfata i vode u PANI/ TiO_2 nanokompozitima, korišćena je TGA analiza (Slika 34).



Slika 34. TGA krive čistog polianilina, nanočestica TiO_2 i PANI/ TiO_2 nanokompozita u struji vazduha.

Sadržaji pojedinačnih komponenti koje ulaze u sastav sintetisanih uzoraka su određeni sa grafika i prikazani u Tabeli 4.

Tabela 4. Sadržaj TiO_2 , PANI i vode u PANI/ TiO_2 nanokompozitima određen na osnovu TGA analize.

Uzorak	Sadržaj (%)		
	TiO_2	PANI sulfat/hidrogen sulfat	H_2O
PANI	0	91,0	9,0
PT-10	7,0	84,7	8,3
PT-5	12,5	78,6	8,9
PT-2	23,6	68,2	8,2
PT-1	35,0	57,2	7,8

Gubitak mase u PANI/ TiO_2 nanokompozitima koji se uočava na temperaturama od 25 do 200 °C odgovara gubitku zaostale vode. Dalji gubitak mase koji se na TGA krivoj uočava u temperaturnom opsegu od ~200 do 780 °C odgovara oslobađanju sumporne kiseline iz PANI matriksa, što je praćeno

progresivnom degradacijom i sagorevanjem polianilina. Sagorevanje polianilina u PANI/TiO₂ nanokompozitima završeno je na ~780 °C i dobijeni ostatak odgovara sadržaju TiO₂ nanočestica u sintetisanim kompozitima. Činjenica da uzorak čistog polianilina potpuno sagoreva na 720 °C ukazuje na povećanu termičku stabilnost polianilina u nanokompozitima. Pored toga, primećeno je da polianilin u PANI/TiO₂ nanokompozitima pokazuje niži stepen termalne dekompozicije na temperaturama višim od 500°C u poređenju sa čistim PANI sulfatom/hidrogensulfatom [157]. Naime, stepen termalne dekompozicije čistog PANI sulfata/hidrogensulfata na temperaturi od oko 600°C iznosi 81,5, 70,2, 68,9, 65,5 i 64,0 wt% za čist PANI, PT-1, PT-2, PT-5 i PT-10, redom. Ovakvo ponašanje polianilina može biti povezano sa prisustvom različitih nanostrukture u morfologiji sintetisanih nanokompozita koje se javljaju kao posledica različite raspodele nanočestica TiO₂ unutar samih nanokompozita, kao i prisustva različitih oligoanilinskih i fenazinskih vrsta o kojima će više reči biti u poglavlju 3.1.6.

Uzevši u obzir činjenicu da je količina anilina korišćena pri sintezi svih PANI/TiO₂ nanokompozita konstantna, može se smatrati da prinos polianilina raste sa porastom početnog molskog odnosa TiO₂/anilin (Tabela 5).

Tabela 5. Reakcioni prinos PANI sulfata/hidrogen sulfata u nanokompozitima preračunat na osnovu odgovarajućeg masenog sadržaja polianilina dobijenog iz TGA analize i provodljivost sintetisanih uzoraka.

Uzorak	Molski odnos anilin/TiO ₂	Masa uzorka (g)	Masa polianilina u uzorku (g)
PANI		0,6673	0,607
PT-80	80:1	0,8849	-
PT-40	40:1	0,7175	-
PT-20	20:1	0,7653	-
PT-10	10:1	0,7700	0,652
PT-5	5:1	0,8450	0,664
PT-2	2:1	1,0535	0,719
PT-1	1:1	1,4190	0,812

Na osnovu preračunatih vrednosti prinosa polianilina (Tabela 5), može se zaključiti da je najniži prinos polianilina dobijen u procesu polimerizacije anilina bez prisustva nanočestica TiO₂. Sličan rezultat dobijen je za PANI/Co₃O₄

nanokompozite sintetisane hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina u prisustvu nanočestica Co_3O_4 i HCl kao dopanta [159].

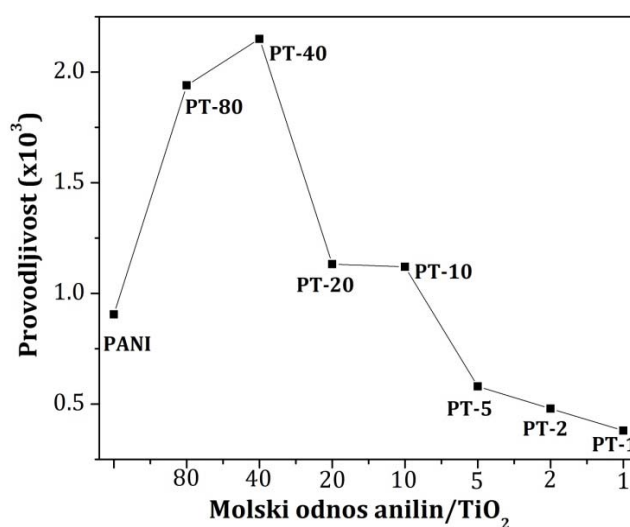
3.1.5. Provodljivost

Sintetisani PANI/ TiO_2 nanokompoziti pokazuju električnu provodljivost koja se nalazi u opsegu provodljivosti poluprovodnika, od $\sim 10^{-3}$ do 10^{-4} Scm^{-1} (Tabela 6).

Tabela 6. Provodljivost čistog polianilina i PANI/ TiO_2 nanokompozita.

Uzorak	Molski odnos anilin/ TiO_2	Provodljivost (S/cm) $\times 10^3$
PANI	-	0,90
PT-80	80:1	1,94
PT-40	40:1	2,15
PT-20	20:1	1,13
PT-10	10:1	1,12
PT-5	5:1	0,58
PT-2	2:1	0,48
PT-1	1:1	0,38

Na osnovu izmerenih vrednosti, moguće je uočiti da se provodljivost nanokompozita sintetisanih sa dodatkom veoma malih količina nanočestica TiO_2 (PT-80 i PT-40) u poređenju sa čistim polianilinom, gotovo udvostručuje.



Slika 35. Grafički prikaz provodljivosti čistog polianilina i PANI/ TiO_2 nanokompozita.

Sa daljim povećanjem količine TiO₂ (PT-20 i PT-10) dolazi do naglog pada provodljivosti, ali je njena vrednost i dalje veća od provodljivosti čistog polianilina. Dalje dodavanje nanočestica TiO₂ vodi znatnom opadanju provodljivosti, pa je za nanokompozite sa najvećim sadržajem nanočestica TiO₂ (PT-5, PT-2 i PT-1) dobijena provodljivost koja je niža od provodljivosti čistog polianilina. Radi bolje preglednosti, dobijeni rezultati su prikazani grafički (Slika 35.).

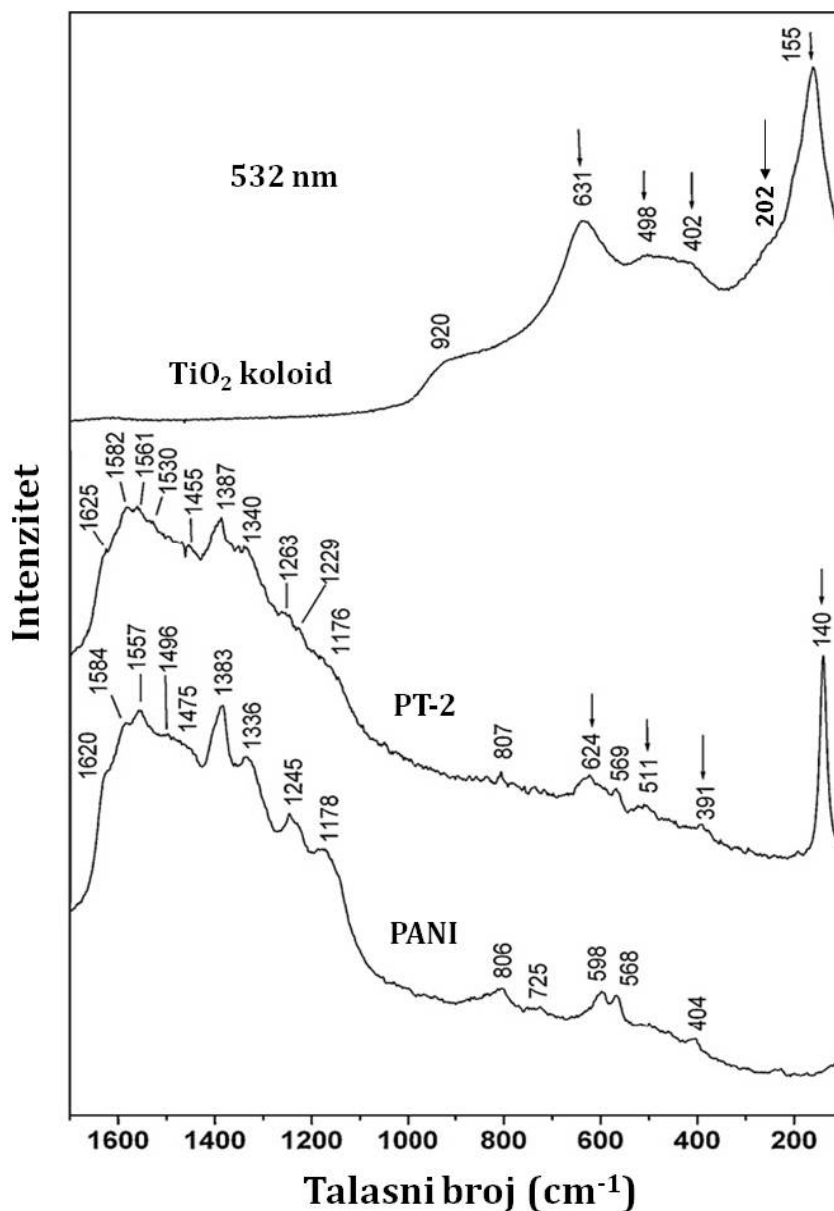
3.1.6. Struktura

Molekulska struktura ispitivana je ramanskom i FTIR spektroskopijom, kao komplementarnim spektroskopskim metodama, koje će međusobnim dopunjavanjem dati kompletnu sliku o strukturi kako komponenti koje ulaze u sastav nanokompozita (PANI i TiO₂), tako i samih PANI/TiO₂ nanokompozita. U cilju dobijanja više informacija o strukturi i kristaliničnosti, sintetisani sistemi su karakterisani rendgenostrukturnom analizom.

Ramanska spektroskopija

Ramanski spektri čistog polianilina, nanočestica TiO₂ i nanokompozita PT-2 prikazani su na Slici 36. Karakteristične trake emeraldinske soli polianilina uočene su na 1582cm⁻¹ (C=C i C~C istežuća vibracija hinonoidnog (Q) i semihinonoidnog (SQ) prstena, gde '~' označava vezu između jednostruke i dvostruke veze), 1340 cm⁻¹ (C~N^{•+} istežuća vibracija delokalizivane polaronske strukture) i 1229 cm⁻¹ (C-N istežanje u benzenoidnom (B) prstenu). Pomenute trake se u čistom polianilinu nalaze na talasnim brojevima 1584, 1336 i 1229 cm⁻¹, redom. Nedovoljno izražen pik-rame na ~1176 cm⁻¹ u spektru PT-2 nanokompozita, odnosno na ~1178 cm⁻¹ u spektru čistog polianilina, javlja se kao posledica savijajuće C-H vibracije u ravni SQ prstena [105]. Trake na 1561, 1387 i 569 cm⁻¹ u ramanskom spektru PT-2 nanokompozita, tj na 1557, 1383 i 568 cm⁻¹ u spektru čistog polianilina odgovaraju supstituisanim fenazinskim jedinicama značajnim za formiranje nanostrukturne morfologije polianilina [105, 106, 160-162]. Rame na 1625 cm⁻¹ u spektru PT-2 nanokompozita, odnosno na 1620 cm⁻¹ u spektru čistog polianilina odgovara C~C istežućoj vibraciji benzenoidne jedinice, sa mogućim doprinosom fenazinskih jedinica [105, 161].

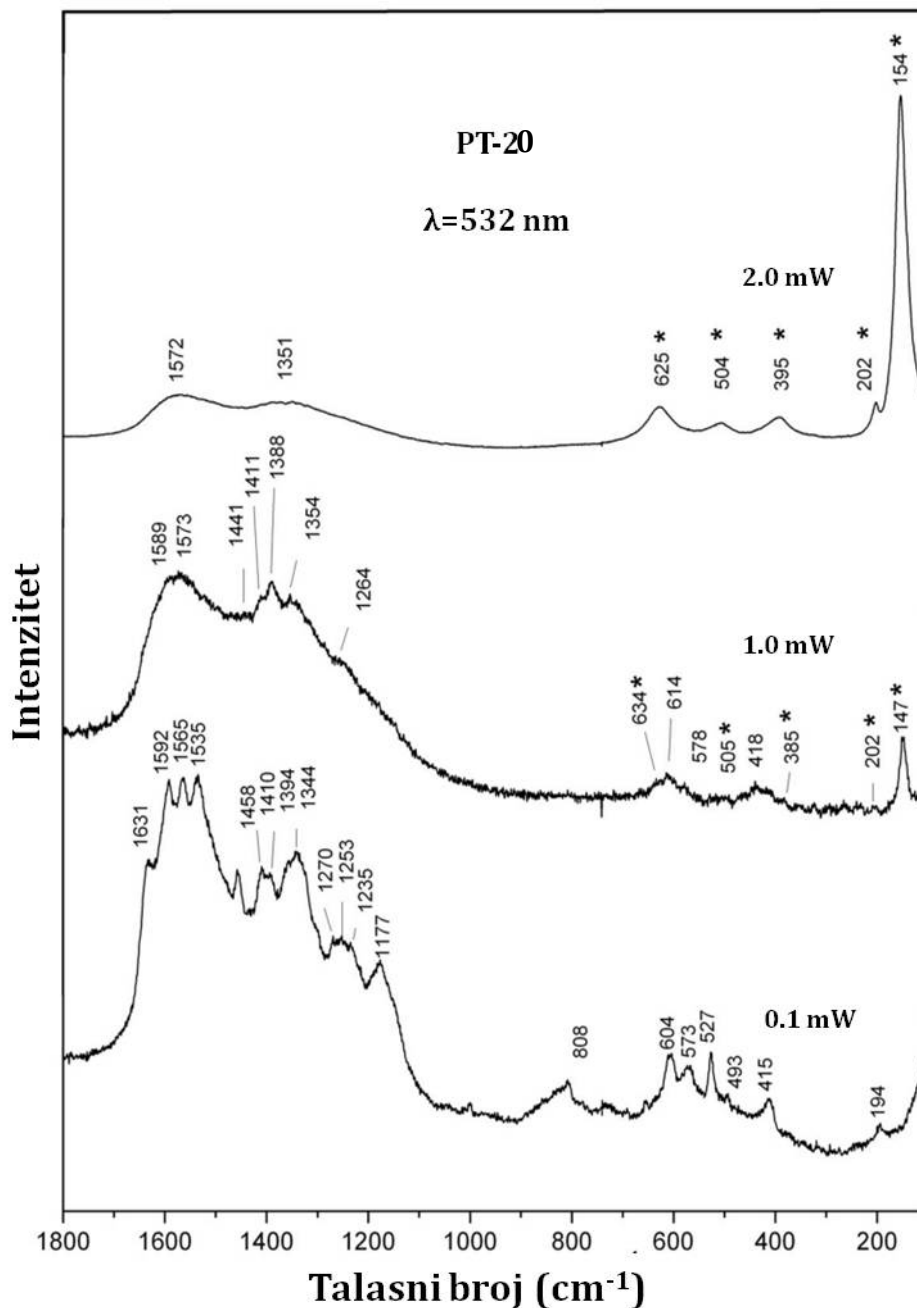
Analizom ramanskih spektara potvrđeno je prisustvo anatas kristalne forme u nanočesticama TiO_2 koje ulaze u sastav PANI/ TiO_2 nanokompozita. Čiste koloidne TiO_2 nanočestice pokazuju karakteristične trake anatas na 155, 202, 402, 498, i 631 cm^{-1} (Slika 36).



Slika 36. Ramanski spektri čistog polianilina, koloidnih nanočestica TiO_2 i PT-2 nanokompozita. Talasna dužina lasera 532 nm.

Traka velikog intenziteta na 155 cm^{-1} pripada E_g fononu kristalne strukture anatas i u spektru PT-2 nanokompozita se pojavljuje na 140 cm^{-1} . Trake na 402, 498 i 631 cm^{-1} u ramanskom spektru koloidnih čestica TiO_2 odgovaraju E_g , B_{1g} , A_{1g}

i E_g modovima anatas faze, redom [133]. Ove trake se u ramanskom spektru PT-2 nanokompozita nalaze na sledećim talasnim brojevima: 391, 511 i 624 cm^{-1} .



Slika 37. Ramanski spektri uzorka PT-20 snimljeni upotrebom različitih snaga lasera. Talasna dužina lasera 532 nm.

U cilju ispitivanja molekulske strukture polianilinskog dela nanokompozitnog uzorka, kao i dokazivanja prisustva nanočestica TiO_2 kristalne forme anatas, uzorak u kojem je početni molski odnos anilin/ TiO_2 iznosio 20:1

podvrgnut je različitim snagama lasera (0,1, 1 i 2 mW). Ovako dobijeni ramanski spektri nanokompozitnog uzorka PT-20 prikazani su na Slici 37.

Primenom najmanje snage lasera (0,1 mW) u spektru nanokompozita PT-20 uočeno je samo prisustvo traka koje odgovaraju polianilinskoj komponenti nanokompozita, dok trake koje odgovaraju anatas nanočesticama TiO_2 nisu detektovane, najverovatnije zbog njihove male koncentracije i/ili nedovoljne primenjene snage lasera. Treba napomenuti da je korišćenje malih snaga lasera neophodno za snimanje organskog dela kompozita-polianilina koji je manje termičke stabilnosti, dok sa druge strane snimanje neorganske komponente, TiO_2 , zahteva znatno veće snage lasera. Stoga je pronalaženje odgovarajuće snage za uspešno snimanje ramanskog spektra obe komponente kompozitnog organsko-neorganskog materijala zadatak koji je, generalno, teško postići. Karakteristične ramanske trake PANI-ES forme nalaze se na 1592 cm^{-1} (C=C i C~C istežuća vibracija hinonoidnog (Q) i semihinonoidnog (SQ) prstena, gde '~' označava vezu koja je po dužini između dužina jednostruke i dvostruke veze), 1344 cm^{-1} (C~N^{•+} vibracija istezanja delokalizivanih polaronskih struktura), 1253 cm^{-1} i 1235 cm^{-1} (C–N istezanje u benzenoidnom (B) prstenu) i 1177 cm^{-1} (C–H vibracije savijanja u ravni SQ prstena). Trake na 1565 , 1410 , 1394 , 573 i 415 cm^{-1} odgovaraju supstituisanim fenazinskim jedinicama, nastalim u procesu intramolekulske ciklizacije razgranatih oligoanilinskih i polianilinskih vrsta [103-106]. Traka na 1631 cm^{-1} odgovara C~C istežućoj vibraciji B jedinice, sa mogućim doprinosom fenazinskih jedinica [158].

Primenom lasera najveće snage (2 mW), polianilinski deo kompozita je karbonizovan, što je potvrđeno gubitkom traka karakterističnih za polianilin i pojavom dve široke trake na 1572 (G traka) i 1351 cm^{-1} (D traka) koje su karakteristične za karbonizovani polianilin, odnosno za amorfne ugljenične materijale, dok je sa druge strane na osnovu prisustva pet karakterističnih pikova na: 154 , 202 , 395 , 504 i 625 cm^{-1} potvrđena anatas kristalna forma nanočestica TiO_2 [158].

Ramanski spektar nanokompozitnog uzorka PT-20 tretiranog srednjom snagom lasera (1 mW) sadrži trake karakteristične za anatas TiO_2 (147 , 202 , 385 , 505 i 634 cm^{-1}). Inteziteti ovih traka su smanjeni i njihovi položaji su pomereni u

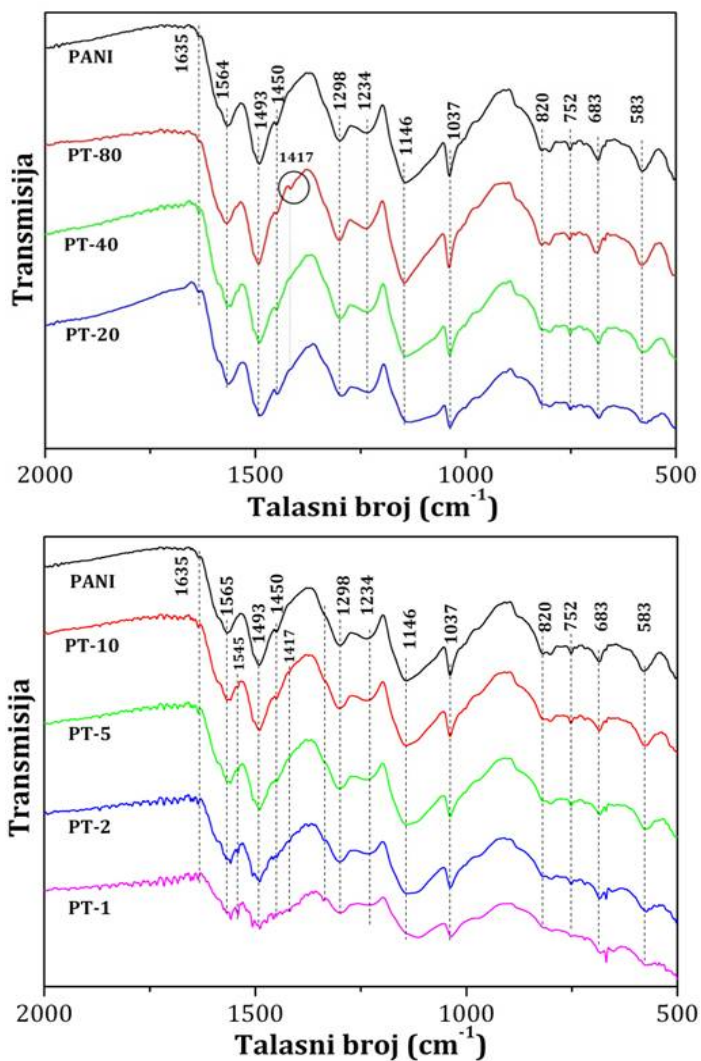
poređenju sa trakama u spektru ovog uzorka snimljenog laserom snage 2 mW. Pored toga, trake koje se javljaju na 1589, 1573, 1441, 1411, 1388, 1354, 1264, 614, 578 i 418 cm^{-1} , iako nisu jasno razložene, ukazuju da proces karbonizacije nije u potpunosti završen kada se za snimanje ramanskog spektra upotrebi snaga lasera od 1 mW. Prisustvo fenazinskih jedinica u PANI lancima potvrđeno je na osnovu jake trake na 1388 cm^{-1} , kao i trakama na 1573, 1411, 578 i 418 cm^{-1} .

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Kao što je već pomenuto, u cilju dobijanja kompletne vibracione slike kako polianilina, tako i nanokompozita, sintetisani uzorci su ispitivani metodom infracrvene spektroskopije. FTIR spektri čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita dati su na Slici 38. Trake na oko 1565 i 1493 cm^{-1} u uzorku čistog polianilina, kao i u svim nanokompozitima, odgovaraju istežućim vibracijama Q i B prstena PANI-ES forme, redom. U spektrima se takođe pojavljuju i sledeće trake: C–N istežuća vibracija karakteristična za sekundarne amine na ~1300 cm^{-1} , istežuća vibracija C–N^{•+} u polaronskoj formi PANI-ES od 1238 do 1232 cm^{-1} , istežuća vibracija –N⁺⁼ grupe u B–N⁺⁼Q segmentu PANI-ES bipolaronske forme od 1146 do 1136 cm^{-1} i aromatične C–H deformacione vibracije van ravni prstena koje potiču od 1, 4- disupstituisanog benzenovog prstena u linearnim N–C4 povezanim PANI lancima na oko 820 cm^{-1} .

Traka na 1417 cm^{-1} u FTIR spektru nanokompozita PT-80, odnosno rame u spektru ostalih nanokompozita (od PT-40 do PT-1) i traka na 1635 cm^{-1} prisutna u spektrima svih uzoraka snažna su indikacija da dolazi do formiranja supstituisanih fenazinskih jedinica u PANI lancima [102]. Prisustvo razgranatih, pored *para*-kuplovanih formi, u čistom polianilinu i svim PANI/TiO₂ nanokompozitima potvrđeno je postojanjem traka na ~904, ~876-880, 752 i 688-683 cm^{-1} [102, 157, 158, 163]. Trake na ~904 i ~880 cm^{-1} ukazuju na prisustvo deformacionih vibracija 1,2,4-trisupstituisanih i 1,2,4,5-tetrasupstituisanih benzenoidnih prstenova [163, 164]. Izraženo grananje PANI lanaca i/ili povećani sadržaj kratkih lanaca/grana se u nanokompozitima povećava sa povećanjem količine nanočestica TiO₂. To se može zaključiti na osnovu relativnog odnosa intenziteta traka na 752 i

683 cm^{-1} (karakteristika mono- i 1,2- disupstituisanih aromatičnih prstenova) i intenziteta trake na $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ (karakteristika 1, 4- disupstituisanih aromatičnih prstenova) [112, 163] koji se povećava sa povećanjem količine TiO_2 u PANI/ TiO_2 nanokompozitima (npr. idući od PT-80 ka PT-20, Slika 38).



Slika 38. FTIR spektri čistog polianilina i PANI/ TiO_2 nanokompozita.

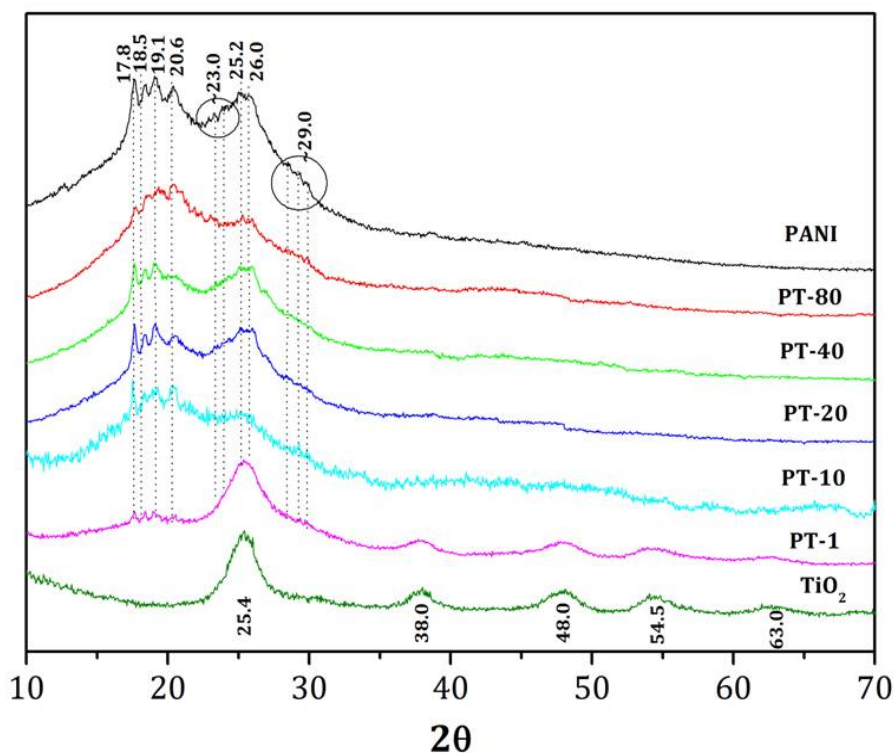
Trake na 1037 i 583 cm^{-1} prisutne u spektru svih nanokompozita potiču od HSO_4^- dopant anjona [163]. Traka na 1037 cm^{-1} se takođe može pripisati i simetričnoj O=S=O istežućoj vibraciji u $-\text{OSO}_3^-$ i/ili $-\text{SO}_3^-$ grupama koje su vezane za aromatični presten kovalentnom vezom [112].

Na osnovu FTIR spektara čistog polianilina i PANI/ TiO_2 nanokompozita potvrđuje se prisustvo ES provodne polianilinske forme u svim sintetisanim

uzorcima. Takođe se potvrđuje prisustvo feniazinskih struktura odgovornih za formiranje nanostrukturnih formi polianilina, što je u skladu sa dobijenim morfologijama, o čemu će kasnije biti više reči. Najzad, kao jedan od glavnih zaključaka nameće se da, iako se pozicije ili relativni intenziteti nekih traka u izvesnoj meri menjaju sa promenom količine TiO_2 , prisustvo nanočestica TiO_2 ne menja suštinski molekulsku strukturu polianilina u kompozitima u odnosu na strukturu čistog referentnog PANI sintetisanog u vodi bez dodatka kiseline [157, 158].

Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)

Za ispitivanja kristalne strukture sintetisanih uzoraka PANI sulfata/hidrogen sulfata, nanočestica TiO_2 i nanokompozita PT-80, PT-40, PT-20, PT-10 i PT-1 korišćena je metoda difrakcije X-zraka na prahu (Slika 39).



Slika 39. Difraktogrami čistog polianilina, nanočestica TiO_2 i PANI/ TiO_2 nanokompozitnih uzoraka.

Rendgenostrukturnom analizom uzorka koloidnih nanočestica TiO_2 na osnovu pikova uočenih na difraktogramu ($2\theta \sim 25,4, 38,0, 48,0, 54,5, 63,0^\circ$), potvrđeno je prisustvo anatas kristalne faze, bez naznaka prisustva drugih produkata [165, 166].

Na osnovu difraktograma se može uočiti da svi nanokompozitni uzorci, kao i uzorak čistog polianilina imaju jasno definisane oštre pikove koji se javljaju kao posledica postojanja uređenih kristalnih domena unutar amorfno medijuma. Svi nanokompoziti, kao i čist referentni polianilin sulfat/hidrogensulfat poseduju intenzivne oštre pikove na sledećim položajima ugla 2θ : 17,8, 18,5, 19,1, 20,6, 25,2 i 26°. Pikovi na 18,5, 19,1, 20,6, 25,2 i 26° odgovaraju literaturnim podacima koji su dobijeni za sulfonovani PANI u trikličnoj kristalnoj rešetki sa P1 prostornom grupom i pripisani d_{-111} , d_{200} , d_{0-41}/d_{011} , d_{040} i d_{3-40} kristalnim ravnima, redom [99]. Široki pikovi u difrakogramima svih uzoraka na ~ 20 i 25° , karakteristični su za standardni polianilin i odgovaraju paralelnoj i normalnoj periodičnosti PANI lanaca, redom [167, 168]. Takođe se mogu uočiti i difrakcioni pikovi slabijeg intenziteta i to na sledećim položajima: 28,7, 29,4 i 30° (na Slici 39 označeni sa $\sim 29^\circ$). Prisustvo većeg broja oštih pikova u poređenju sa podacima iz literature dobijenih za čist PANI [169, 170] (sintetisan u kiselim polaznim sredinama) i PANI/TiO₂ [130, 133, 171-173] nanokompozite ukazuje na postojanje bolje uređenih kristalnih domena u ispitivanim nanostrukturnim uzorcima. Ovi rezultati ukazuju na prisustvo polianilinskih/oligoanilinskih supramolekulskih struktura nanometarskih dimenzija (tube, cilindri, trake, blokovi) različitih kristalnih, kao i molekulskih struktura. Složenije molekulske strukture oligo/polimernih produkata oksidacije anilina pored uobičajenih polianilinskih vrsta mogu sadržati i fenazinske segmente i razgranate jedinice, kao i aminoaril sulfate i aminofenole, pored standardnih PANI segmenata [112, 113]. Treba naglasiti da i najmanja količina dodatih TiO₂ nanočestica u nanokompozitu (PT-80) uzrokuje značajno opadanje intenziteta širokog pika na $\sim 25^\circ$. Takođe dolazi do redukcije intenziteta pikova na 17,8, 18,5 i 19,1° u poređenju sa intenzitetima odgovarajućih pikova čistog polianilina i ostalih nanokompozita, pa se može zaključiti da je sveukupna kristaliničnost u ovom uzorku smanjena. U difraktogramu nanokompozitnog uzorka PT-80 takođe se primećuje da su pikovi na $\sim 25^\circ$ relativno slabiji nego kod ostalih uzoraka. Sa druge strane, za razliku od ostalih sintetisanih uzoraka, u difraktogramu uzorka PT-80, pik na $\sim 20,5^\circ$ je jači u odnosu na pikove na 17,8, 18,5 i 19,1°. Mala količina nanočestica TiO₂ (0,90 mas %) dodata tokom polimerizacije anilina uzrokuje opadanje stepena kristaliničnosti polianilina u PT-80

nanokompozitu, verovatno zahvaljujući restriktivnom efektu površine nanočestica. Polimerizacioni proces u ovim nanokompozitnim sistemima se početno dešava na površini nanočestica i nakon inkapsulacije nanočestica TiO₂ dolazi do ometanja procesa kristalizacije.

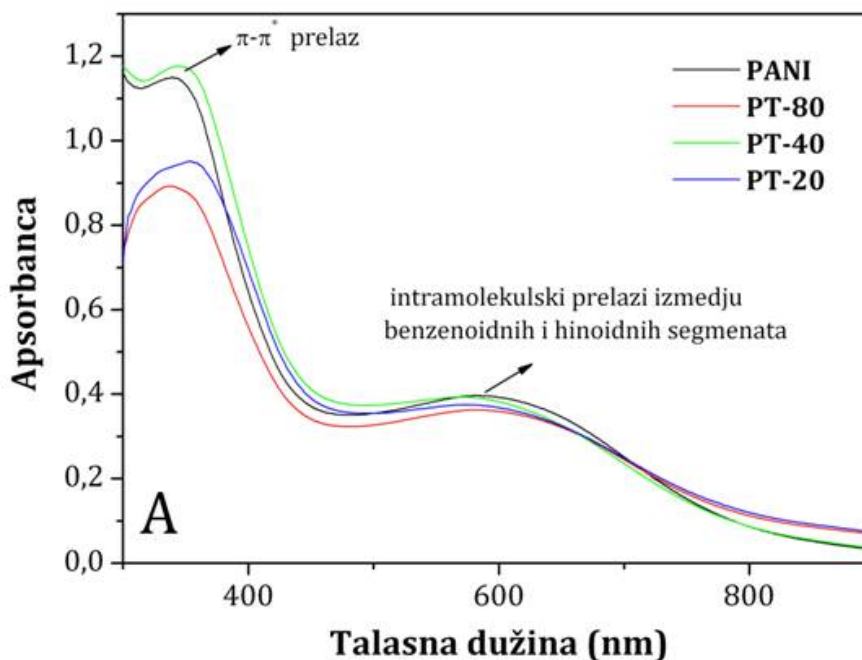
Rastojanje između lanaca normalnih i paralelnih u odnosu na pravac polimernog lanca nije uslovljeno količinom nanočestica TiO₂, što se može zaključiti na osnovu nepromenjene pozicije karakterističnih širokih pikova (na ~20 i 25°) u difraktogramima svih nanokompozita [167]. Laslau i saradnici su nedavno objavili istraživanja u kojima su na osnovu sinhrotronske difrakcije X zraka utvrdili prisustvo pikova na sličnim položajima 2θ uglova (17,9, 19,1, 26,3 i 26,6°) karakterističnim za oligomerne nanostrukture (ploče i trake), nastale u ranim fazama (5 i 15 min) oksidativne polimerizacije anilina uz pomoć APS-a u prisustvu HCl [100]. Takođe su utvrdili odsustvo pomenutih oštrih pikova za nanotubularni polianilin, sintetisan u toku dužih polimerizacionih vremena (4-8 h), na račun formiranja širih pikova. Kako su u morfologiji u ovom radu sintetisanih uzoraka čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita prisutne strukture nanometarskih dimenzija (blokovi, ploče, trake), to se pikovi dobijeni u XRD difraktogramima mogu smatrati posledicom prisustva ovih tipova supramolekulskih struktura, tj. posledicom prisustva oligoanilinskih frakcija (Slika 39). To je posebno u skladu sa rezultatima dobijenim za uzorak PT-80, u čijoj morfologiji dominiraju tubularne forme, sa veoma malim doprinosom pločastih formi, a u difraktogramu ovog uzorka primećeno je značajno opadanje intenziteta pikova na 17,8 i 19,1° u poređenju sa ostalim nanokompozitnim uzorcima. Pik slabog intenziteta na 28,7° smatra se posledicom π-π* vezivanja u fenazinskim strukturama [100, 174].

Difraktogrami uzoraka sa velikim sadržajem nanočestica TiO₂ (PT-10 i PT-1) poseduju pikove na 17,7, 18,4, 19,0 i 20,6° koji odgovaraju pikovima čistog polianilina. Prisustvo ovih pikova u difraktogramima nanokompozita PT-10 i PT-1 ukazuje na činjenicu da je očuvana izvesna uređenost polianilina u nanokompozitima, bez obzira na relativno veliku količinu dodatih nanočestica TiO₂. U difraktogramu nanokompozita PT-10 (7 mas% TiO₂), u opsegu 2θ između 35 i 58° postoje naznake pikova koji potiču od anatas kristalne forme nanočestica

TiO₂. Sa daljim povećanjem količine TiO₂, svi karakteristični pikovi anatas kristalne forme postaju jasno uočljivi.

3.1.7. Optička svojstva

UV-Vis spektri čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita dispergovanih u N-metil-2-pirolidonu (NMP) prikazani su na Slici 40.



Slika 40. Apsorpcioni spektri čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita, dispergovani u N-metil-2-pirolidonu.

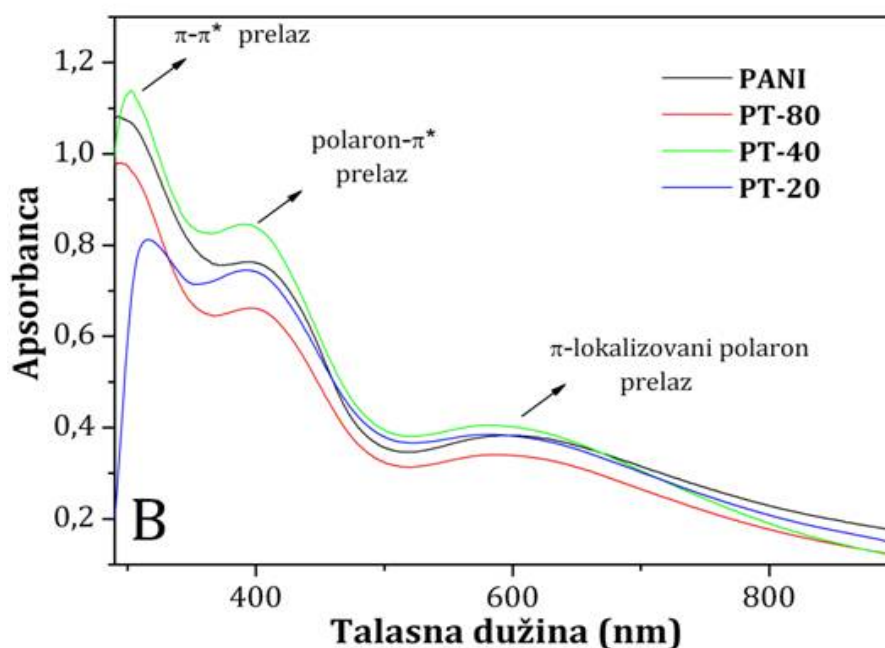
Upotreba viška NMP vodi konverziji emeraldinske soli polianilina u njenu baznu (deprotonovanu) formu [175, 176]. Prisustvo bazne polianilinske forme je ustanovljeno postojanjem karakterističnih pikova u apsorpcionom spektru čistog polianilina na talasnim dužinama 337 i 583 nm [177], odnosno u opsegu talasnih dužina od 340 do 352 nm i od 573 do 583 nm u UV-Vis spektrima PANI/TiO₂ nanokompozita (Slika 40). Deprotonacija se javlja kao posledica formiranja vodoničnih veza između C=O funkcionalne grupe u NMP i kiselinskog dopanta u emeraldinskoj soli polianilina [176]. Standardni PANI-EB poseduje trake na 320-330 nm i ~630 nm, dok se za potpuno oksidovanu pernigranilinsku bazu javljaju trake na ~320 i ~530 nm [177, 178]. Apsorpciona traka na 337 nm za uzorak čistog polianilina (Slika 35) odgovara π - π^* elektronskom prelazu u B prstenu

polianilina [175, 177] tj. vrednosti energetskog procepa polimera [179]. Ova traka osetljiva je na broj anilinskih jedinica [178, 180]. Porast količine TiO₂ nanočestica u PANI/TiO₂ nanokompozitima uzrokuje batohromni pomeraj ove trake i to na: 340 nm u PT-80, 347 nm u PT-40 i 352 nm u PT-20 nanokompozitu. Ovaj pomeraj može biti posledica sve izraženijeg grananja PANI lanaca do kojeg dolazi sa povećanjem količine nanočestica TiO₂ u nanokompozitima [181].

Široka traka koja se u spektru čistog polianilina pojavljuje na 583 nm odgovara "B→ Q ekscitonskoj" traci koja nastaje intramolekulskim prelazom sa najvišeg popunjenog energetskog nivoa B prstena na najniži nepopunjeni energetska nivo Q prstena [175, 176, 178, 182]. "Ekscitonska" traka može predstavljati meru oksidacionog stanja polianilina [177, 178]. Povećanje količine dodatog TiO₂ za posledicu ima pojavu hipsokromnog pomeraja ove trake na 582 nm u PT-80, odnosno na ~570 nm u PT-40 i PT-20 nanokompozitnim uzorcima. Kako se u standardnoj emeraldinskoj bazi ekscitonska traka nalazi na ~630 nm, pomenuti hipsokromni pomeraj može biti objašnjen prisustvom struktura netipičnih za standardnu EB formu. Naime reč je o prisustvu 1,2,4- trisupstituisanih i 1,2,4,5-tetrasupstituisanih prstenova, izraženo razgranatih struktura i fenazinskih segmenata, čije je prisustvo potvrđeno FTIR i ramanskom spektroskopijom. Prisustvo ovih, uslovno rečeno, defekata vodi povećanju torzionih uglova i redukovanju konjugacije polimernih lanaca [178]. Poznato je da supstituisani N-fenilfenazini pokazuju apsorpcioni maksimum na 538 nm [161]. Formiranje oligoanilinskih pored polianilinskih produkata u procesu oksidacije anilina peroksidisulfatima u vodi je već ranije potvrđeno u literaturi [102, 161]. Stoga, prisustvo oligoanilinskih struktura (razgranatih i fenazinskih) u PANI/TiO₂ nanokompozitima takođe može biti razlog postojanja hipsokromnog pomeraja. Sa druge strane, pronađeno je da ove oligoanilinske strukture imaju snažan uticaj na formiranje supramolekulske strukture provodnog polianilina. Naime, pomenute strukture igraju ulogu nosača (kalupa) u formiranju tubularne i štapičaste morfologije nanometarskih dimenzija [102, 160, 161, 183]. Uprkos činjenici da je u svim sintetisanim uzorcima molski odnos APS/anilin iznosio 1.25 (stehiometrijski potrebna vrednost za formiranje emeraldinske forme polianilina), ukupno (usrednjeno) oksidaciono stanje polianilina u nanokompozitima je, prema

indikacijama iz UV-VIS spektara, između emeraldinskog i pernigranilinskog stanja. Ovako nastale forme se mogu smatrati posledicom prisustva oligomerne komponente koja sadrži potpuno oksidovane fenazinske segmente. Pomenuti hipsokromni pomeraj B→Q ekscitonske trake takođe nagoveštava mali porast stepena oksidacije koji se javlja sa porastom sadžaja TiO₂ u PANI/TiO₂ nanokompozitima. Slične spektralne promene su bile primećene kod nanokompozita PANI/zeolit [178].

UV-Vis spektri čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita suspendovanih u NMP sa dodatkom koncentrovane H₂SO₄ prikazani su na Slici 41. Koncentrovana kiselina je dodata u cilju ispitivanja mogućnosti prelaza polianilinskog dela nanokompozita iz njegove deprotonovane u protonovanu formu.



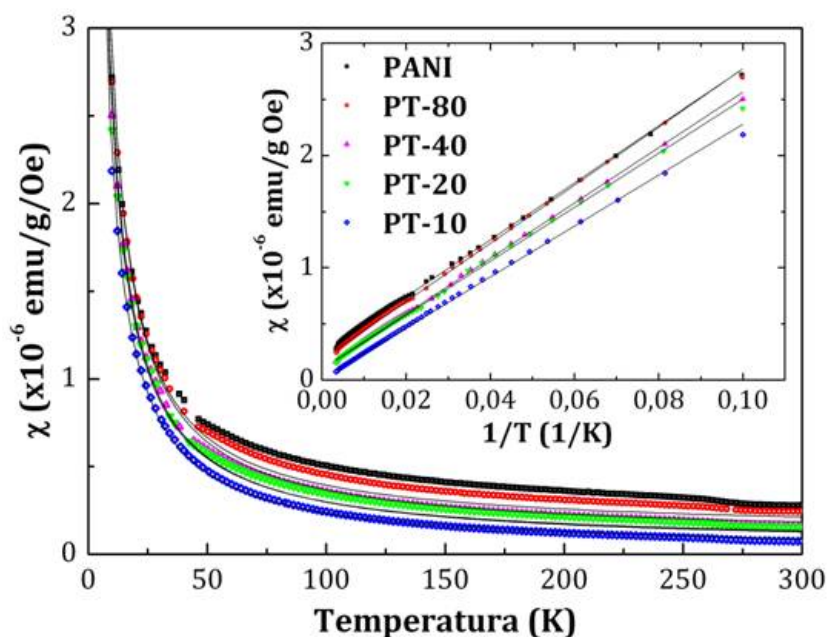
Slika 41. Apsorpcioni spektri čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita, dispergovani u *N*-metil-2-pirolidonu (sa dodatkom H₂SO₄).

Apsorpcione trake karakteristične za dopirano stanje polianilina se pojavljuju u UV-Vis spektru svih PANI/TiO₂ nanokompozita, kao i čistog polianilina [99, 125, 175, 184]. Prva traka sa maksimumom u opsegu od 295 do 315 nm se javlja kao posledica π - π^* elektronskog prelaza [175], dok su druga i treća traka pripisane polaron- π^* i π -lokalizovani polaron prelazima [125, 184], sa

maksimumima u opsegu od 391 do 397 nm i od 581 do 597 nm, redom. Trake na 391 do 397 nm i 581 do 597 nm su takođe bile pripisivane i polaron/bipolaron prelazima koji se javljaju u dopiranom polianilinu [99, 175], a povezani su sa prisustvom protonovanih aaminskih i iminskih atoma azota. Promene uočene u UV-Vis spektru, pre svega pojava nove trake u opsegu od 391 do 397 nm, potvrđuje protonaciju polimernog dela nanokompozitnih uzoraka sumpornom kiselinom. U literaturi je poznato da položaj treće trake zavisi od pH vrednosti i na $\text{pH} \sim 1$ ova traka se nalazi na talasnoj dužini od 770 nm [175]. U skladu sa tim, u našem sistemu se pomeraj ove trake ka manjim talasnim dužinama može smatrati posledicom više pH vrednosti sintetisanih sistema. Pozicija ove trake u UV-Vis spektru (Slika 41) na 597 nm u čistom polianilinu tj. na 587 nm u PT-80 i na 581 nm u PT-40 i PT-20 nanokompozitnim uzorcima može ukazivati na delimičnu ili potpunu protonaciju polianilina prisutnog u nanokompozitima nakon dodavanja sumporne kiseline. Prisustvo oligoanilinskih i fenazinskih segmenata u polianilinskim lancima povezano je sa pomenutim hipsokromnim pomerajem poslednje trake u UV-Vis spektru, koji se javlja kao posledica povećanja količine TiO_2 u nanokompozitnim uzorcima.

3.1.8. Magnetizam

Magnetna merenja sintetisanih PANI/ TiO_2 nanokompozitnih sistema sprovedena su u cilju ispitivanja uticaja prisustva TiO_2 nanočestica na magnetna svojstva nanostrukturnog PANI sulfata/hidrogensulfata. Dijamagnetni doprinos dobijen iz zavisnosti magnetnog polja (B) od magnetizacije (M) je u svim uzorcima (PANI i PANI/ TiO_2) oduzet od ukupne magnetizacije. Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti nakon dijamagnetne korekcije za magnetno polje od 10 KOe, prikazana je na Slici 42.

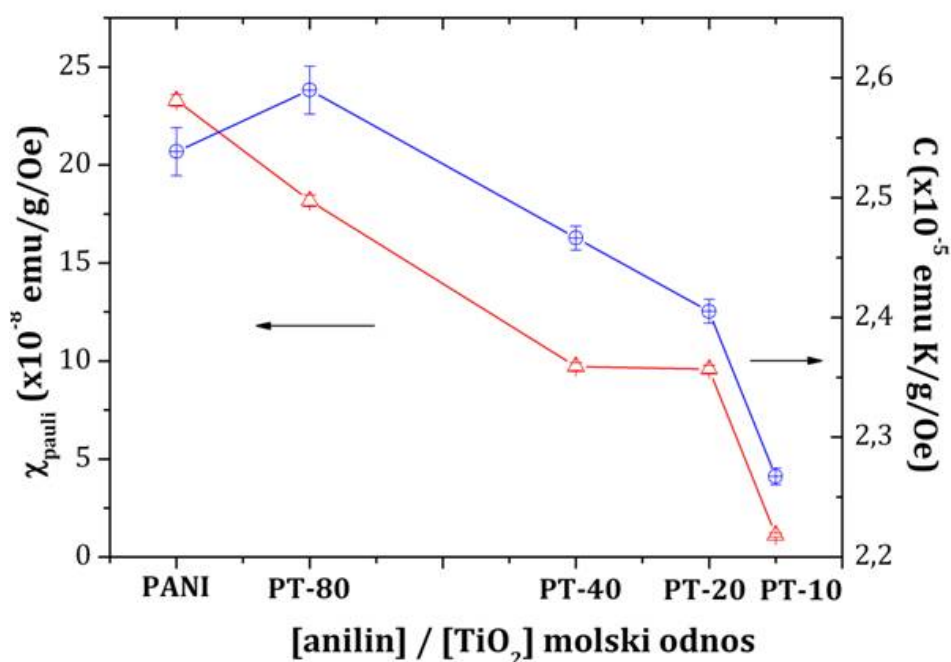


Slika 42. Temperaturna zavisnost paramagnetne susceptibilnosti za uzorke čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita.

Na višim temperaturama (iznad 100 K) uočena je gotovo temperaturno nezavisna Paulijeva, dok je na nižim temperaturama (ispod 50 K) primećena Kirijeva susceptibilnost. Ukupna magnetna susceptibilnost χ_{para} , može biti opisana sledećom jednačinom (3.1):

$$\chi_{para} = \chi_{Pauli} + C/T \quad (3.1)$$

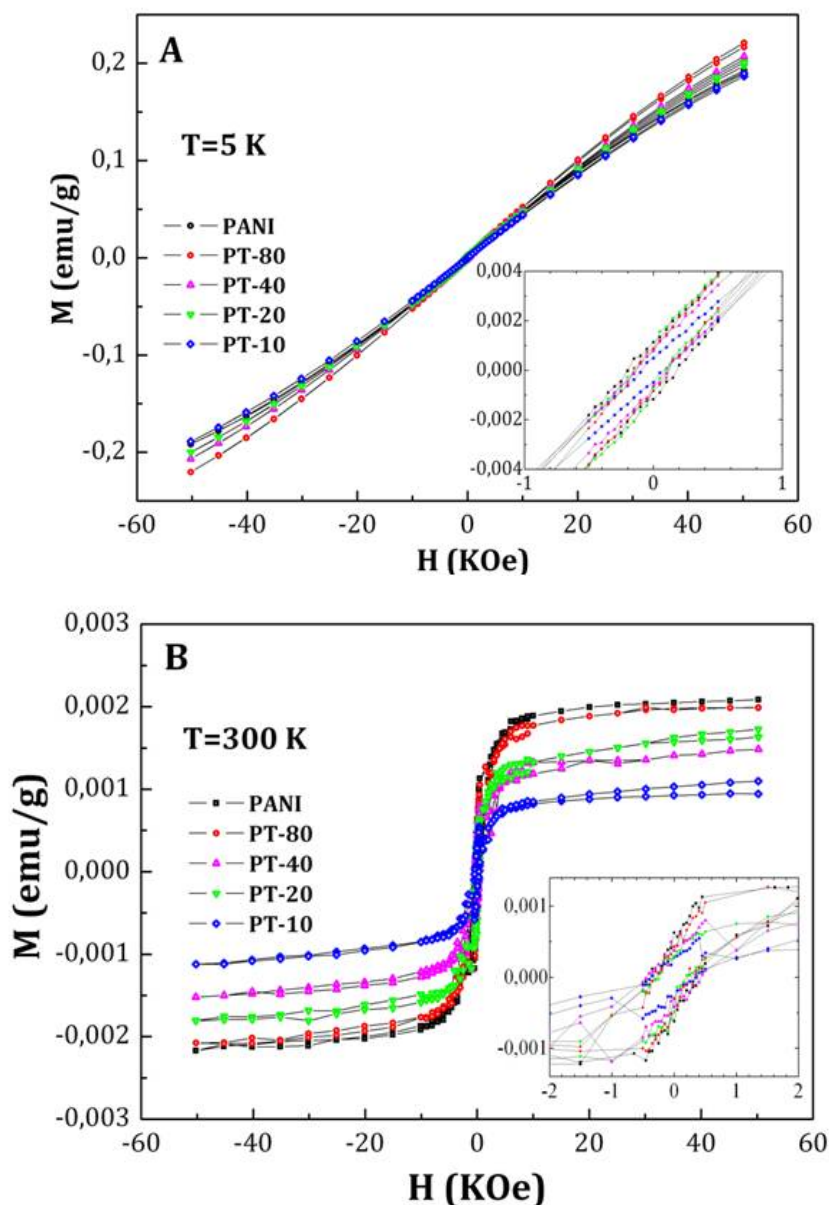
gde C predstavlja Kirijevu konstantu [79, 185]. Na Slici 43 data je zavisnost Kirijeve konstante i Paulijeve susceptibilnosti od količine nanočestica TiO₂ i moguće je uočiti da obe pomenute veličine blago opadaju sa porastom količine dodatih nanočestica TiO₂.



Slici 43. Zavisnost Kirijeve konstante i Paulijeve susceptibilnosti od količine nanočestica TiO_2 .

Paulijeva susceptibilnost smatra se posledicom postojanja delokalizovanih spinova unutar metalnog kristaliničnog regiona polimera. Sa druge strane, Kirijeva susceptibilnost odgovara trapovanim spinovima u amorfnim regionima u okviru kojih su nosioci naelektrisanja veoma lokalizovani na polimernom lancu ili defektima [79, 91, 185]. U skladu sa ranije opisanim tumačenjima rezultata FTIR, ramanske i UV-Vis spektroskopije, kao i XRD merenja, opadanje Paulijeve susceptibilnosti je verovatno posledica porasta količine strukturnih jedinki netipičnih za standardni PANI (1,2,4- trisupstituisanih i 1,2,4,5- tetrasupstituisanih prstenova, razgranatih struktura i fenazinskih segmenata). U okviru ovih struktura, delokalizacija spinova opada, što se javlja kao posledica povećanja torzionih uglova i skraćanja konjugacije u okviru polimernih lanaca.

Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja, na 5 K i 300 K, nakon dijagnetne korekcije, prikazana je na Slici 44.



Slika 44. Magnetizacija u zavisnosti od magnetnog polja na (A) 5 K i (B) 300 K za čist PANI i PANI/TiO₂ nanokompozite (PT-80, PT-40, PT-20 i PT-10).

Na niskoj temperaturi dominira Kirijeva susceptibilnost (Slika 44 A), dok je sa druge strane, na sobnoj temperaturi primećena pojava slabog feromagnetizma (Slika 44 B). Čist PANI i PANI/TiO₂ nanokompoziti poseduju skoro identične histerezisne krive čija koercitivnost i remanentna magnetizacija iznose $H_c \sim 300$ Oe i $M_r \sim 4,35 \times 10^{-34}$ emu/g, redom [158]. Prisustvo uređenih polarona sa nesparenim spinom ($S=1/2$) u polianilinu može se smatrati osnovnim uslovom za postojanje uočenog feromagnetizma. Yoshizawa i saradnici su na osnovu teorijskih

izračunavanja predložili da se spinovi lokalizovani na atomima azota u polianilinu feromagnetno sprežu posredstvom π konjugacije preko benzenovih prstenova [93].

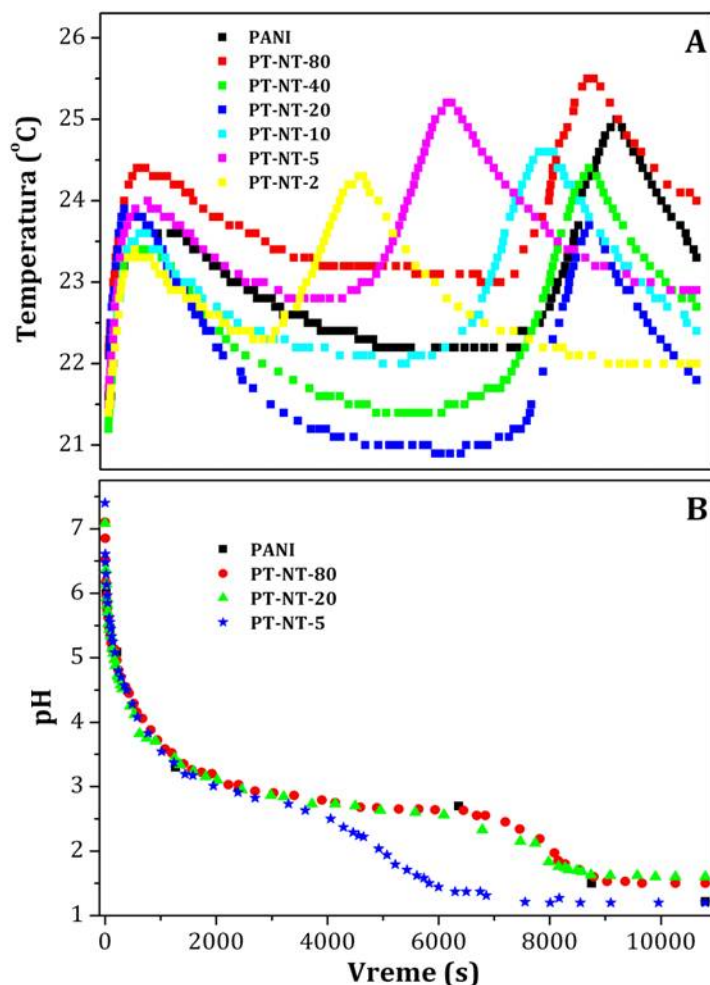
Na osnovu vrednosti saturacione magnetizacije dobijene iz magnetnih merenja na sobnoj temperaturi (Slika 44 B), ukupan broj magnetnih momenata u PANI/TiO₂ nanokompozitima opada sa porastom količine nanočestica TiO₂. Uzimajući u obzir ranija istraživanja, kao i činjenicu da magnetno ponašanje provodnih polimera još uvek nije potpuno razjašnjeno, pretpostavljeno je da je razlog za opadanje feromagnetizma na sobnoj temperaturi konverzija polaronskih (radikal katjonskih, $S=1/2$) struktura u bipolaronske (bikatjonske strukture, $S=0$) u prisustvu nanočestica TiO₂ [158]. U literaturi se može naći pretpostavka da do feromagnetnog uređenja spinova dolazi usled meta/para sprežavanja ponavljajućih jedinica unutar polimernog lanca [186]. U cilju postizanja pojačane stabilizacije spinova uz pomoć dvodimenzionalno umreženog sistema sa meta/para spregnutim jedinicama, u sintezi su korišćene razgranate oligomerne strukture. Na osnovu pomenutih istraživanja, pretpostavljamo da je prisustvo razgranatih i fenazinskih segmenata u PANI lancima PANI/TiO₂ nanokompozita i čistog polianilina od krucijalnog značaja za uočeni feromagnetni odgovor sintetisanih materijala [186].

3.2. Nanokompoziti na bazi polianilina i TiO₂-NT

3.2.1. Tok polimerizacije

Već je pomenuto da se hemijska oksidativna polimerizacija anilina u prisustvu APS predstavlja egzotermni proces. Praćenje promene reakcione temperature u toku trajanja polimerizacije daje nam mogućnost za dobijanje više informacija, kako o toplotnim promenama tokom polimerizacije, tako i o samom procesu polimerizacije anilina u vodi, u prisustvu TiO₂-NT. Posmatrano sa termohemijskog aspekta, tokom polimerizacije anilina uz pomoć peroksidisulfata u vodi, bez dodatka kiseline, dolazi do pojave dve egzotermne faze koje su razdvojene atermalnim periodom (Slika 45) [102, 156]. Kao što se na Slici 45 A može videti,

prisustvo $\text{TiO}_2\text{-NT}$ ne utiče na sam tok polimerizacije anilina, već ima uticaj na brzinu samog procesa.



Slika 45. Promena temperature i pH vrednosti reakcione smeše tokom sinteze čistog polianilina i PANI/ TiO_2 nanokompozita.

U toku polimerizacije anilinskih molekula, kao sporedni produkt nastaje sumporna kiselina. Kao posledica toga dolazi do opadanja pH vrednosti reakcionog sistema, što je i neophodan uslov za dalje odvijanje reakcije polimerizacije (Slika 45 B).

U prvoj egzotermnoj fazi polimerizacije anilina u vodi (bez dodatka kiseline) dolazi do brze oksidativne oligomerizacije, dok druga egzotermna faza odgovara formiranju dugih polimernih lanaca [156, 157]. Na početku oksidacionih procesa u reakcionom sistemu neprotonovani anilinski molekuli preovlađuju nad protonovanim molekulima anilina tj. anilinium katjonima. Tokom prve egzotermne faze polimerizacije dolazi do formiranja neprotonovanih, linearnih i

razgranatih oligoanilina [103-106]. Kao što se može videti na Slici 45, prisustvo $\text{TiO}_2\text{-NT}$ u reakcionom sistemu nema uticaja na prvu egzotermnu fazu, tj. ne dovodi ni do ubrzavanja ni do usporavanja ove faze polimerizacije [187].

Zahvaljujući činjenici da je anilinium katjon mnogo slabije redukciono sredstvo od neprotonovanih anilinskih molekula [103-106], kao i činjenici da su neprotonovani pernigranilinski oligoanilini mnogo slabije oksidaciono sredstvo od peroksidisulfata, oksidativna polimerizacija preostalih anilina, odnosno anilinium katjona se značajno usporava i skoro zaustavlja na $\text{pH} \sim 3,5$ (atermalna faza). U ovom trenutku u reakcionoj smeši, slabo reaktivni anilinium katjoni preovlađuju nad neprotonovanim anilinskim molekulima. Reakcioni mehanizam tokom atermalne faze polimerizacije je baziran na veoma sporim redoks procesima koji podrazumevaju oksidaciju neprotonovanih anilina i anilinium katjona sa preostalim peroksidisulfatom (homogena oksidacija) i istaloženim neprotonovanim pernigranilinskim oligoanilinima (heterogena oksidacija). Na ovaj način dolazi do rasta neprotonovanih pernigranilinskih oligoanilina [107]. U toku ove faze je zabeleženo sporo opadanje pH vrednosti reakcionog sistema. Prisustvo $\text{TiO}_2\text{-NT}$ u nanokompozitnim uzorcima uslovljava skraćenje atermalne faze u poređenju sa atermalnom fazom polimerizacije u kojoj nastaje čist polianilin i to ubrzavanjem opisanih redoks reakcija (Slika 45). Kao posledica toga, u svim nanokompozitima, proces polimerizacije je završen ranije nego u slučaju polimerizacije anilina bez prisustva $\text{TiO}_2\text{-NT}$ (čist PANI). Na osnovu Slike 45 moguće je uočiti da u uzorcima sa manjom količinom dodatih $\text{TiO}_2\text{-NT}$ dolazi do blagog skraćenja (PT-NT-80, PT-NT-40 i PT-NT-20), dok sa daljim povećanjem količine TiO_2 dolazi do drastičnog skraćenja atermalne faze polimerizacije (PT-NT-10, PT-NT-5 i PT-NT-2). Najkraći atermalni period primećen je kod uzorka sa najvećom količinom dodatih $\text{TiO}_2\text{-NT}$ (PT-NT-2). Mogući razlog za ovakvo ponašanje može biti značajno povećanje površine istaloženih oligoanilina u prisustvu nanotubularnog TiO_2 . Ovo se ogleda u porastu konstanti brzina reakcija rastvorenog i adsorbovanog anilina pernigranilinskim oligoanilinima. Specifična površina istaloženih oligoanilina doprinosi pomenutim konstantama brzina [188].

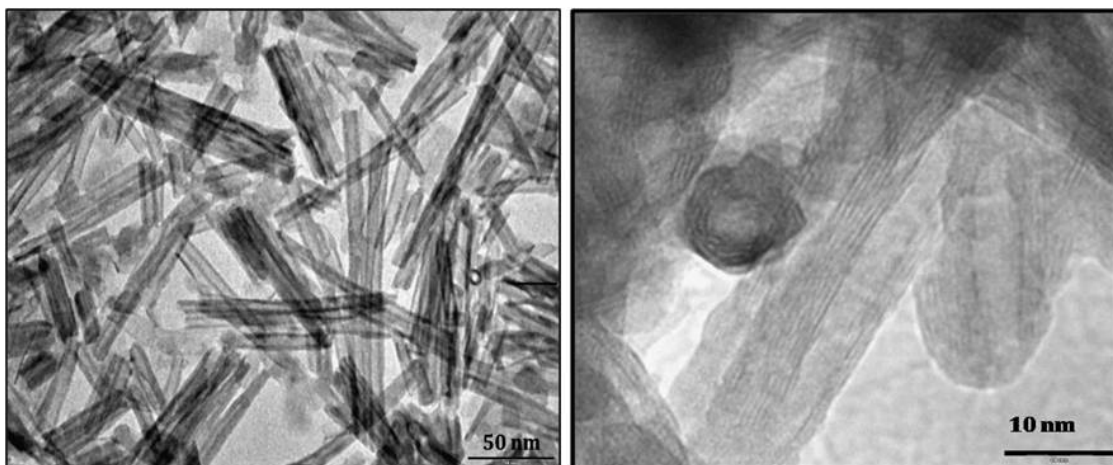
U toku druge egzotermne faze koja počinje nakon atermalne faze polimerizacije na $\text{pH} < 2,5$ dolazi do protonovanja kompletno oksidovanih

pernigranilinskih oligomera [157, 158, 187]. Ovako nastale protonovane pernigranilinske vrste pokazuju značajan porast oksidacione sposobnosti i povećanje rastvorljivosti, što dalje vodi ubrzanju polimerizacije anilina na $\text{pH} < 2,5$ (druga egzotermna faza) [103, 104]. Proces protonacije se u prisustvu nanotuba verovatno odvija na dva načina: sumpornom kiselinom, sa jedne strane, i OH_2^+ grupama prisutnim na površini titan(IV)oksidnih nanotuba u kiseloj sredini, sa druge strane. Pored toga, protonovani oligoanilini i ostatak peroksidisulfata reaguju sa preostalim neprotonovanim i protonovanim anilinskim molekulima, kao i sa redukovanim segmentima delimično oksidovanih oligoanilina, kroz egzotermni redoks ravnotežni proces. Ovakav reakcioni put dalje vodi formiranju polianilinskih lanaca koji sa nalaze u formi emeraldinske soli (PANI sulfat/hidrogen sulfat) [157, 158, 187].

3.2.2. Morfologija

TiO_2 -NT

TEM mikrografije TiO_2 -NT prikazane su na Slici 46. Rezultati TEM merenja pokazuju da su hidrotermalnim postupkom sintetisane višeslojne uvijene nanotube otvorenih krajeva.

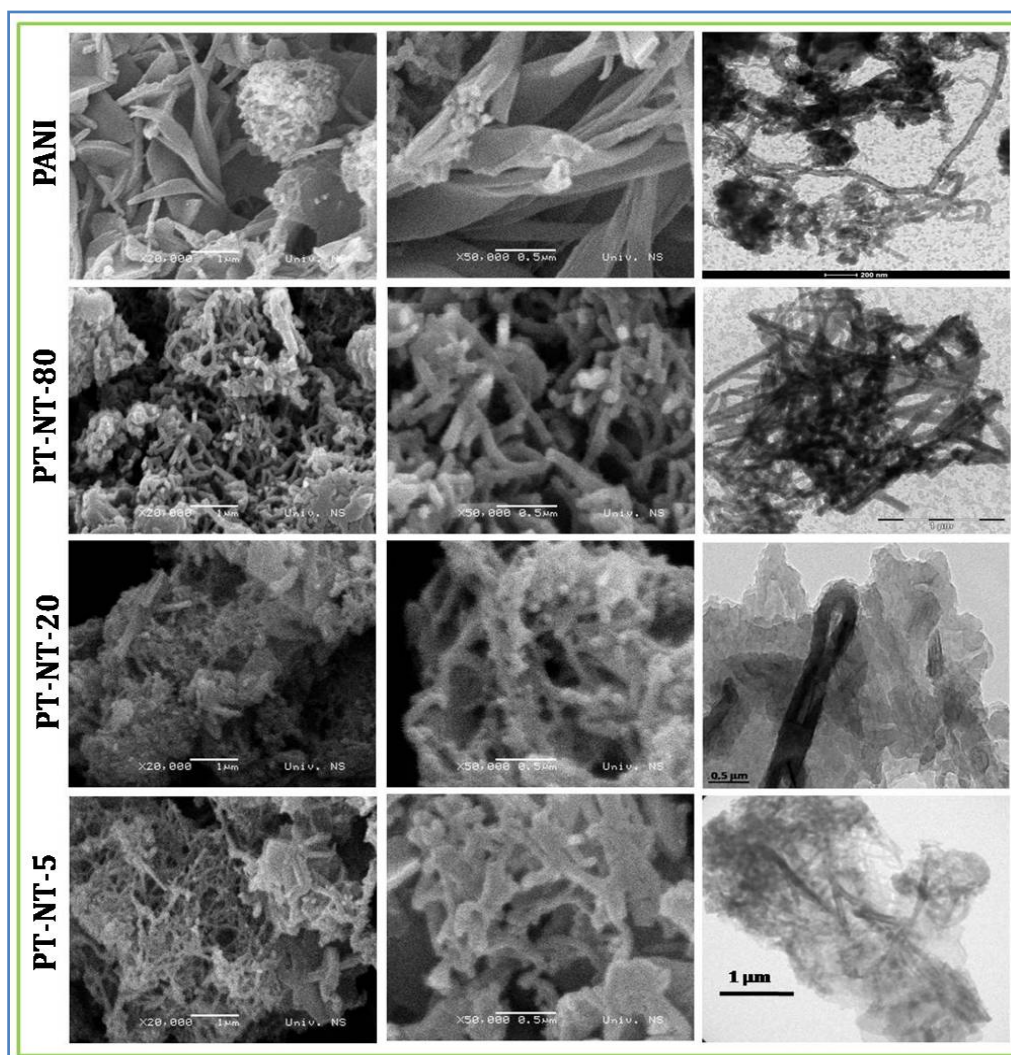


Slika 46. TEM mikrografije nanotuba TiO_2 sintetisanih hidrotermalnom metodom na različitim uvećanjima.

Dimenzije sintetisanih TiO_2 -NT su uniformne, sa spoljašnjim prečnikom oko 10 nm, unutrašnjim prečnikom oko 7 nm, dok se njihova dužina kreće i do nekoliko stotina nanometara [187].

Polianilin i PANI/TiO₂-NT nanokompoziti

Čist PANI sulfat/hidrogen sulfat se pretežno sastoji od trakastih (debljine 50-140 nm), kao i pločastih (debljine ~130-140 nm) struktura nanometarskih dimenzija [157]. Pored toga primećeno je i prisustvo nanotubularnih formi (spoljašnjeg prečnika 20-80 nm, unutrašnjeg prečnika 5-15 nm i dužine koja dostiže vrednost i do 3 μm), koje su organizovane u globularne umrežene forme. Promene u morfologiji sintetisanih nanokompozita izazvane porastom količine dodatih TiO₂-NT ispitivane su SEM i TEM tehnikama (Slike 47 i 48).

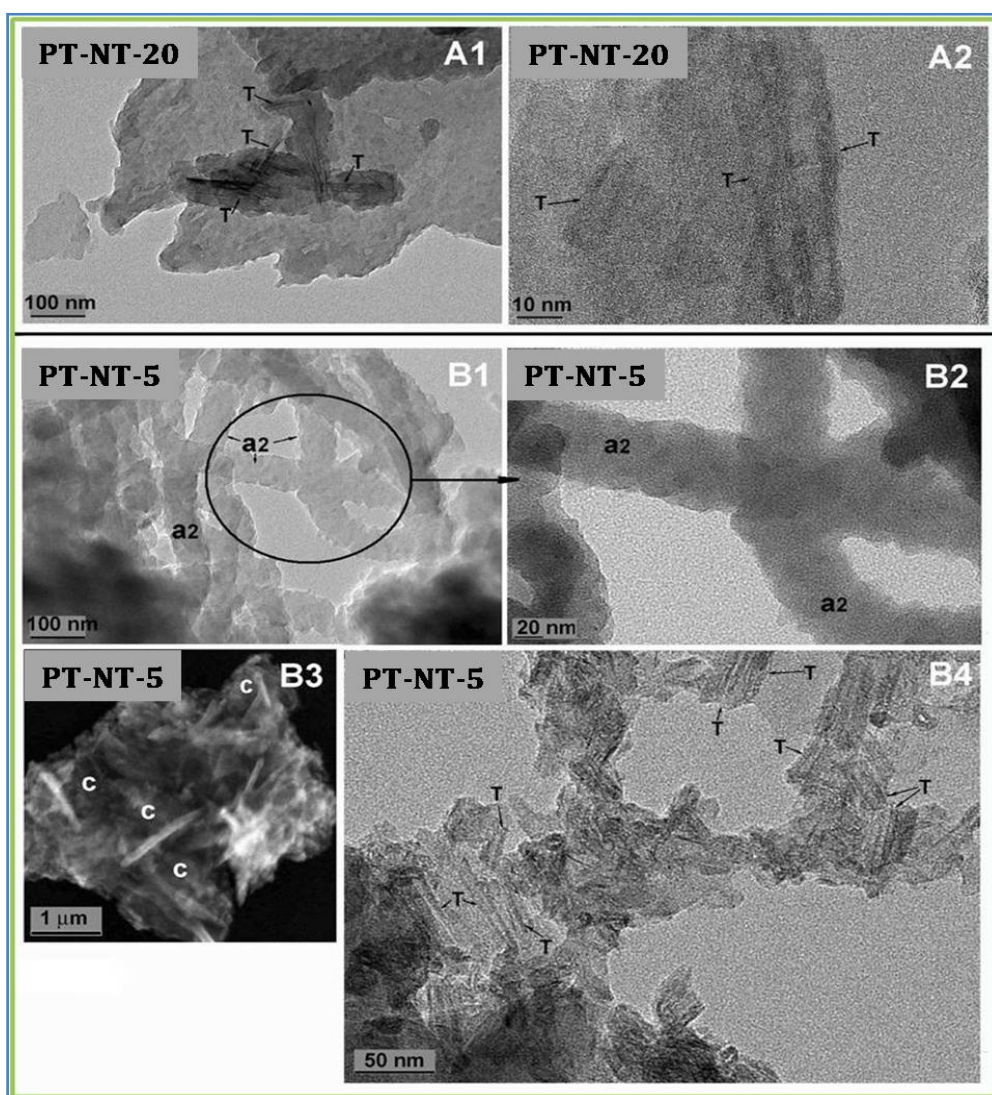


Slika 47. SEM (prva i druga kolona) i TEM (treća kolona) mikrografije čistog polianilina i PANI/TiO₂-NT nanokompozita.

Morfologija uzorka sa najmanjom količinom dodatih TiO₂-NT (PT-NT-80) pokazuje značajne promene u poređenju sa morfologijom čistog polianilina. U

uzorku PT-NT-80 preovlađuju tubularne i štapičaste forme nanometarskih dimenzija, dok se sa druge strane može uočiti potpuno odsustvo nanotraka (Slika 47). Spoljni prečnik nanotuba iznosi 60-150 nm, unutrašnji prečnik 30-60 nm, dok dužina nanotuba iznosi i do nekoliko mikrometara.

Može se uočiti da sa porastom količine nanotuba TiO_2 u uzorcima PT-NT-20 i PT-NT-5 dolazi do formiranja mreže koja se sastoji od tubularnih/štapičastih formi polianilina (Slika 47 i Slika 48 (B1, B2)). Takođe se može uočiti da sadržaj tubularnih u poređenju sa sadržajem štapičastih formi opada sa povećanjem količine TiO_2 NT (PT-NT-5) [187].



Slika 48. TEM mikrografije nanokompozitnih uzoraka PT-NT-20 i PT-NT-5.

Kao zaključak se nameće da prisustvo $\text{TiO}_2\text{-NT}$ utiče na mehanizam polimerizacije anilina a samim tim i na mehanizam formiranja PANI nanotuba. Najmanji sadržaj PANI nanotuba se može povezati sa najkraćim atermalnim periodom koji se javlja između dve egzotermne faze na krivoj zavisnosti temperature od vremena trajanja polimerizacije (Slika 45) i to za uzorak sa najvećim sadržajem $\text{TiO}_2\text{-NT}$ (PT-NT-5).

Na osnovu dobijenih rezultata može se reći da samoorganizacija oligoanilinskih vrsta koje su ključne za formiranje PANI nanostruktura u velikoj meri zavisi od količine dodatih $\text{TiO}_2\text{-NT}$, što se verovatno javlja kao posledica njihove međusobne interakcije [187]. U uzorcima PT-NT-20 i PT-NT-5 takođe su uočene i blok strukture nanometarskih dimenzija (Slika 47 i 48).

Već je ranije pomenuto da tokom prve egzotermne faze oksidativne polimerizacije anilina u vodi dolazi do taloženja neprotonovanih pernigranilinskih i pseudomauveinskih oligoanilinskih vrsta [104, 106, 107, 178]. Ovako nastale hidrofobne forme teško interaguju sa hidrofilnim strukturama kakve su nanotube TiO_2 . Nprovodne igličaste oligoanilinske forme sa visokim sadržajem supstituisanih fenazinskih struktura imaju težnju da slaganjem usled $\pi\text{-}\pi$ interakcija grade snopovske strukture. U toku druge egzotermne faze polimerizacije, na $\text{pH}\leq 2,5$, ovako nastali agregati bivaju obloženi polianilinskim filmom [187]. Ovo dalje vodi formiranju nanoštapića čije se jezgro sastoji od neprovodnih oligoanilina, dok je njihov omotač sastavljen od provodnog polianilinsulfata/hidrogen sulfata. Pretpostavlja se da se PANI nanotube formiraju rastvaranjem jezgra nanoštapića koje je uzrokovano protonacijom potpuno oksidovanih neprotonovanih pernigranilinskih oligoanilina na $\text{pH}\leq 2$ [160].

3.2.3. Sadržaj $\text{TiO}_2\text{-NT}$ u sintetisanim nanokompozitima

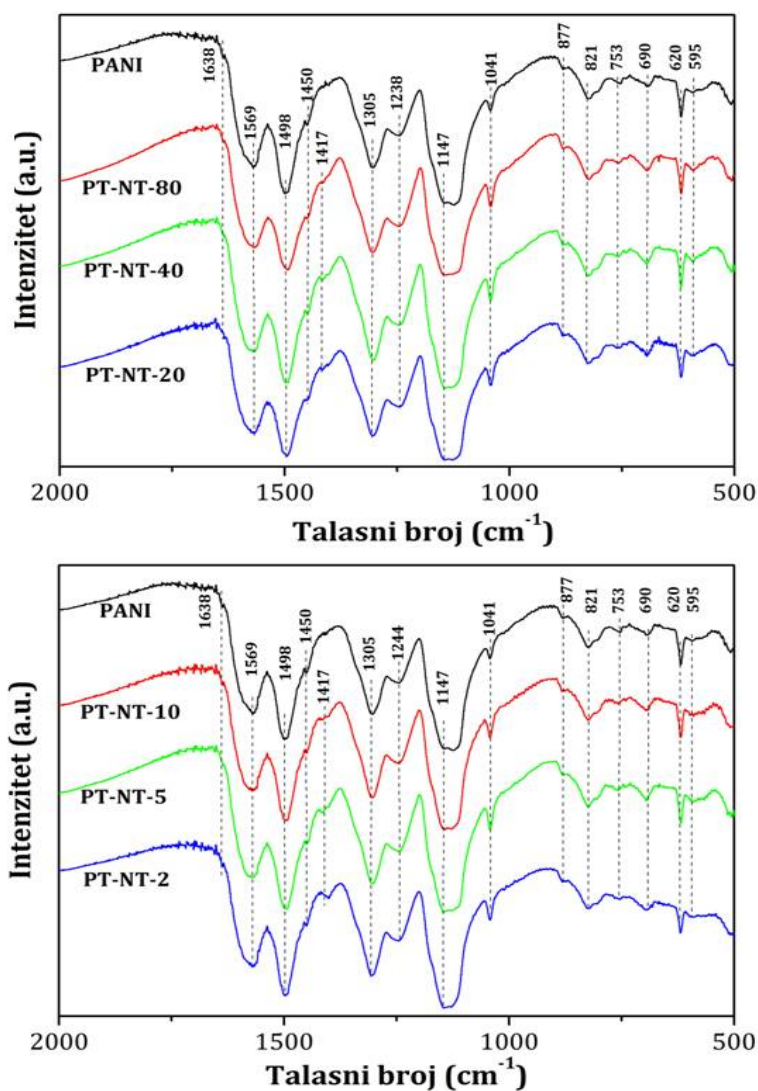
Sadržaj titana u nanokompozitima određen je ICP-OES tehnikom i u PT-NT-80, PT-NT-20 i PT-NT-5 nanokompozitnim uzorcima iznosi 0,6, 1,6, 11,2 mas%, redom. U skladu sa ovim rezultatima, izračunat je sadržaj TiO_2 u nanokompozitima: u uzorku PT-NT-80 iznosi 1,0 mas%, u PT-NT-20 iznosi 2,8 mas%, dok u PT-NT-5 iznosi 35,37 mas%. Ovako dobijeni rezultati su u saglasnosti sa teorijski izračunatim sadržajem $\text{TiO}_2\text{-NT}$ u nanokompozitima.

3.2.4. Struktura

Uticaj dodatka TiO₂-NT na strukturu i svojstva polianilnskog matriksa u sintetisanim PANI/TiO₂-NT nanokompozitima, analiziran je na osnovu rezultata dobijenih FTIR i ramanskom spektroskopijom, kao i rendgenostrukturnom analizom.

FTIR spektroskopija

Prisustvo emeraldinske soli polianilina, kako u uzorku čistog polianilina, tako i u uzorcima svih sintetisanih PANI/TiO₂-NT nanokompozita, potvrđeno je na osnovu FTIR spektara (Slika 49).



Slika 49. FTIR spektri čistog polianilina i PANI/TiO₂-NT nanokompozita.

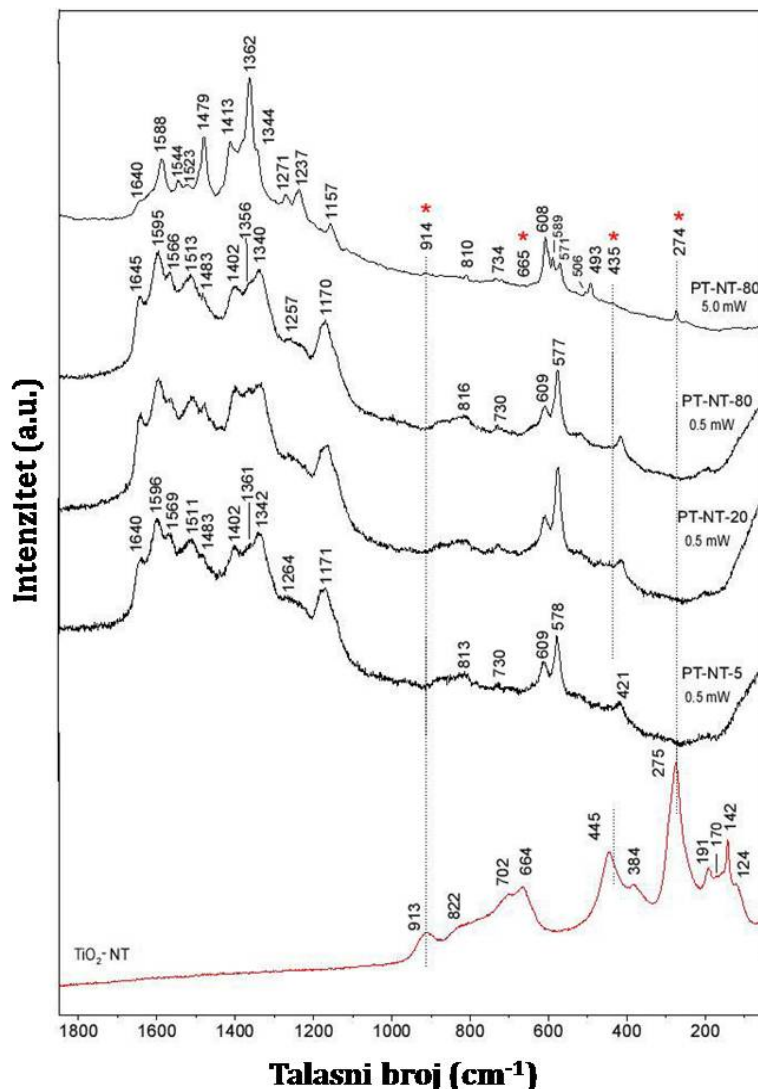
Trake koje pripadaju formi emeraldinske soli uočene su u spektrima nanokompozita na 1569 cm^{-1} (istežuća vibracija Q prstena), 1497 cm^{-1} (istežuća vibracija B prstena), 1305 cm^{-1} (C-N istežuća vibracija sekundarnih amina), 1246 cm^{-1} (C-N⁺ istežuća vibracija istezanja u polaronskoj formi PANI emeraldinske soli), 1146 cm^{-1} (-NH⁺= istežuća vibracija u B-NH⁺-Q segmentu bipolaronske forme polianilinske emeraldin soli) i 826 cm^{-1} (aromatična C-H deformaciona vibracije van ravni prstena koja potiču od 1,4-disupstituisanog benzenovog prstena u linearnim N-C4 povezanim polianilinskim lancima) [101, 160, 163, 177]. Slaba traka na 880 cm^{-1} može biti pripisana C-H deformacionoj vibraciji 1,2,4- trisupstituisanog benzenovog prstena i ukazuje na grananje u PANI lancima. Slaba traka na $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se C=C vibraciji istezanja aromatičnih prstenova koji najverovatnije potiču od monosupstituisanih i/ili 1,2,4-trisupstituisanih prstenova [163, 189].

U FTIR spektru čistog polianilina i svih nanokompozita mogu se uočiti slabe trake na ~ 1635 i $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, koje se smatraju posledicom prisustva supstituisanih fenazinskih prstenova u strukturi sintetisanih uzoraka [101, 156]. Iako, generalno govoreći, sve trake u FTIR spektru PANI/TiO₂-NT nanokompozita odgovaraju trakama prisutnim u uzorku čistog polianilina (Slika 49), postoji jedan izuzetak. Za razliku od spektra čistog polianilina, u spektru nanokompozitnih uzoraka se pojavljuje nova traka na 1415 cm^{-1} koja se pripisuje postojanju fenazinskih segmenata. Prisustvo ove trake može ukazivati na postojanje intramolekulske ciklizacije razgranatih neprotonovanih oligoanilina i posledično na formiranje supstituisanih fenazinskih vrsta koje se javljaju u procesu formiranja polianilina u prisustvu TiO₂-NT. Trake na ~ 1042 i $\sim 590\text{ cm}^{-1}$ u spektru PANI/TiO₂-NT nanokompozita odgovaraju hidrogen sulfatnim dopant anjonima, dok traka na $\sim 618\text{ cm}^{-1}$ odgovara hidrogen sulfatnim i/ili sulfatnim dopant anjonima [101].

U spektrima svih sintetisanih uzoraka (i čistog polianilina i PANI/TiO₂-NT nanokompozita) mogu se uočiti dva maksimuma u okviru jedne široke trake, i to na 1146 i na $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ i rame na $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ što se smatra netipičnim za standardni PANI. Maksimum na $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ može biti pripisan vibraciji sulfatnih dopant anjona [101]. Traka na $\sim 1146\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na asimetričnu vibraciju istezanja SO₃ u hidrogen sulfatnim anjonima.

Ramanska spektroskopija

Ramanski spektri PANI/TiO₂-NT nanokompozita (PT-NT-80, PT-NT-20 i PT-NT-5) i TiO₂-NT prikazani su na Slici 50.



Slika 50. Ramanski spektar PANI/TiO₂-NT nanokompozita i nanotuba TiO₂ (ekscitaciona talasna dužina $\lambda=633$ nm i snaga lasera 0.5–5.0 mW).

U cilju ispitivanja strukture polianilinske komponente nanokompozita, za merenje uzoraka je korišćena snaga lasera od 0,5 mW. Trake koje odgovaraju TiO₂-NT komponenti nije moguće uočiti u spektrima nanokompozita pri upotrebi pomenute snage lasera. Trake karakteristične za PANI-ES strukturne jedinice [105] uočene su na 1596 cm⁻¹ (C=C i C~C istežuća vibracija Q i SQ), 1342 cm⁻¹ (C~N⁺ istežuća vibracija delokalizivanih polaronskih struktura), 1260 cm⁻¹ (C-N

istežanje u B prstenu) i 1170 cm^{-1} (C–H vibracije savijanja u ravni sa SQ prstenom). Na talasnim brojevima ~ 1566 , 1402 , 1360 i 578 cm^{-1} nalaze se trake koje odgovaraju supstituisanim fenazinskim jedinicama polianilina [105]. Vec je ranije pomenut značaj ovih strukturnih jedinica u formiranju nanostrukturne (tube i štapići) morfologije polianilina [102, 105, 160].

Trake uočene na $1640\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju C~C istežućim vibracijama benzenoidnih jedinica, sa mogućim doprinosom vibracija fenazinskih jedinica. Ukoliko se sintetisani nanokompozitni uzorak PT-NT-80 tretira snagom lasera od $5,0\text{ mW}$, deo spektra koji odgovara polianilinu podleže promeni koja se javlja kao posledica parcijalne degradacije/umrežavanja PANI lanaca, dok sa druge strane, nekoliko traka koje odgovaraju $\text{TiO}_2\text{-NT}$ postaju vidljive.

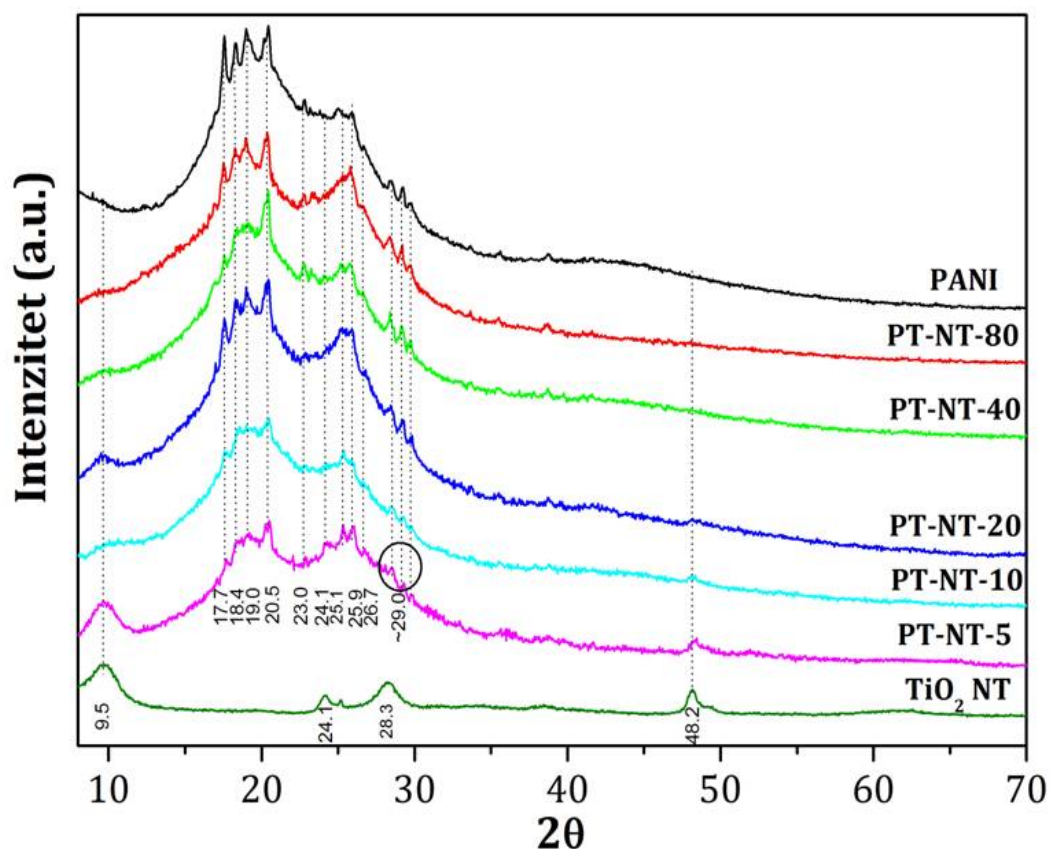
Položaji traka $\text{TiO}_2\text{-NT}$ u ramanskom spektru PT-NT-80 nanokompozita na 274 , 435 , 665 i 914 cm^{-1} odgovaraju trakama čistih $\text{TiO}_2\text{-NT}$ koje se javljaju na 275 , 445 , 664 i 913 cm^{-1} . Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da su $\text{TiO}_2\text{-NT}$ ostale nepromenjene u toku samog procesa polimerizacije. Važno je istaći da je ramanski spektar $\text{TiO}_2\text{-NT}$ sintetisanih u ovom radu u skladu sa literaturnim podacima objavljenim za isti ili sličan sistem sintetisan hidrotermalnom metodom [190, 191].

Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)

Vec je ranije pomenuto da kristaliničnost polianilina zavisi od uslova sinteze i nivoa protonovanja [171, 192]. Dopiranje polianilina različitim kiselinama uzrokuje formiranje vodoničnih veza i organizaciju polimernih lanaca u uređene strukture. Emeraldinska so kao provodna forma polianilina je semi-kristalna, što znači da u svojoj strukturi sadrži i kristalne i amorfne domene, dok se za nedopirane PANI lance smatra da poseduju samo amorfne domene [192]. Pored toga, ugradnja nanopunioca u polimerni matriks takođe ima uticaj na kristaliničnost polimernih lanaca.

XRD difraktogrami čistog PANI sulfata/hidrogensulfata, $\text{TiO}_2\text{-NT}$ i PANI/ $\text{TiO}_2\text{-NT}$ nanokompozita prikazani su na Slici 51. $\text{TiO}_2\text{-NT}$ poseduju kvazianatas formu, deformisane oktahedralne koordinacije sa velikim udelom pentakordinisanih stanja na površini nanotuba [52]. U XRD difraktogramu

nanotuba uočeni su difrakcioni pikovi karakteristični za anatas strukturu sa modifikovanim parametrima jedinične ćelije.



Slika 51. Difraktogrami čistog polianilina, PANI/TiO₂ nanokompozita i nanotuba TiO₂.

U difraktogramima sintetisanih nanokompozita za vrednosti 2θ uglova $9,5^\circ$ i $48,2^\circ$ mogu se uočiti pikovi karakteristični za TiO₂-NT i intenzitet ovih pikova raste sa porastom sadržaja TiO₂-NT. Kod uzorka sa najmanjim sadržajem neorganske faze (PT-NT-80) uočava se prisustvo pikova karakterističnih za postojanje nanotraka i nanoploča polianilina ($17,7^\circ$, 19° i $25,9^\circ$) praćenih pikovima koji su karakteristični za fenazinske strukture ($\sim 23^\circ$ i 29°) [100, 174].

Porast količine neorganske faze u uzorku, kao što se može videti na Slici 51, ne uzrokuje suštinske promene u difraktogramu PT-NT-20 nanokompozita, u poređenju sa difraktogramom čistog polianilina. Sa druge strane, daljim povećanjem sadržaja TiO₂-NT, u difraktogramima uzoraka PT-NT-10 i PT-NT-5 dolazi do pojave izvesnih razlika u odnosu na difraktograme pomenutih uzoraka sa nižim sadržajem TiO₂ kao i u odnosu na čist polianilin. Najpre se može uočiti

smanjenje intenziteta pikova na ~ 23 i 29° , što može ukazivati na smanjenje doprinosa fenazinskih struktura, a posledično i na smanjenje sadržaja tubularnih formi polianilina što je potvrđeno TEM merenjima. Pored toga, u uzorcima PT-NT-10 i PT-NT-5 može se uočiti smanjenje intenziteta pikova na oko $17,7$, $19,0$ i $25,9^\circ$ koji su u vezi sa strukturama nanometarskih dimenzija u obliku traka i blokova. Oštri pikovi u difrakrogramima svih uzoraka na $\sim 20,5$ i $\sim 25^\circ$, karakteristični su za standardni polianilin i odgovaraju paralelnoj i normalnoj periodičnosti PANI lanaca, redom. Može se uočiti da je u uzorku čistog polianilina, kao i u uzorcima sa nižim sadržajem TiO_2 -NT, pik na $\sim 20,5^\circ$ znatno intenzivniji u poređenju sa pikom na $\sim 25^\circ$. Sa daljim porastom količine neorganske faze, dolazi do promene intenziteta odnosa ova dva pika, pa se u uzorku PT-NT-10 značajno smanjuje intenzitet pika na $\sim 20,5^\circ$, da bi u uzorku sa najvećim sadržajem TiO_2 (PT-NT-5) intenziteti ova dva pika bili gotovo izjednačeni.

Pik na $24,1^\circ$ koji se javlja kao posledica prisustva TiO_2 -NT, detektovan je samo u nanokompozitnom uzorku sa najvećim sadržajem TiO_2 -NT (PT-NT-5).

U difraktogramima uzoraka PT-NT-80, PT-NT-40 i PT-NT-20, pikovi na $28,6$, $29,3$ i $29,9^\circ$ koji potiču od prisustva fenazinskih struktura su izraženiji u poređenju sa istim u uzorku čistog polianilina.

U nanokompozitnom uzorku sa najvećim sadržajem nanotuba (PT-NT-5), pikovi na $2\theta \sim 17,8^\circ$ i 19° koji su posledica prisustva slojevitih oligomernih tetramera **[100]**, gotovo da nestaju.

Prema istraživanjima Bhadre i saradnika, pikovi na $18,4$, $19,0$, $20,5$, $25,1$ i $25,9^\circ$ koji su uočeni u difraktogramima svih uzoraka (Slika 51) mogu biti pripisani d_{-111} , d_{200} , d_{0-41}/d_{011} , d_{040} i d_{3-40} ravnima u trikliničnoj kristalnoj rešetki sa $P1$ prostornim grupama simetrije **[99]**.

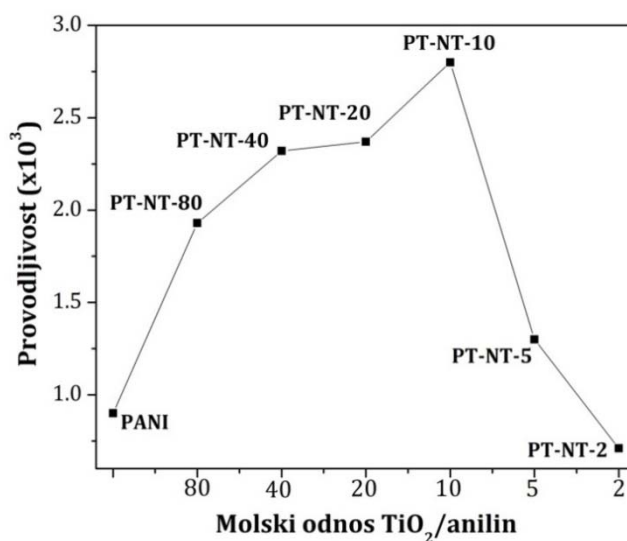
3.2.4. Provodljivost

Sintetisani PANI/ TiO_2 -NT nanokompoziti pokazuju električnu provodljivost koja se nalazi u opsegu provodljivosti poluprovodnika, $\sim 10^{-3}$ do 10^{-4} Scm^{-1} (Tabela 7.). Na osnovu izmeranih vrednosti, moguće je uočiti da se provodljivost sintetisanih nanokompozita značajno povećava sa dodatkom najmanje količine nanotuba TiO_2 u poređenju sa čistim polianilinom (PT-NT-80).

Tabela 7. Provodljivost čistog polianilina i PANI/TiO₂ nanokompozita.

Uzorak	Molski odnos anilin/TiO ₂ -NT	Provodljivost (S/cm)×10 ³
PANI	-	0,90
PT-NT-80	80:1	1,93
PT-NT-40	40:1	2,32
PT-NT-20	20:1	2,37
PT-NT-10	10:1	2,80
PT-NT-5	5:1	1,30
PT-NT-2	2:1	0,71

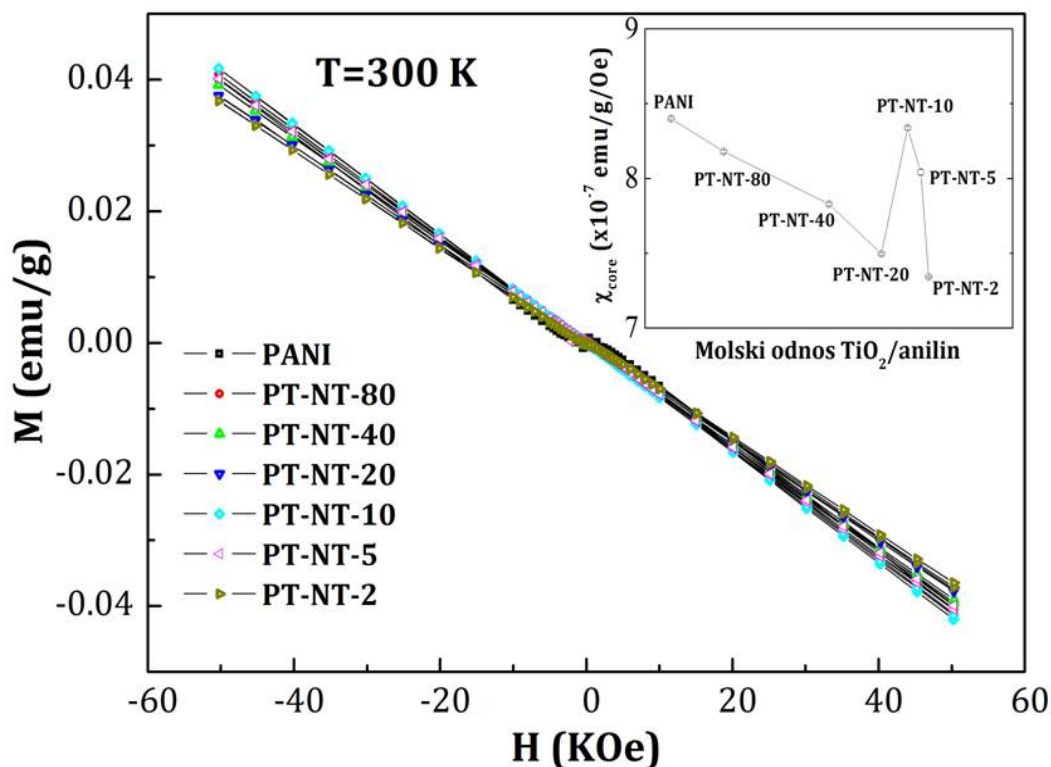
Sa daljim povećanjem količine TiO₂-NT (PT-NT-40 i PT-NT-20) dolazi do daljeg porasta provodljivosti, da bi u uzorku PT-NT-10 ona dostigla maksimalnu vrednost. Dalje povećanje količine neorganske faze vodi naglom opadanju provodljivosti (PT-NT-5), ali je njena vrednost i dalje iznad vrednosti provodljivosti čistog polianilina. Za uzorak sa najvećom količinom TiO₂-NT (PT-NT-2) dobijena je provodljivost koja je niža od provodljivosti čistog polianilina. Radi bolje preglednosti, dobijeni rezultati su prikazani i grafički (Slika 52).

**Slika 52.** Grafički prikaz provodljivosti čistog polianilina i PANI/TiO₂-NT nanokompozita.

3.2.5. Magnetnetizam

U cilju ispitivanja uticaja oblika nanočestica TiO₂ na magnetna svojstva kako polianilina, vršena su magnetna merenja koja će u daljem tekstu biti razmatrana.

Dijamagnetni doprinos u ukupnoj magnetizaciji je za sve sintetisane uzorke određen iz zavisnosti magnetizacije od magnetnog polja, na sobnoj temperaturi, (Slika 53). Vrednosti dijamagnetne susceptibilnosti prikazane su u dodatku na slici Slike 53. Za sve sintetisane uzorke (čist PANI i PANI/TiO₂-NT nanokompozite) vrednost ukupne magnetizacije je istog reda veličine.

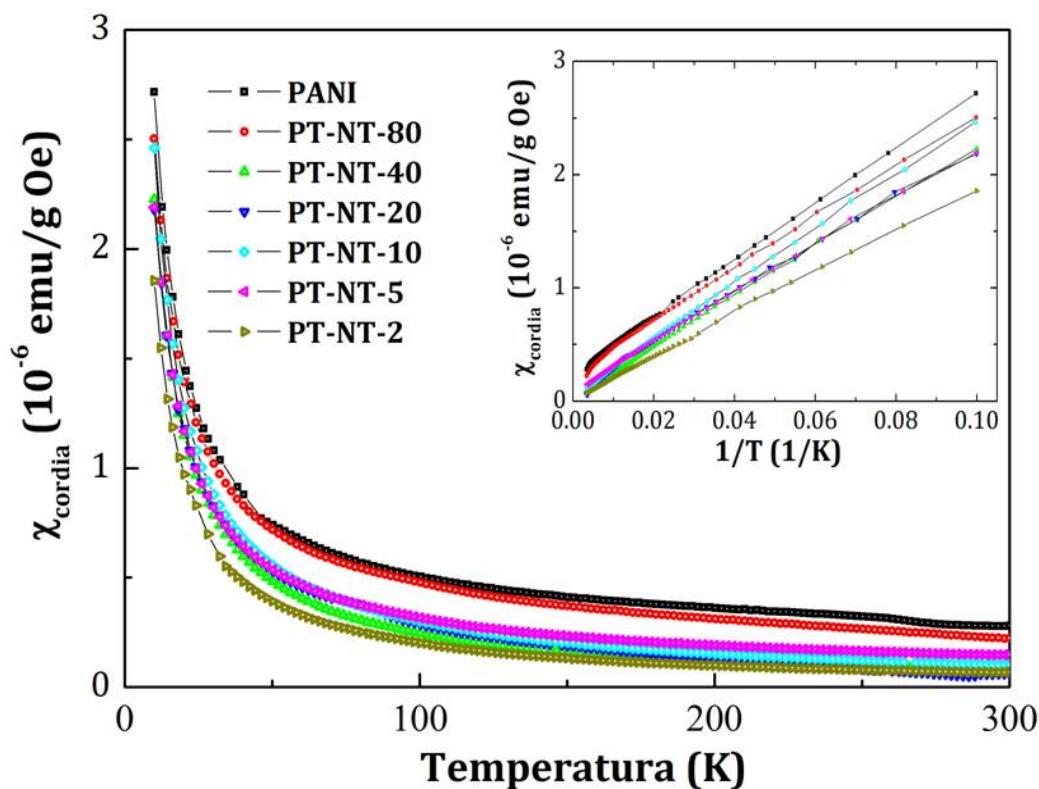


Slika 53. Zavisnost magnetnog polja od magnetizacije, na sobnoj temperaturi za čist PANI i PANI/TiO₂-NT nanokompozite. Dodatak: vrednosti dijamagnetne susceptibilnosti za različite uzorke.

Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti, nakon dijamagnetne korekcije, na magnetnom polju od 10 kOe prikazana je na Slici 54. Moguće je uočiti gotovo temperaturno nezavisnu promenu Paulijeve susceptibilnosti na temperaturama višim od 100 K i Kirijevu susceptibilnost na temperaturama nižim od 50 K. Ukupna magnetna susceptibilnost, χ_{para} , može biti opisana sledećom jednačinom:

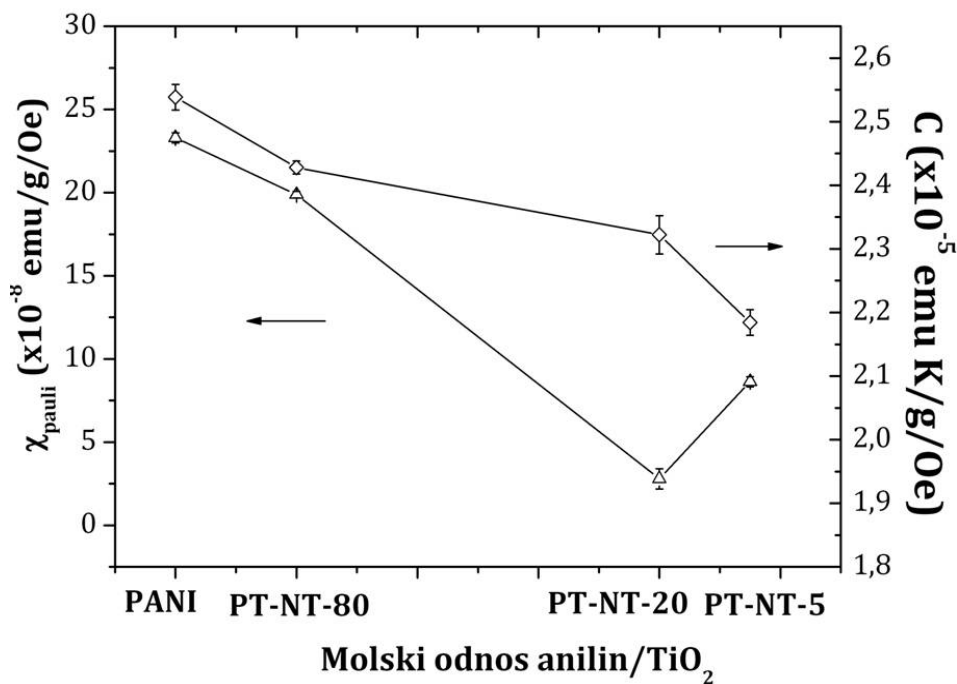
$$\chi_{para} = \chi_{Pauli} + C/T$$

gde C predstavlja Kirijevu konstantu [79].



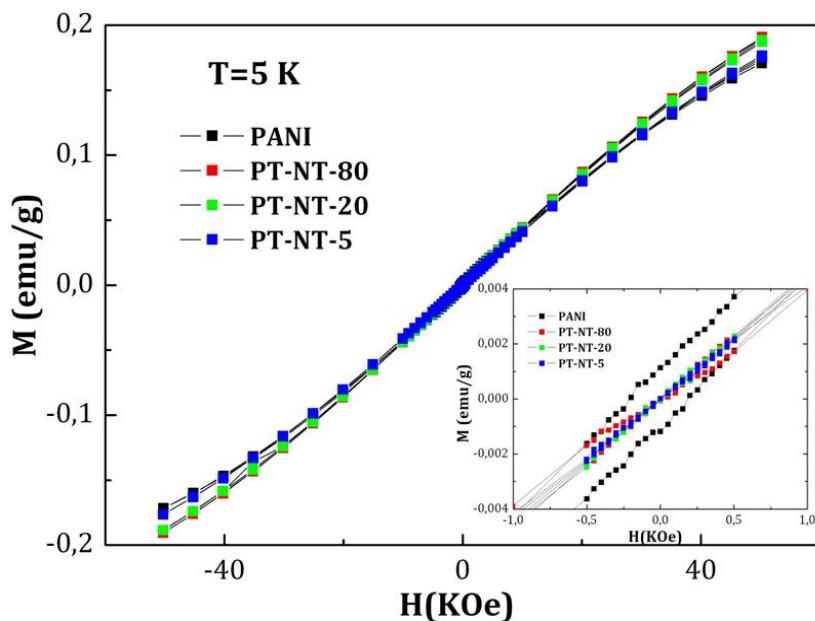
Slika 54. Temperaturna zavisnost paramagnetne susceptibilnosti za čist PANI i PANI/TiO₂-NT nanokompozite. Dodatak: $\chi - 1/T$.

Zavisnost Paulijeve susceptibilnosti i Kirijeve konstante od količine TiO₂-NT u PANI/TiO₂-NT nanokompozitima prikazana je na Slici 55. Već je ranije pomenuto da Paulijeva susceptibilnost odgovara delokalizovanim spinovima u metalnim regionima polimera, dok je doprinos Kirijeve konstante vezan za trapovane spinove koji su snažno lokalizovani na polimernom lancu ili defektu [79, 189] u amorfnim regionima. Kirijeva konstanta i Paulijeva susceptibilnost opadaju sa porastom količine TiO₂-NT u nanokompozitima, u poređenju sa čistim polianilinom [79, 99].



Slika 55. Zavisnost Kirijeve konstante i Paulijeve susceptibilnosti od količine dodatih TiO₂-NT za različite PANI/TiO₂ nanokompozite.

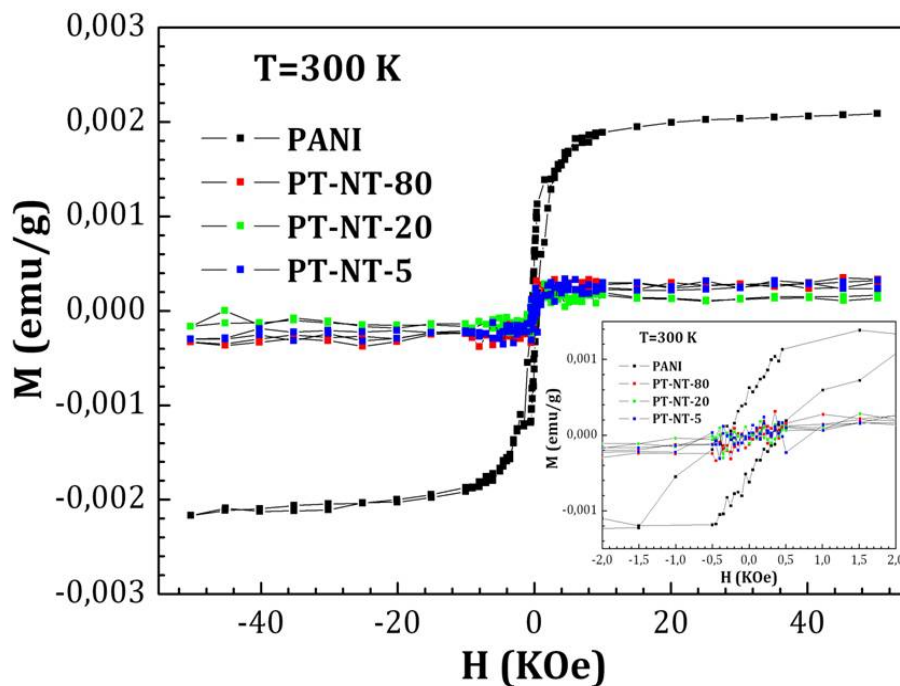
Opadanje Paulijeve susceptibilnosti je posledica smanjenja delokalizacije spinova koja se javlja kao usled skraćivanja konjugacione dužine i povećanja torzionih uglova u strukturnim segmentima netipičnim za standardni PANI (1,2,4-trisupstituisani i 1,2,4,5-tetrasupstituisani derivati, razgranati polimerni lanci i fenazinski segmenti). Prisustvo ovih formi potvrđeno je FTIR i Ramanskom spektroskopijom, kao i XRD merenjima. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja nakon dijagnetne korekcije prikazana je na Slici 56 i jasno se može uočiti dominacija Kirijeve susceptibilnosti.



Slika 56. Zavisnost magnetnog polja od magnetizacije nakon dimagnetne korekcije, mereno na 5K.

U čistom polianilinu, na sobnoj temperaturi, moguće je uočiti postojanje slabog feromagnetnog uređenja (dodatak Slika 56). Čist polianilin pokazuje histerezisnu krivu sa koercitivnošću od $H_c \sim 300$ Oe i remanentnom magnetizacijom od $M_r \sim 4,35 \times 10^{-4}$ emu/g. Vrednost saturacione magnetizacije sa zatvorenim histerezisnom krivom na sobnoj temperaturi iznosi $M_r \sim 2,5 \times 10^{-4}$ emu/g. Prisustvo polarona sa nesparenim spinom ($S=1/2$) smeštenih na atomima azota u polianilinu i njihova delokalizacija koja je omogućena π konjugacijom preko benzenovih pretenova, može se smatrati osnovnim uslovom za postojanje uočenog feromagnetizma [93].

U poređenju sa čistim polianilinom, PANI/TiO₂-NT nanokompozitni uzorci na sobnoj temperaturi poseduju znatno slabije feromagnetno uređenje sa koercitivnošću od $H_c \sim 30$ Oe i remanentnom magnetizacijom od $M_r \sim 4 \times 10^{-5}$ emu/g (Slika 57). Saturaciona magnetizacija iznosi oko $2,5 \times 10^{-4}$ emu/g sa zatvorenim histerezisnom krivom. Nezavisno od količine, prisustvo TiO₂-NT u PANI/TiO₂-NT nanokompozitima uzrokuje značajno smanjenje saturacione magnetizacije nanokompozita u poređenju sa čistim polianilinom (Slika 57).



Slika 57. Zavisnost magnetnog polja od magnetizacije nakon dijamagnetne korekcije, mereno na 300 K.

Pretpostavlja se da se opadanje feromagnetizma na sobnoj temperaturi javlja kao posledica konverzije polaronskih (radikal katjonskih, $S=1/2$) struktura u bipolaronske (bikatjonske strukture, $S=0$) uzrokovanih prisustvom $\text{TiO}_2\text{-NT}$. Posebno je interesantna činjenica da se sa dodatkom i najmanje količine neorganske faze (PT-NT-80) feromagnetni odgovor značajno umanjuje, i da bez obzira na količinu dodatih $\text{TiO}_2\text{-NT}$ dalje ostaje nepromenjen u svim nanokompozitima. Razlog za ovakvo ponašanje možemo tražiti u narušavanju uređenja polaronskih struktura u nanokompozitima usled prisustva velikih objekata kakve su nanotube [187].

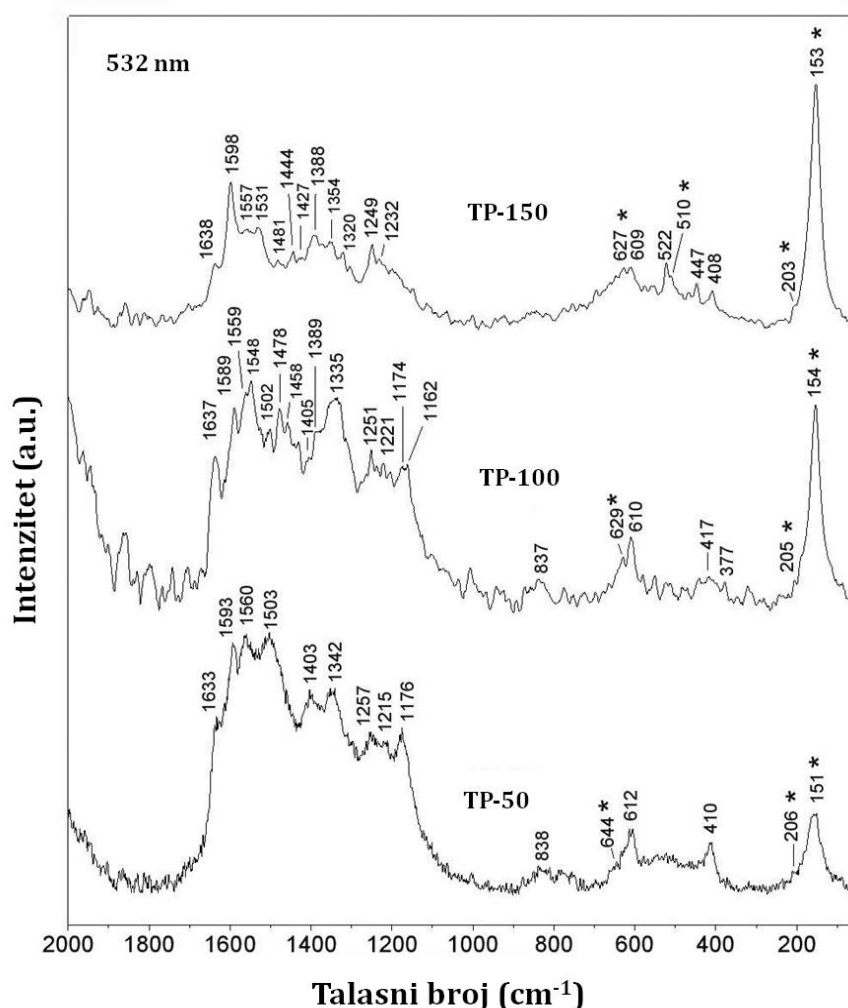
Za razliku od nanokompozita sintetisanih u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-NT}$ u kojima se sa feromagnetno uređenje narušava u prisustvu i najmanje količine tuba, u nanokompozitima sintetisanim u prisustvu koloidnih nanočestica TiO_2 saturacioni magnetizam, a posledično i broj magnetnih momenata opada sa povećanjem količine dodatog TiO_2 , ali je feromagnetno uređenje zadržano u svim sintetisanim uzorcima [158].

3.3. Fotokatalitička aktivnost nanokompozita na bazi polianilina i koloidnih nanočestica TiO₂

3.3.1. Strukturna i optička svojstva

Ramanska spektroskopija

Ramanski spektri TP-50, TP-100 i TP-150 nanokompozita, prikazani su na Slici 58. Trake koje potvrđuju prisustvo anatas kristalne forme nanočestica TiO₂ mogu se uočiti u svim nanokompozitnim uzorcima i to na talasnim brojevima: 151, 206 i 644 cm⁻¹ za TP-50, 154, 205 i 629 cm⁻¹ za TP-100 i 153, 203, 510 i 627 cm⁻¹ za nanokompozitni uzorak TP-150 [157, 193, 194].



Slika 58. Ramanski spektri nanokompozita TP-50, TP-100 i TP-150; $\lambda_{exc} = 532$ nm. Trake označene zvezdicom pripadaju anatas kristalnoj formi TiO₂.

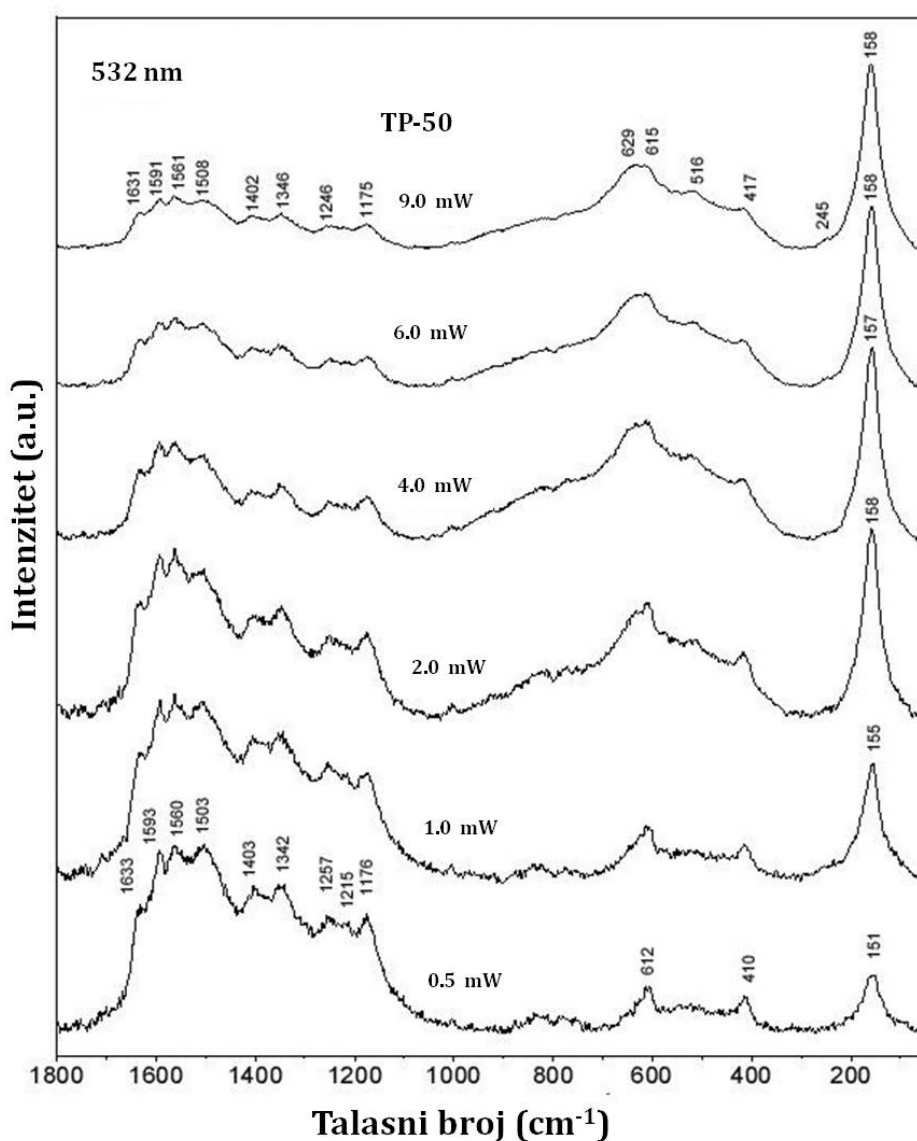
U spektru TP-50 nanokompozita, ramanske trake karakteristične za formu emeraldinske soli (ES) PANI lanaca uočene su na 1593 cm^{-1} (C=C i C~C istežuća vibracija Q i SQ prstena, redom), 1503 cm^{-1} (N-H savijajuća vibracija protonovanih amina), 1342 cm^{-1} (C~N⁺ istežuća vibracija delokalizovanih polaronskih struktura), i 1176 cm^{-1} (C-H savijajuća vibracija u ravni SQ prstena u polaronskim strukturama) [105]. U spektru TP-100 nanokompozita, trake karakteristične za ES formu podležu blagom pomeranju ka manjim talasnim brojevima u poređenju sa TP-50 nanokompozitnim uzorkom, pa se pomenute trake javljaju na 1589 , 1502 , 1335 , i 1174 cm^{-1} . Dodatne trake pripisane vibraciji Q prstena takođe se mogu uočiti u uzorku TP-100 i to na 1162 cm^{-1} (C-H savijajuća vibracija u ravni Q prstena), 1478 i 1458 cm^{-1} (C=N istežuća vibracija različitih tipova Q prstena). U TP-100 uzorku, prisustvo traka na $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ karakterističnih za EB formu polianilina [105] ukazuje na postojanje PANI lanaca nižeg nivoa protonovanja što vodi nižoj provodljivosti ovog nanokompozitnog uzorka.

Pored traka karakterističnih za ES formu polianilina, u ramanskim spektrima su uočene trake karakteristične za supstituisane fenazinske jedinice [105] na 1633 , 1560 i 1403 cm^{-1} za uzorak TP-50, na 1637 , 1559 , 1548 , 1405 i 1389 cm^{-1} za uzorak TP-100, i na 1638 , 1557 , 1531 , 1427 , i 1388 cm^{-1} za uzorak TP-150. Ovaj tip strukturnih jedinica smatra se veoma značajnim za formiranje PANI nanostrukture nastalih metodom opadajuće pH vrednosti, bez upotrebe kalupa [102-105].

Sa povećanjem sadržaja TiO_2 , u nanokompozitnim uzorcima raste i intenzitet traka karakterističnih za TiO_2 u poređenju sa intenzitetom traka karakterističnih za polianilin (Slika 58). U uzorku TP-100 primećeno je da je traka na 1559 cm^{-1} (feniazinska traka) većeg intenziteta u poređenju sa trakom na 1589 cm^{-1} (Q traka), dok u spektru uzorka TP-150 traka na 1598 cm^{-1} (C=C istežuća vibracija Q prstena) postaje dominantna i mnogo intenzivnija u odnosu na traku na 1557 cm^{-1} . Odsustvo trake na $\sim 1176\text{ cm}^{-1}$ u ramanskom spektru ukazuje na nisku provodljivost PANI lanaca u TP-150 nanokompozitnom uzorku. Analizom ramanskog spektra organskog dela TP-150 kompozita može se reći da isti više odgovara izgledu spektra oligomera N-C2 spregnutog dimera anilina [106] nego spektru ES forme polianilina. Porast intenziteta trake na 1598 cm^{-1} može se javiti

kao posledica prisustva terminalnih benzenoidnih jedinica u kratkim oligomernim lancima.

Upotrebom različitih snaga lasera tokom snimanja ramankih spektara uzorka TP-50 primećena je izuzetna otpornost polianilinske komponente na degradaciju izazvanu laserskim snopom. Naime, pri postepenom povećanju snage lasera od 0,5 do 9,0 mW, trake polianilina u spektru uzorka TP-50 ostaju na karakterističnim položajima, ali se njihov intenzitet značajno smanjuje. Međutim, čak i pri upotrebi najveće snage lasera od 9 mW, nije moguće izazvati potpunu karbonizaciju polimernog dela nanokompozita (Slika 59).

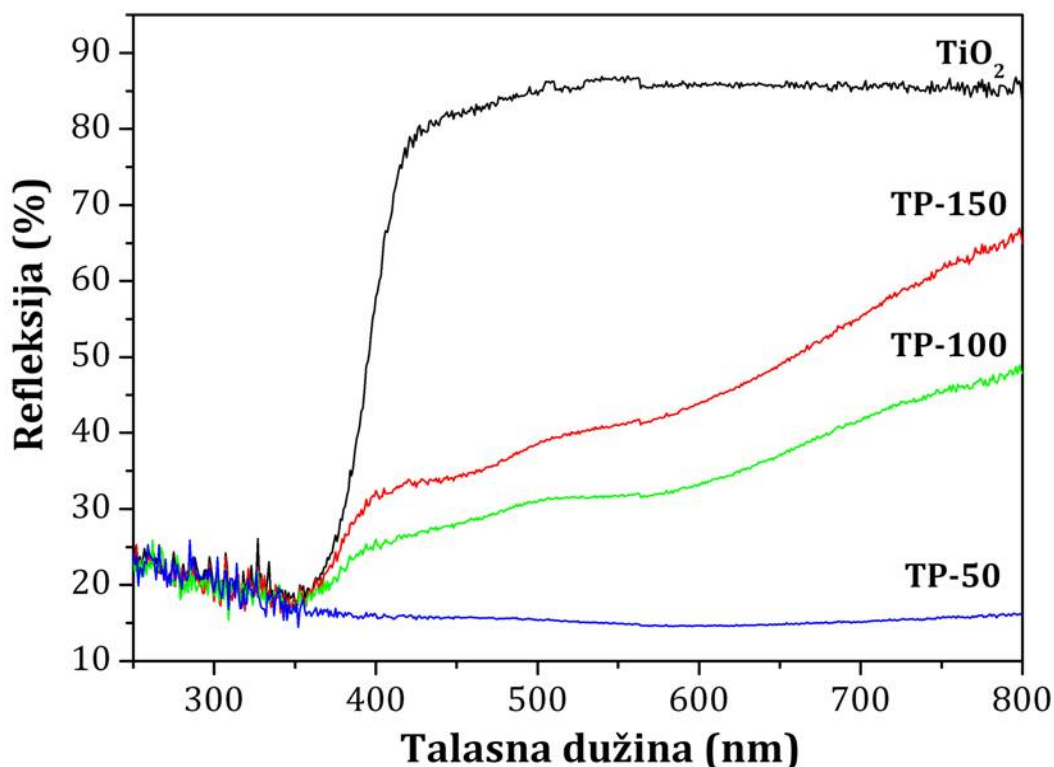


Slika 59. Ramanski spektri uzorka TP-50 snimani upotrebom lasera različitih snaga: od 0,5 mW do 9,0 mW; ekscitaciona talasna dužina iznosila je $\lambda_{exc} = 532$ nm.

Degradacija polianilinskih lanaca je suzbijena prisustvom značajne količine termo-otpornih nanočestica TiO_2 . Ranija istraživanja nanokompozita na bazi sfernih nanočestica TiO_2 ($d \sim 4,5$ nm) pokazuju da u uzorcima sa značajno manjom količinom TiO_2 dolazi do karbonizacije polianilina čak i pri upotrebi lasera snage 2 mW [158].

UV/Vis spektroskopija

UV/Vis refleksioni spektri koloidnih nanočestica TiO_2 i PANI/ TiO_2 nanokompozita su prikazani na Slici 60. Moguće je uočiti da i nanočestice TiO_2 i PANI/ TiO_2 nanokompoziti apsorbiraju svetlost ispod 400 nm. Iznad ove talasne dužine samo nanokompoziti (TP-100 i TP-150) apsorbiraju svetlost formirajući traku na 440 nm. Pred toga, u svim nanokompozitima prisutna je i široka traka u opsegu 500-700 nm. Traka na ~ 440 nm se javlja kao posledica polaron $\rightarrow \pi^*$ prelaza i karakteristična je za provodnu PANI ES formu [125, 158].



Slika 60. UV/Vis refleksioni spektri čistog TiO_2 i PANI/ TiO_2 nanokompozita.

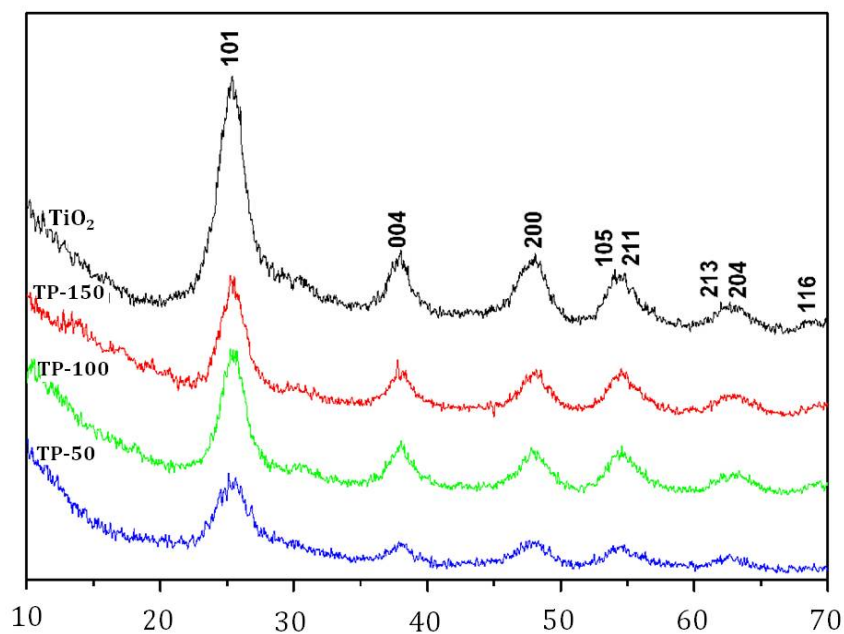
Traka karakteristična za potpuno protonovanu PANI-ES formu koja se u standardnom polianilinu pojavljuje na 770-780 nm je pomerena u spektrima PANI/TiO₂ nanokompozita ka manjim talasnim dužinama i nalazi se u opsegu 500-700 nm (Slika 60) [125]. Pretpostavlja se da do ovog pomeraja dolazi usled nižeg nivoa protonovanja polianilina u poređenju sa standardnim PANI-ES [158]. Ovako dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima Kohut-Svelko i saradnika [175] u kojima je prelaz $\pi \rightarrow$ polaron, usled porasta pH vrednosti reakcionog sistema pomeren ka manjim talasnim dužinama. Interakcija nanočestica TiO₂ sa PANI lancima (verovatno usled postojanja vodonične veze) može doprineti prisustvu deprotonovanih PANI segmenata u polianilinskom delu PANI/TiO₂ nanokompozita. Sa druge strane, ovaj hipsokromni pomeraj može biti i posledica prisustva velike količine strukturnih defekata u polianilinu, kakvi su fenazinski i razgranati segmenti. Prisutni strukturni defekti mogu povećati torzione uglove između aromatičnih prstenova, što za posledicu ima promenu elektronske strukture, tj. porast lokalizacije polarona i smanjenje dužine konjugacije polianilinskih lanaca.

Kao što se može uočiti na Slici 60 sintetisani PANI/TiO₂ nanokompozitni uzorci mogu biti aktivirani i UV i vidljivom svetlošću istovremeno, što dalje otvara mogućnost njihove primene u fotokatalitičkim sistemima.

Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)

Difraktogrami nanočestica TiO₂ i PANI/TiO₂ nanokompozitnih uzoraka prikazani su na Slici 61. Može se uočiti da svi difrakcioni pikovi koloidnih nanočestica TiO₂ odgovaraju anatas kristalnoj formi [165, 166].

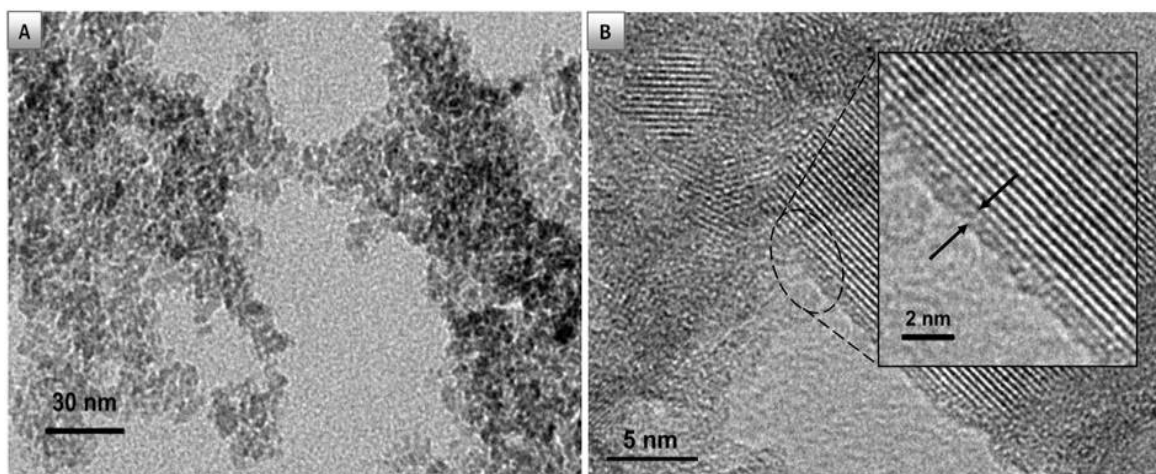
Sa druge strane, u difraktogramima PANI/TiO₂ nanokompozita karakteristični pikovi polianilina [158] nisu detektovani, iz razloga što je sadržaj PANI komponente u nanokompozitima najverovatnije ispod detekcionog limita samog instrumenta. Osim toga, u obzir treba uzeti da je debljina PANI filma adsorbovanog na površini TiO₂ nanočestica manja od 1 nm, što je potvrđeno TEM merenjima.



Slika 61. Difraktogrami čistog polianilina i PANI/ TiO_2 nanokompozita.

TEM

TEM mikrografija nanokompozitnog uzorka TP-100 na različitim uvećanjima prikazana je na Slici 62.



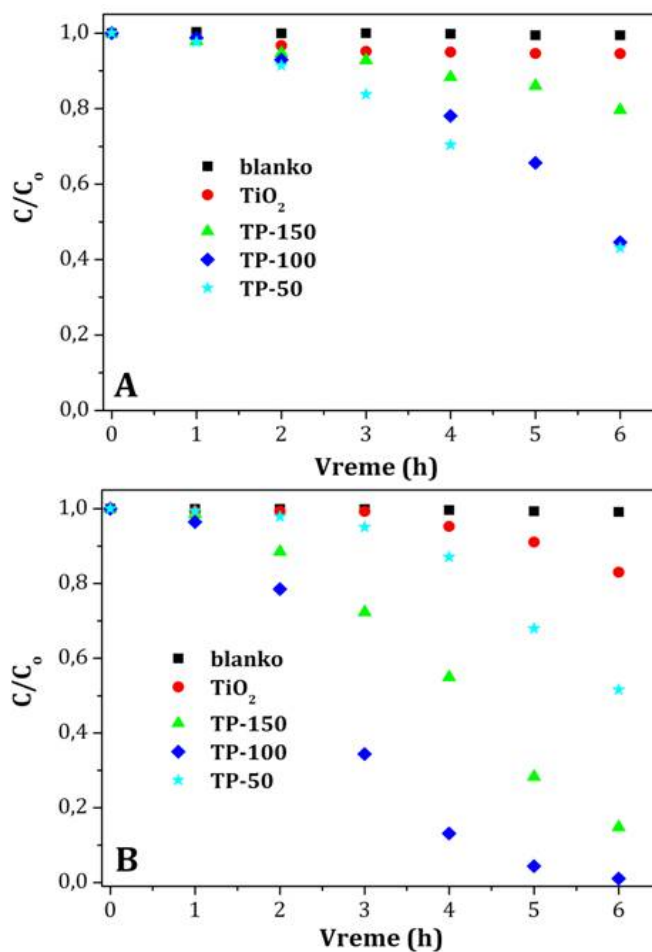
Slika 62. TEM mikrografije nanokompozitnog uzorka TP-100 na različitim uvećanjima (A i B);
Dodatak: uvećani deo Slike B.

Prosečna veličina nanočestica TiO_2 koje su korišćene kao prekursori za sintezu PANI/ TiO_2 nanokompozita iznosi 4,5 nm. Jasno se može uočiti da debljina polianilinskog sloja uniformno adsorbovanog na površini nanočestica TiO_2 iznosi

0,6 – 0,7 nm. Uzevši u obzir činjenicu da prečnik benzenovog prstena iznosi 0,5 nm, može se zaključiti da polianilin formira monomolekulski sloj na površini nanočestica TiO_2 [195].

3.3.2. Fotokatalitička aktivnost PANI/ TiO_2 nanokompozita

Fotokatalitička aktivnost PANI/ TiO_2 nanokompozita ispitivana je u procesu razgradnje Metilenskog plavog (MB) i Rodamina B (RB) kao model molekula. Kao izvor svetlosti korišćena je lampa koja simulira sunčevu svetlost. Fotodegradacija je vršena u struji kiseonika, i praćena je promena koncentracije (C/C_0) u funkciji vremena osvetljavanja, gde C_0 predstavlja početnu koncentraciju boje nakon centrifugiranja ravnotežne disperzije pre osvetljavanja, dok C predstavlja koncentraciju boje određenu nakon osvetljavanja u vremenu t . Kinetičke krive degradacije MB i RB prikazane su na Slici 63.

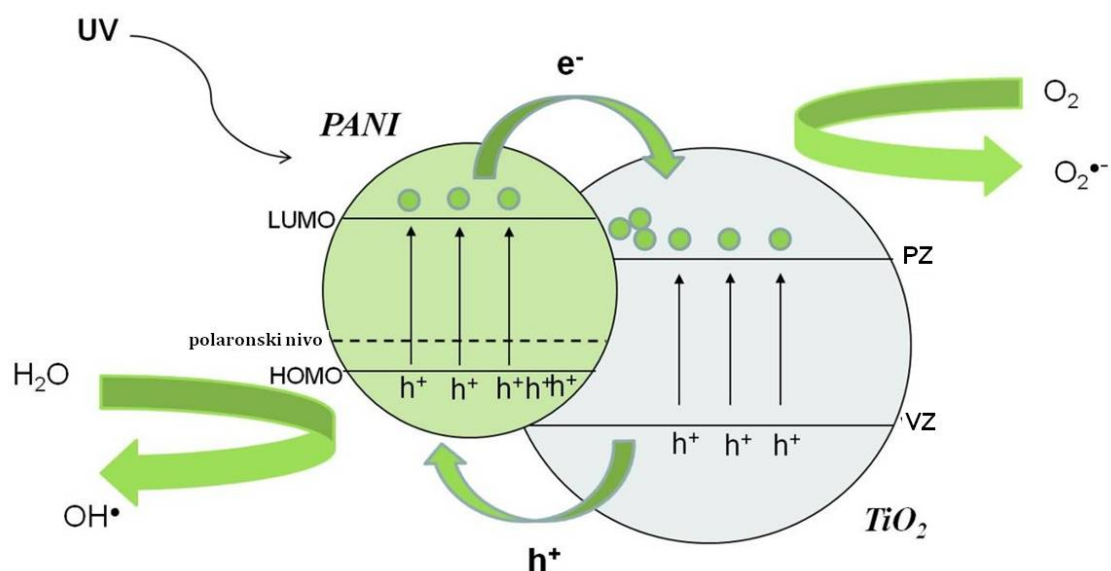


Slika 63. Kinetičke krive degradacije MB (A) i RB (B) u prisustvu čistog TiO_2 i PANI/ TiO_2 nanokompozita.

Fotoliza obe boje je neznatna i iznosi manje od 1% nakon 6 h osvetljavanja. Sa druge strane, degradacija MB i RB u prisustvu čistog TiO_2 je mnogo manja u poređenju sa TP nanokompozitima. Čist TiO_2 uklanja oko 5.5% MB i oko 17% RB iz rastvora nakon 6 h osvetljavanja belom svetlošću. Ovako dobijeni rezultat je očekivan, uzevši u obzir činjenicu da UV komponenta spektra ključna za aktivaciju nanočestica TiO_2 zauzima samo mali deo solarnog spektra (< 5%). Sintetisni nanokompoziti TP-50, TP-100 i TP-150 nakon 6 h osvetljavanja uklanjaju 57, 55 i 20 % MB i 48, 96 i 85% RB iz rastvora, redom. Najbolja fotokatalitička aktivnost postignuta je upotrebom TP-50/TP-100 nanokompozita u degradaciji MB i upotrebom TP-100 nanokompozitnog uzorka u degradaciji RB. Dobijeni rezultati biće razmatrani sa različitih stanovišta, uzimajući u obzir mehanizam apsorpcije svetlosti nanokompozita i hemijsku strukturu kako molekula boje, tako i površine sintetisanih nanokompozita.

Kao što se može videti na Slici 60, za razliku od čistog TiO_2 , PANI/ TiO_2 nanokompoziti apsorbuju u vidljivoj oblasti spektra. Uzimajući u obzir položaje redoks potencijala polianilina i TiO_2 , predloženi su mogući mehanizmi apsorpcije svetlosti PANI/ TiO_2 nanokompozita (Slikama 64 i 65) [32, 147, 152].

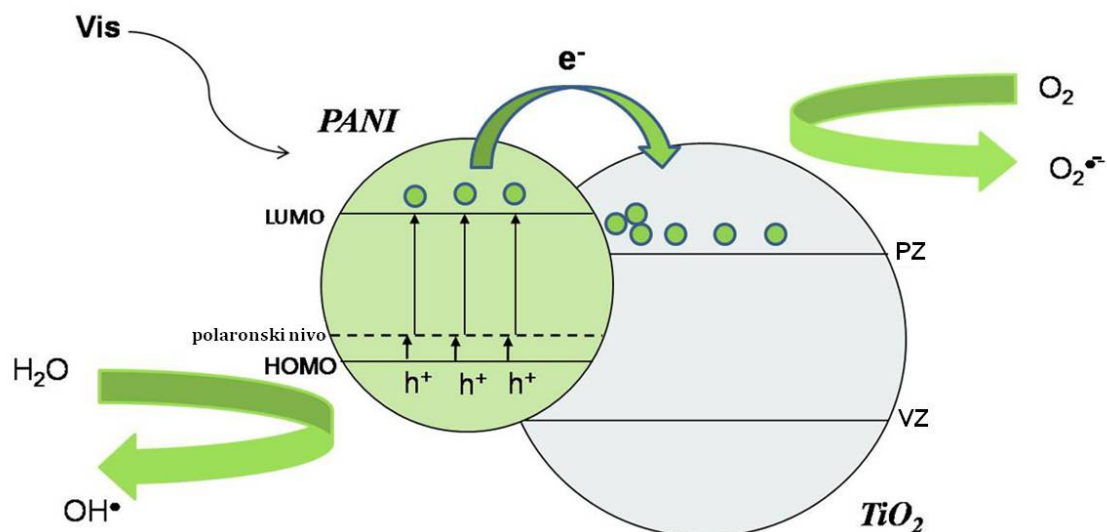
Mehanizam apsorpcije UV komponente solarnog spektra, prikazan je na Slici 64.



Slika 64. Mehanizam apsorpcije UV komponente solarnog spektra u prisustvu PANI/ TiO_2 nanokompozita.

Osvetljavanjem PANI/TiO₂ nanokompozita UV svetlošću, obe komponente nanokompozita i PANI i TiO₂ apsorbiraju fotone. Položaji elektrodnog potencijala polianilina i TiO₂ omogućavaju da se foto-stvoreni elektroni iz LUMO orbitale polianilina prenesu u provodnu traku TiO₂. Ovako nastali elektroni dalje reaguju sa prisutnim O₂ formirajući superoksidne radikale O₂^{•-} koji dalje reaguju sa molekulima vode i formiraju hidroksilne OH[•] radikale [115, 144]. Sa druge strane, ekscitovani elektroni prelaskom u provodnu traku ostavljaju za sobom fotostvorene šupljine koje se zahvaljujući pozicijama redoks potencijala dalje prenose u HOMO orbitalu polianilina, gde u reakciji sa vodom formiraju hidroksilne radikale OH[•]. OH[•] radikali nastali u redoks procesima direktno reaguju sa molekulima boje (D) formirajući radikal-katjonske strukture D^{•+} i započinju proces degradacije boje u prisustvu katalizatora. Na ovaj način ostvareno je i efikasno razdvajanje naelektrisanja, što je od presudne važnosti za fotokatalitičke procese na površini nanočestica TiO₂ [115, 144].

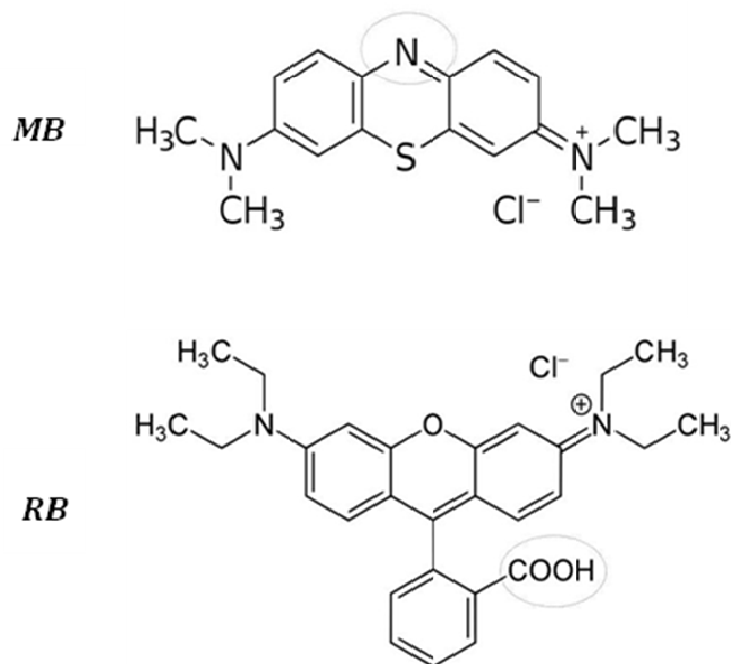
Mehanizam apsorpcije vidljive komponente solarnog spektra prikazan je na Slici 65. Kako je za eksitaciju nanočestica TiO₂ neophodna UV svetlost, osvetljavanje PANI/TiO₂ nanokompozita vidljivom svetlošću omogućava pobuđivanje samo polianilinske komponente i tom prilikom inicira π→polaron i polaron→π* prelaz u molekulu polianilina. Ekscitovani elektroni iz molekula polianilina mogu biti prebačeni u provodnu traku TiO₂, gde konačno reaguju sa molekulima kiseonika formirajući superoksidne, a zatim hidroksilne radikale koji su, kao što je već objašnjeno, odgovorni za degradaciju organskih boja [143]. U ovom slučaju uloga polianiline jeste da fotosenzitizira nanočestice TiO₂ i time im omogući da apsorbiraju u vidljivoj oblasti spektra, što u osnovi predstavlja rešenje jednog od osnovnih problema primene TiO₂.



Slika.65. Mehanizam apsorpcije vidljive komponente solarnog spektra u prisustvu PANI/TiO₂ nanokompozita.

Fotostvorene šupljine u π orbitali polianilina reaguju sa vodom gradeći OH[•] radikale. Zahvaljujući efikasnom razdvajanju naelektrisanja, proces rekombinacije je značajno usporen, što se smatra jednim od osnovnih uslova za poboljšanu fotokatalitičku aktivnost nanokompozitnih sistema u poređenju sa čistim TiO₂.

Povećanje apsorpcije svetlosti u vidljivoj oblasti spektra nije jedini faktor koji sintetisanim nanokompozitima omogućava povećanu fotokatalitičku aktivnost. U poređenju sa rezultatima dobijenim praćenjem degradacije dva molekula boje, može se uočiti da RB gotovo potpuno degradira nakon 6h osvetljavanja, dok je u slučaju MB uklonjeno 60% boje iz rastvora, pod istim uslovima. Najbolju fotokatalitičku aktivnost u oba slučaja pokazuje uzorak TP-100. U cilju objašnjenja dobijenih rezulta upoređivane su hemijske strukture organskih boja MB i RB, Slika 66, površine fotokatalizatora (nanokompozita).



Slika 66. Hemijska struktura MB (gore) i RB (dole).

Najveća fotokatalitička efikasnost pri degradaciji MB postignuta je upotrebom nanokompozitnog uzorka TP-50. Skoro jednako dobru fotokatalitičku aktivnost pri degradaciji MB pokazao je i uzorak TP-100. Na osnovu ramanskih spektara (Slika 58) utvrđeno je da u ovim nanokompozitnim strukturama dominiraju emeraldinske forme polianilina. Naime, u strukturi uzorka TP-50 dominira forma emeraldinske soli, pa razmatranje hemijske strukture emeraldinske soli, kao i hemijske strukture molekula boje MB (Slika 66), navodi na pretpostavku da postoji izvesna elektrostatička interakcija između PANI-ES polimernih lanaca i molekula boje MB. Drugim rečima, slobodan elektronski par na atomu azota molekula MB intereaguje sa konjugovanim π elektronskim sistemom PANI-ES forme [196-198]. Na ovaj način, molekul boje MB je zahvaljujući elektrostatičkim silama u jačoj interakciji (boljem kontaktu) sa površinom fotokatalizatora TP-50, čime je omogućen efikasniji transfer naelektrisanja i posledično poboljšana je fotokatalitička efikasnost nanokompozita.

Kada govorimo o uzorku TP-100, u razmatranje moramo uzeti kako postignutu fotokatalitičku efikasnost, tako i hemijsku strukturu opisanu upotrebom ramanske spektroskopije (Slike 58 i 63). U strukturi uzorka TP-100 moguće je uočiti kako postojanje PANI-ES, tako i postojanje PANI-EB forme

polianilina. Bez obzira na razliku u provodljivosti, ove dve forme odlikuju se postojanjem π konjugovanog elektronskog sistema, što je i u ovom slučaju jedan od osnovnih razloga za postizanje odlične fotokatalitičke aktivnosti. Slično kao i u slučaju TP-50 nanokompozita i u uzorku TP-100 postoji interakcija između slobodnog elektronskog para na atomu azota molekula MB i konjugovanog π elektronskog sistema ES i EB forme polianilina [196-198], što i u ovom slučaju predstavlja osnovu za poboljšanu fotokatalitičku aktivnost.

Poredeći sintetisane nanokompozite, najlošiju fotokatalitičku efikasnost pokazao je uzorak TP-150, koji sadrži najveću količinu TiO_2 . U ovom uzorku je ramanskom spektroskopijom utvrđeno postojanje kratkih i razgranatih PANI lanaca kao i odsustvo emeraldinskih formi polianilina. Na osnovu ovakvih strukturnih svojstava, logično je očekivati odsustvo elektrostatičkih interakcija između polimernih lanaca i molekula boje, što za posledicu ima lošiju fotokatalitičku aktivnost ovog nanokompozitnog uzorka.

U procesu razgradnje organskog molekula boje RB, fotokatalitička aktivnost TP nanokompozita raste sa opadanjem udela polianilina u nanokompozitima. Maksimalna efikasnost u uklanjanju RB iz rastvora postignuta je korišćenjem uzorka TP-100, dok je neznatno niža efikasnost u fotodegradaciji postignuta uz pomoć uzorka TP-150. Za tumačanje ovako dobijenih rezultata neophodno je uzeti u razmatranje kako strukture pomenutih fotokatalizatora, tako i strukturu molekula boje. Naime, postojanje karboksilne $-\text{COOH}$ grupe u molekulu RB, kao i postojanje $-\text{OH}$ grupa (iz TiO_2) na površini TP fotokatalizatora (posebno u uzorku TP-150 u kojem je sadržaj TiO_2 najveći), otvara mogućnost za interakciju ova dva sistema [195]. Na ovaj način formirana veza između molekula boje i fotokatalizatora olakšava transfer naelektrisanja, pa samim tim povećava i efikasnost razgradnje molekula boje na površini nanokompozita.

Sa druge strane, u uzorku TP-50 u kojem preovlađuje PANI-ES forma, prilaz RB molekula površini fotokatalizatora je znatno otežan zahvaljujući odbojnim silama koje se javljaju između pozitivno naelektrisanih PANI-ES lanaca i katjonske grupe molekule boje, što za posledicu ima značajno smanjenu fotokatalitičku aktivnost.

Optimalna fotokatalitička efikasnost postignuta je u prisustvu TP-100 nanokompozita, gde nakon 6 h osvetljavanja dolazi do potpunog obezbojavanja rastvora RB. Ovakvo ponašanje može se objasniti protonovanjem PANI-EB forme prisutne u strukturi TP-100 uzorka karboksilnom grupom iz molekula RB [195, 199, 200], čime je postignuta elektrostatička interakcija između PANI lanaca i molekula boje, a samim tim i odlična fotokatalitička aktivnost. Sa druge strane, interakcija –COOH grupe iz RB molekula i nanočestica TiO₂ takođe doprinosi većoj efikasnosti fotokatalitičkog procesa.

Imajući u vidu dobijene rezultate, jasno se može uočiti da je fotokatalitička efikasnost sintetisanih PANI/TiO₂ nanokompozita (osim u slučaju uzorka TP-50) generalno veća u procesu degradacije molekula RB nego u slučaju degradacije molekula MB. Razlog za ovakvo ponašanje može se naći u strukturi boja. Uzevši u obzir činjenicu da su obe pomenute boje katjenskog tipa, uzrok njihovog različitog ponašanja pri degradaciji treba tražiti u njihovim različitim funkcionalnim grupama. Naime, efikasnija degradacija RB molekula, pre svega u prisustvu TP-100 i TP-150 nanokompozita, može se smatrati posledicom prisustva –COOH grupe u njenoj strukturi. Već je pomenuto da karboksilana grupa ima sposobnost protonovanja PANI-EB forme prisutne u uzorku TP-100, kao i sposobnost da reaguje sa nanočesticama TiO₂ u uzorcima TP-150/TP-100. Na ovaj način, usled pomenutih interakcija, molekul boje ima značajan kontakt sa površinom fotokatalizatora, čime je transfer naelektrisanja i posledično degradacija molekula RB značajno olakšana. Sa druge strane, uticaj katjenskog dela molekula RB i eventualno odbijanje od površine fotokatalizatora (TP-100/TP-150) dodatno je otežano usled postojanja sterne smetnje koja se javlja kao posledica prisustva o-karboksifenil grupe u molekulu boje. Sa druge strane, takođe se mora uzeti u obzir i struktura/sastav površine PANI/TiO₂ fotokatalizatora, tj. prisustvo različitih formi polianilina i to: PANI-ES i PANI-EB forme, kao i prisustvo kratkih i razgranatih PANI lanaca. Usled prisustva polaronskih i bipolaronskih formi, pozitivno naelektrisani PANI-ES lanci prisutni u uzorku TP-50 uzrokuju elektrostatičko odbijanje između molekula boja i površine fotokatalizatora, što za posledicu ima generalno posmatrano lošiju fotokatalitičku efikasnost u procesima razgradnje i MB i RB molekula.

Imajući u vidu dobijene rezultate, može se reći da efikasnost sintetisanih sistema (TP-50, TP-100, TP-150) zavisi od strukture boje, stukture površine fotokatalizatora, kao i od mehanizma apsorpcije svetlosti. Zahvaljujući optimalnoj ravnoteži između optičkih i strukturnih osobina, najbolji rezultati postignuti su upotrebom TP-100 nanokompozitnog uzorka.

4. ZAKLJUČAK

Elektroprovodni PANI/TiO₂ nanokompoziti sintetisani su hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina uz pomoć amonijum peroksidisulfata u vodenoj disperziji koloidnih nanočestica TiO₂, bez dodatka kiseline. Koloidne nanočestice TiO₂ sintetisane su metodom kisele hidrolize koja omogućava dobijanje nanočestica sa uskom raspodelom veličina i prečnikom od ~4,5 nm. PANI/TiO₂ nanokompoziti sintetisani su pri početnom molskom odnosu anilin/TiO₂ u opsegu od 80:1 do 1:1. Praćenjem promene temperature i pH tokom polimerizacije anilina utvrđeno je da se proces odigrava u dve egzotermne faze razdvojene atermalnim periodom. U poređenju sa tokom polimerizacije čistog polianilina, polimerizacija anilina u prisustvu nanočestica TiO₂ pokazuje ubrzanje atermalne faze oksidacije anilina i posledično ubrzavanje sveukupnog procesa polimerizacije. U poređenju sa morfologijom čistog polianilina koja se sastoji od umreženih tubularnih formi i trakastih struktura nanometarskih dimenzija, morfologija nanokompozitnih uzoraka se značajno razlikuje i uslovljena je početnim molskim odnosom anilina i TiO₂. Naime, dodatkom najmanje količine nanočestica TiO₂ (početni molski odnos anilin/TiO₂=80) u uzorku potpuno prevladavaju nanotubularne strukture. Porast količine nanočestica TiO₂ u kompozitu (početni molski odnosi anilin/TiO₂ u opsegu od 40 do 1) vodi povećanju broja različitih formi nanometarskih dimenzija, od tuba, preko traka, do potpuno aglomerisanih objekata kakve su blok i štapićaste (vlaknaste) strukture. Na osnovu TGA analize utvrđeno je da prisustvo nanočestica TiO₂ uslovljava termičku stabilnost polianilina u sintetisanim nanokompozitima, kao i da prinos polianilina u nanokompozitima raste sa porastom količine neorganske faze. Pored toga, primećeno je da polianilin u PANI/TiO₂ nanokompozitima pokazuje niži stepen termalne dekompozicije na temperaturama višim od 500°C u poređenju sa čistim polianilinom. Električna provodljivost sintetisanih nanokompozita je u opsegu provodljivosti poluprovodnika, $\sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, i zavisi od polaznog molskog odnosa anilin/TiO₂ (količine TiO₂ u kompozitu) prema krivoj koja pokazuje maksimum na vrednosti $2,2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ za nanokompozit sintetisan pri molskom odnosu anilin/TiO₂=40:1. Sa daljim povećanjem koncentracije TiO₂

provodljivost opada sve do vrednosti $4,0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ za kompozit sa najvećim sadržajem TiO_2 (anilin/ $\text{TiO}_2=1:1$). Za veći broj kompozita provodljivost je veća od provodljivosti čistog polianilina ($9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Struktura sintetisanih uzoraka ispitivana je FTIR i ramanskom spektroskopijom i u svim nanokompozitnim uzorcima je potvrđeno prisustvo emeraldinske soli polianilina, kao i prisustvo linearnih, razgranatih i fenazinskih strukturnih formi odgovornih za formiranje polianilinskih nanostruktura. Prisustvo anatas kristalne forme koloidnih nanočestica TiO_2 potvrđeno je ramanskom spektroskopijom i rendgenostrukturnom analizom. Na osnovu XRD meranja utvrđeno je da svi sintetisani PANI/ TiO_2 nanokompoziti imaju jasno definisane kristalinične regione koji se javljaju kao posledica prisustva različitih nanostruktura, dvokomponentnih oligomernih/polimernih segmenata lanaca, kao i kompleksnih struktura nastalih u procesu oksidacije anilina. U cilju ispitivanja uticaja prisustva TiO_2 nanočestica na magnetna svojstva nanostrukturnog PANI sulfata/hidrogen sulfata merena je magnetna susceptibilnost PANI/ TiO_2 nanokompozitnih uzoraka. Na niskoj temperaturi dominira Kirijeva susceptibilnost dok je, na sobnoj temperaturi primećena pojava blagog feromagnetizma. Čist PANI i PANI/ TiO_2 nanokompoziti poseduju skoro identične histerezisne krive čija koercitivnost i remanentna magnetizacija iznose $H_c \sim 300 \text{ Oe}$ i $M_r \sim 4.35 \times 10^{-34} \text{ emu/g}$, redom. Prisustvo uređenih polarona sa nesparenim spinom ($S=1/2$) u polianilinu može se smatrati osnovnim uslovom za postojanje uočenog feromagnetizma. Na osnovu vrednosti saturacione magnetizacije dobijene iz magnetnih merenja na sobnoj temperaturi, ukupan broj magnetnih momenata u PANI/ TiO_2 nanokompozitima opada sa porastom količine TiO_2 nanočestica. Pretpostavljeno je da je uzrok opadanja feromagnetizma na sobnoj temperaturi posledica konverzije polaronskih (radikal katjonskih, $S=1/2$) struktura u bipolaronske (bikatjonske strukture, $S=0$) u prisustvu nanočestica TiO_2 .

Nanokompoziti na bazi polianilina i TiO_2 -NT sintetisani su metodom hemijske oksidativne polimerizacije anilina u vodi, bez dodatka kiseline. TiO_2 -NT sintetisane su hidrotermalnom metodom koja omogućava dobijanje nanotuba spoljašnjeg prečnika 10 nm, unutrašnjeg prečnika 7 nm i dužine do nekoliko stotina nm. PANI/ TiO_2 -NT nanokompoziti sintetisani su pri početnim molskim

odnosima anilin/TiO₂ u opsegu od 80:1 do 2:1. Dodatak TiO₂-NT uzrokovao je ubrzanje sveukupnog procesa polimerizacije anilina. Naime, za uzorak sa najvećom količinom dodatih TiO₂-NT vreme polimerizacije se skraćuje za ~ 50% u poređenju sa čistim polianilinom. Tehnikama TEM, XRD i ramanskom spektroskopijom potvrđeno je da TiO₂-NT u nanokompozitima zadržavaju svoj originalan oblik, veličinu i kristalnu formu. U uzorku sa najnižim sadržajem TiO₂-NT (polazni molski odnos anilin/TiO₂=80) dominiraju polianilinske tubularne i štapićaste forme nanometarskih dimenzija. Sa porastom količine dodatih TiO₂-NT dolazi do porasta udela razgranatih umreženih struktura (nano-mreže) u morfologiji nanokompozita. FTIR i ramanskom spektroskopijom potvrđeno je prisustvo emeraldinske soli polianilina, kao i prisustvo fenazinskih segmenata u polianilinskim lancima. Difraktogrami sintetisanih nanokompozita ukazuju da pored pikova karakterističnih za standardni polianilin postoje i dodatni pikovi koji mogu biti pripisani postojanju različitih polianilinskih nanostrukture i fenazinskih segmenata. Električna provodljivost PANI/TiO₂-NT nanokompozita je u opsegu $\sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ i zavisi od polaznog molskog odnosa anilin/TiO₂ prema krivoj koja pokazuje maksimum. Nanokompoziti sintetisani pri početnim molskim odnosima anilin/TiO₂: 80, 40, 20, 10, 5, pokazuju povećanu provodljivost u poređenju sa čistim polianilinom. Maksimalna provodljivost od $2,8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ uočena je u uzorku sintetisanom pri molskom odnosu anilin/TiO₂=10, a sa daljim povećanjem količine TiO₂-NT provodljivost nanokompozita naglo opada. U poređenju sa uzorkom čistog polianilina ($H_c \sim 300 \text{ Oe}$, $M_r \sim 4.35 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$), sintetisani PANI/TiO₂-NT nanokompoziti pokazuju znatno slabiji feromagnetni odgovor ($H_c \sim 30 \text{ Oe}$, $M_r \sim 4 \times 10^{-5} \text{ emu/g}$). Naime, dodatkom i najmanje količine neorganske faze (PT-NT-80) feromagnetni odgovor se značajno umanjuje, i bez obzira na količinu dodatih TiO₂-NT dalje ostaje nepromenjen u svim nanokompozitima. Razlog za ovakvo ponašanje možemo tražiti u narušavanju uređenja polaronskih struktura u nanokompozitima usled prisustva velikih objekata kakve su nanotube.

Fotokatalitički aktivni PANI/TiO₂ nanokompoziti sintetisani su hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina uz pomoć amonijum peroksidisulfata u prisustvu koloidnih nanočestica TiO₂, bez dodatka kiseline. Početni molski odnos

TiO₂/anilin iznosio je 50, 100 i 150. Ramanskom spektroskopijom utvrđeno je prisustvo PANI-ES forme u TP-50 nanokompozitnom uzorku, PANI-ES i PANI-EB forme u TP-100 nanokompozitu, kao i prisustvo razgranatih oligomernih struktura u TP-150 nanokompozitnom uzorku. Prisustvo fenazinskih struktura potvrđeno je u svim sintetisanim nanokompozitnim uzorcima. Anatas kristalna forma nanočestica TiO₂ potvrđena je ramanskom spektroskopijom i rendgenostrukturnom analizom. Prisustvo monomolekulskog sloja polianilina (d~0,7 nm) uniformno adsorbovanog na površini nanočestica TiO₂ potvrđeno je TEM merenjima. Sintetisani PANI/TiO₂ nanokompoziti uspešno su primenjeni za degradaciju Rodamina B i Metilenskog plavog upotrebom izvora svetlosti koji simulira sunčevu svetlost. U poređenju sa čistim nanočesticama TiO₂, sintetisani nanokompoziti pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost. Fotokatalitička efikasnost nanokompozita je uslovljena strukturom njihove površine, molekulskom strukturom organskih boja, kao i mehanizmom apsorpcije svetlosti.

REFERENCE

1. S. Božin, *Elektromagnetizam i optika*, Prirodno matematički fakultet u Beogradu, Beograd, **1984**.
2. R.A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University, Press Cambridge, **1979**.
3. J. Radovanović, V. Milanović, *Fizička elektronika čvrstog tela*, Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, **2010**.
4. J. I. Pankove, *Optical processis in semiconductors*, Dover Publications, Inc, New York, **1975**.
5. C. Kittel, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Savremena administracija, Beograd, **1970**.
6. B.G. Yacobi, *Semiconductor Materials. An Introduction in basic principals*, Kluwer Academic Publishers, **2003**.
7. P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, **2005**.
8. N. Abazović, *Sinteza i karakterizacija nanomaterijala na bazi titanijum (IV) oksida*, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, **2009**.
9. J. Z. Zhang, R. H. O'Neil, T. W. Roberti, *J. Phys. Chem. B* 98 (**1994**) 3859-3864.
10. M. Čomor, *Sinteza i karakterizacija kompozitnih poluprovodničkih čestica nanometarskih veličina*, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, **1998**.
11. C. Nutzenadel, A. Zuttell, D. Chartouni, G. Schmid, L. Schlapbach, *Eur. Phys. J. D* 8 (**2000**) 245-250.
12. Roberto Comparelli, *Nanomaterial For Environmental Applications*, PhD thesis, Universita' degli studi di Bari, **2004**.
13. H. Weller, *Adv. Mater.* 5 (**1993**) 88-95.
14. J. H. Davies, *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors*; Cambridge University Press:Cambridge, **1998**.
15. G. Schmid, *Nanoparticles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.

16. R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.
17. J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner, S. Grimme, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 424206
18. H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3481-3487.
19. M.R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, S.H. Elder, A. Zaban, P.H. Borse, S.K. Kulkarni, G.S. Doran, H.J. Whitfield, *Proc. Nat. Acad. Sciences*, **99** (2002) 6476-6481.
20. S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbe, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2419-2425.
21. M Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 195503 (6pp)
22. I. Janković, Z. Šaponjić, E. Džunuzović, J. Nedeljković, *Nanoscale Research Letters* **5** (2009) 81-88.
23. S. Yang, Y. Ishikawa, H. Itoh, Q. Feng, *J. Colloid Interf. Sci.* **356** (2011) 734-740
24. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **395** (1998) 583-585.
25. S. Ito, S. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **18** (2006) 1202-1205.
26. X.B. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891-2959.
27. M.C. Thurnauer, T. Rajh, D.M. Tiede, *Acta Chimica Scandinavica*, **51** (1997) 610-618.
28. A. Fujishima X. Zhang, D. A. Tryket, *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008) 515-582.
29. T. Tachikawa, T. Majima, *Langmuir*, **25** (2009) 7791-7802.
30. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69.
31. H. Zhang, R. Zong, J. Zhao, Y. Zhu, *Environ Sci Tech* **42** (2008) 3803-3807.
32. G.K.R. Senadeera, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J Photoch Photobio A*, **64** (2004) 61-66.

33. Y. Li, L. Zhu, Y. Wu, Y. Harima, A. Zhang, H. Tang, *Polymer* 47 (2006) 7361-7367.
34. D. Mihailović, Z. Šaponjić, M. Radoičić, S. Lazović, C.J. Baily, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić, *Cellulose* 18 (2011) 811-825.
35. D. Mihailović, Z. Šaponjić, M. Radoičić, T. Radetić, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić, *Carbohyd. Polym.* 79 (2010) 526–532.
36. E. Rozhkova, I. Ulasov, B. Lai, N. Dimitrijevic, M. Lesniak, T. Rajh, *Nano Letters*, 9 (2009) 3337.
37. Lj. Đaković, *Koloidna hemija*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Novi Sad, 2006.
38. W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York; 1996.
39. J.A.Davis, R.O. James, J.O. Leckie, *J Colloid Interf Sci*, 63 (1978) 480-499.
40. I.D. Morrison, S. Ross, *Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and Foams*. Wiley-Interscience, New York; 2002.
41. M. Kosmulski, *Surface Charging and Points of Zero Charge*. CRC Press, Boca Raton; 2009.
42. K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 27-35.
43. M. Addamo, V. Augugliaro, A.D. Paola, E.G. López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 265 (2005) 23.
44. A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.P. Jolivet, *J. Mater.Chem.* 11 (2001) 1116-1121.
45. Y. Chen, A. Lin, F. GanChen, *Powder Tech.* 167 (2006) 109–116
46. (a) Z. Šaponjić, *Reakcije fotoredukcije na nanometarskim česticama TiO₂*, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu Beograd, 2000.
(b) T. Rajh, D. Tiede, M. Thurnauer, *J. Non-Cryst. Solids* 207 (1996) 815–820.
47. G.A. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 177-198.
48. B.V. Derjaguin, L.D. Landau, *Acta Physicochim URSS*, 14 (1941) 733.

49. E. Verwey, J. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam; **1948**.
50. Y. Guo, N. Lee, H. Oh, C. Yoon, K. Park, H. Lee, K. Lee, S Kim, *Nanotechnol.* 18 (**2007**) 1-8.
51. M. Qamar, C. Yoon, H. Oh, N. Lee, K. Park, D. Kim, K. Lee, W. Lee, S. Kim, *Catal. Today* 131 (**2008**) 3-14.
52. Z. Šaponjić, N. Dimitrijević, D. Tiede, A. Goshe, X. Zuo, L. Chen, A. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss, T. Rajh, *Adv. Mater.* 17 (**2005**) 965-971.
53. T. Kasuga, M. Hiramatu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Adv. Mater.* 11 (**1999**) 1307-1311.
54. C.L. Wong, Y.N. Tan, A.R. Mohamed. *J. Environ. Manage.* 92 (**2011**) 1669-1680.
55. Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, *Chem. Phys. Lett.* 365 (**2002**) 427-431.
56. B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (**2003**) 281-283.
57. M.A. Khan, H.T. Jung, O.B. Yang, *J. Phys. Chem. B* 110 (**2006**) 6626-6630.
58. Y. Jia, A. Kleinhammes, H. Kulkarni, K. McGuire, L.E. McNeil, Y. Wu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (**2007**) 458-462.
59. Q. Chen, L.M. Peng, *Int. J. Nanotech.* 4 (**2007**) 44-65.
60. D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, *Adv. Mater.* 18 (**2006**) 2807-2824.
61. R.Z. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* 380 (**2003**) 577-582.
62. A. Kukovecz, N. Hodos, E. Horvath, G. Radnoczi, Z. Konya, I. Kiricsi, *J. Phys. Chem. B* 109 (**2005**) 17781-17783.
63. G. Mogilevsky, Q. Chen, A. Kleinhammes, Y. Wu., *Chem. Phys. Lett.* 460 (**2008**) 517-520.
64. Y. Gai, J. Li, S.-S. Li, J.-B. Xia, S.-H. Wei, *J. Phys. Chem. C* 112 (**2008**) 3239-3246.
65. J. Joo, S. M. Long, J. P. Pouget, E. J. Oh, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* 57 (**1998**) 9567.
66. R. S. Kohlman, A. Zibold, D. B. Tanner, G. G. Ihas, T. Ishiguro, Y. G. Min, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (**1997**) 3915-3918.

67. M. Reghu, C.O. Yoon, C.Y. Yang, D. Moses, P. Smith, A. J. Heeger, Y. Cao, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 13931–13941.
68. L.M. Huang, W.R. Tang, T.C. Wen, *J. of Power Sources*, 164 (2007), 519-526.
69. K. M. Ziadan, *Conducting Polymers Application, New Polymers for Special Applications 2012*, dr A. De Souza Gomes (Ed.)
70. L. Brédas, G. B. Street, *Acc.Chem. Res.* 18 (1985) 309-315.
71. L. Zhuang, Q. Zhou, Q. J. Lu, *J. Electroanal. Chem.* 493 (2000) 135-140.
72. S. Stafstrom, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1464-1467.
73. G. A. Parker, R. T Pack, A. Lagana, *Chem. Phys. Lett.* 202 (1993) 75-81.
74. M. Angelopolos, G.E. Asturias, S.P. Ermer, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A.J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 160 (1988) 151-163.
75. D.A. Bonnell, M. Angelopolos, *Synth. Met.* 33 (1989) 301-310.
76. B. Beau, J.P. Travers, E. Banka, *Synthetic Metals* 101 (1999) 772-775.
77. T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 368-371.
78. Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2147-2156.
79. Y. Long, Z. Chen, J. Shen, Z. Zhang, L. Zhang, H. Xiao, M. Wan, J.L. Duvail, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 23228- 23233.
80. A. Raghunathan, T.S. Natarajan, G. Rangarajan, S.K. Dhawan, D.C. Trivedi, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 13189-13196.
81. J.M. Ginder, A.F. Richter, A.G. Mac Diarmid, and A. J. Epstein, *Solid State Commun.* 63 (1987) 97-101.
82. M. Novak, I. Kokanović, D. Babić, M. Baćani, *J. Non-Cryst Solids* 356 (2010) 1725–1729.
83. A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.-S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.-S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 18 (1987) 303–309.
84. P. K. Kahol, A. Raghunathan, B. J. McCormick, *Synth. Met.* 140 (2004) 261-267.
85. A. Raghunathan, P.K. Kahol, J.C. Ho, Y.Y. Chen, Y.D. Yao, Y.S. Lin, B. Wessling, *Phys. Rev. B* 58 (1998) R15955-58.

86. P.K. Kahol, M. Mehring, *Synth. Met.* 16 (1986) 257.
87. P.K. Kahol, B.J. McCormick, *Phys. Rev. B* 47(1993) 14588- 14590.
88. P.K. Kahol, N.T. Kemp, A.B. Kaiser, *Solid State Commun.* 135 (2005) 775.
89. F. Genoud, M. Nechtschein, C. Santier, *Synth. Met.* 55 (1993) 642-647.
90. G.Ćirić-Marjanović, Polyaniline Nanostructures, Chapter 2 in *Nanostructured Conductive Polymers* (ed. A. Eftekhari), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK., (2010), 19–98
91. N. Sariciftci, A. Heeger, Y. Cao, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 5988- 5992.
92. D. Trivedi, *Synth. Met.* 121 (2001)1780-1781.
93. K. Yoshizawa, K. Tanaka, T. Yamabe, J. Yamauchi, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 5516- 5522.
94. A. Ito, K. Ota, K. Tanaka, T. Yamabe, K. Yoshizawa, *Macromolecules* 28 (1995) 5618- 5625.
95. Y. Zhang, C. Zhu, J. Kan, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 3024- 3029.
96. J.P. Pouget, C.-H. Hsu, A.G.M. Diarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 69 (1995) 119-120.
97. K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Nature* 441 (2006) 65-68.
98. J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Prokes, M. Helmstedt, P. Holler, *Synth. Met.* 96 (1998)
99. S. Bhadra, N.H. Kim, J.H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 2025–2035.
100. C. Laslau, B. Ingham, Z. Žujovic, P. Čapková, J. Stejskal, M. Trchová, J. Travas-Sejdic, *Synth. Met.* 161 (2012) 2739– 2742.
101. J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchova, E. N. Konyushenko, P. Holler, *Polymer* 47 (2006) 8253-8262.
102. M. Trchova, I. Šedenkova, E. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 9461.
103. G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 71 (2006) 1407–1426.
104. G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Int. J. Quant. Chem.* 108 (2008) 318–333.

105. G. Ćirić-Marjanović, M. Trchova, J. Stejskal, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1375-1387.
106. G. Ćirić-Marjanović, E. N. Konyushenko, M. Trchová, and J. Stejskal, *Synth. Met.* 158 (2008) 200–211.
107. G. Ćirić-Marjanović, Lj. Dragičević, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, B. Dojčinović, B. Marjanović, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 7116–7127.
108. E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokeš, *Polym. Int.* 55 (2006) 31–39.
109. N. R. Chiou, L. J. Lee, and A. J. Epstein, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3589–3591.
110. H. Ding, J. Shen, M. Wan, and Z. Chen, *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008) 864–871.
111. C. Laslau, Z. D. Zujovic, J. Travas-Sejdic, *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009) 1663–1668.
112. A. Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mojović, G. Ćirić-Marjanović, M. Milojević-Rakić, S. Mentus, B. Marjanović, M. Trchova, J. Stejskal, *Mater. Chem. Phys.*, 127 (2011) 501-510.
113. B. Marjanović, I. Juranić, G. Ćirić-Marjanović, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 3536-3650.
114. C. Bian, Y. Yu, G. Xue, *J. App. Polym. Sci.* 104 (2007) 21-26.
115. X. Li, D. Wang, G. Chen, Q. Luo, J. An, Y. Wang, *Appl. Catal. B* 81 (2008) 267-273.
116. S. Virji, J. Huang, R. Kaner, B. Weiller, *Nano Lett.* 4 (2004) 491-496.
117. J. Huang, *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 15-27.
118. D. Zhang, Y. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* 134 (2006) 9-19.
119. S. Ray, M. Biswas, *Synth. Met.* 108 (2000) 231-236.
120. M. Ilieva, S. Ivanov, V. Tsakova, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 63-69.
121. S. Kuwabata, N. Takahashi, S. Hirao, H. Yoneyama, *Chem. Mater.* 5 (1993) 437-441.
122. X. Sui, Y. Chu, S. Xing, M. Yu, C. Liu, *Coll. Surf. A* 251 (2004) 103-107.
123. S. Jang, M. Han, S. Im, *Synth. Met.* 110 (2000) 17.
124. R.V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2301-2305.

125. H. Xia, Q. Wang, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2158-2165.
126. M. Karim, H. Lee, I. Cheong, S. Park, W. Oh, J. Yeum, *Polym. Composite* 31 (2010) 83.
127. Y. Qiao, S. Bao, C. Li, X. Cui, Z. Lu, J. Guo, *ACS Nano* 2 (2008) 113-119.
128. M. Karim, J. Yeum, M. Lee, K. Lim, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 1371-1376.
129. S. Phang, M. Tadokoro, J. Watanabe, N. Kuramoto, *Synth. Met.* 158 (2008) 251-258.
130. L. Zhang, M. Wan, Y. Wei, *Synth. Met.* 151 (2005) 1-5.
131. K. Gurunathan, D.C. Trivedi, *Mater. Lett.* 45 (2000) 262-268.
132. M. Nagaraja, J. Pattar, N. Shashank, J. Manjanna, Y. Kamada, K. Rajanna, H.M.Mahesh, *Synth. Met.* 159 (2009) 718-722.
133. L. Zhang, M. Wan, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6748-6753.
134. R. Ganesan, A. Gedanken, *Nanotechnology* 19 (2008) 435709 (5pp).
135. C. Bian, G. Xue, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1299-1302.
136. Q. Cheng, V. Pavlinek, Y. He, C. Li, A. Lengalova, P. Saha, *Eur. Polym. Jour.* 43 (2007) 3780-3786.
137. Q. Cheng, V. Pavlinek, Y. He, C. Li, P. Saha, *Colloid Polym. Sci.* 287 (2009) 435-441.
138. L. Su, Y.X. Gan, *Comp. Part B: Eng.* 43 (2011) 170-182.
139. J. Wei, Q. Zhang, Y. Liu, R. Xiong, C. Pan, J. ShiLi, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 3157-3165.
140. K. Xie, J. Li, Y. Lai, Z. Zhang, Y. Liu, G. Zhang, H. Huang, *Nanoscale*, 3 (2011) 2202-2207.
141. P. Rittigstein, R. Priestley, L. Broadbelt, J. Torkelson, *Nature Mater.* 6 (2007) 278-282.
142. S. Min, F. Wang, Z. Kan, *J Mater Sci* 42 (2007) 9966-9972.
143. X. Li, D. Wang, Q. Luo, J. An, Y. Wang, G. Cheng, *J Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008)1558-1564.
144. H. Zhang, R. Zong, J. Zhao, Z.Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3803-3807.

145. M. Ma, G. Wang, G. Li, H. Chen, R. Bai, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 241-247.
146. S. Su, N. Kuramoto, *Synth. Met.* 114 (2000) 147-153.
147. A. Olad, S. Behboudi, A. A. Entezami, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 801-809.
148. M. Ram, O. Yavuz, M. Lahsangah, M. Aldissi, *Sens. Actuators B* 106 (2005) 750-757.
149. H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen, Z. Ying, *Sens. Actuators B* 129 (2008) 319-326.
150. S.X. Xiong, Q. Wang, H.S. Xia, *Synth. Met.* 146 (2004) 37- 42.
151. L.X. Zhang, P. Liu, Z.X. Su, *Polym. Degrad. Stab.* 91(2006) 2213-2219.
152. F. Wang, S. Min, Y. Han, L. Feng, *Superlattice. Microst.* 48 (2010) 170-180.
153. A. Yavuz, A. Gok, *Synth. Met.* 157 (2007) 235-242.
154. T. Rajh, Z. Šaponjić, O. Mičić, *Langmuir* 8 (1992) 1256-1270.
155. R. Thompson, *Inorg. Chem.* 23(1984)1794.
156. N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan, *Polymer*, 34 (1993) 2438-2439.
157. M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, G. Ćirić-Marjanović, J. Stejskal, *Synth. Met.* 160 (2010) 1325-1334.
158. M. Radoičić, Z. Šaponjić, G. Ćirić-Marjanović, Z. Konstantinović, M. Mitrić, J. Nedeljković, *Polym. Compos.* 33 (2012) 1482.
159. S.X. Wang, L.X. Sun, Z.C. Tan, F. Xu, Y.S. Li, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 609-612.
160. A. Janošević, G. Ćirić -Marjanović , B.Marjanović , P.Holler,M. Trchova, J. Stejskal, *Nanotechnology* 19 (2008), 135606 (8 pp).
161. G. Ćirić -Marjanović , N.V. Blinova, M. Trchová, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 2188-2199.
162. J.E. Pereira da Silva, D.L.A. de Faria, S.I. Cordoba de Torresi, M.L.A. Temperini, *Macromolecules* 33 (2000) 3077-3083.
163. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York (2001). L. J.
164. L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules* Richard Clay, Bungay, Suffolk (1962).

165. N.D. Abazović, M.I. Čomor, M.D. Dramićanin, D.J. Jovanović, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25366-25370.
166. N.D. Abazović, I.A. Ruvarac-Bugarčić, M.I. Čomor, N. Bibić, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, *Opt. Mater.* 30 (2008) 1139-1144.
167. L. Zhang, M. Wan, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2005) 815-820 .
168. S. Palaniappan, C.A. Amarnath, *React. Funct. Polym.* 66 (2006)1741-1748.
169. J.P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P.A. Albouy, M. Laridjani, E.J. Oh, Y. Min, A.G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 65 (1994) 131-140.
170. J.P. Pouget, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, 24 (1991) 779-789.
171. X. Li, W. Chen, C. Bian, J. He, N. Xu, G. Xue, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 16-22.
172. X.Li, G.Wang, X.Li, D.Lu, *Appl. Surf. Sci.* 229 (2004) 395-401.
173. D.C. Schnitzler, A.J.G. Zarbin, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 378.
174. Z.D. Žujović, C. Laslau, G.A. Bowmaker, P.A. Kilmartin, A.L. Webber, S.P. Brown, J. Travas-Sejdić, *Macromolecules*, 43 (2010) 662-670.
175. N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, J. Francois, *Synth Met.* 150 (2005) 107-114.
176. K.G. Neoh, M.Y. Pun, E.T. Kang, K.L. Tan, *Synth. Met.* 73 (1995) 209-215.
177. E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277-324.
178. G. Ćirić-Marjanović, V. Dondur, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, A. Radulović, Z. Vuković, J. Stejskal, *Langmuir* 25 (2009) 3122-3131.
179. J.Y. Lee, C.Q. Cui, *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 109-116.
180. Y. Wang, H.D. Tran, L. Liao, X. Duan, R.B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10365-1373.
181. Z.D. Žujović, L. Zhang, G.A. Bowmaker, P.A. Kilmartin, J. Travas-Sejdić, *Macromolecules* 41 (2008) 3125-3135.
182. R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.Y. Ye, S.K. Manohar, G.E. Astruias, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* 41(1990) 5202-5213.
183. C. Laslau, Z. Žujović, J. Travas-Sejdić, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1403-1419.
184. C.C. Hung, T.C. Wen, Y.W. Hung, *Mater. Chem. Phys* 122 (2010) 392.

185. Y.Z. Long, M.M. Li, C. Gu, M. Wan, J.L. Duvail, Z. Liu, and Z. Fan, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1415-1442.
186. R.J. Bushby, D.R. McGill, K.M. Ng, N. Taylor, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2343-2354.
187. M. Radoičić, G. Ćirić-Marjanović, Z.V. Šaponjić, M. Mitrić, Z. Konstantinović, M. Stoiljković, J. M. Nedeljković, *J. Mater. Sci.* (2013) DOI: 10.1007/s10853-013-7370-1, *published online* 19 April 2013
188. G. Ćirić-Marjanović, Lj. Dragičević, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, B. Dojčinović, B. Marjanović, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 7116-7127.
189. D.L. Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991, pp. 277-299
190. B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281-283.
191. L. Qian, Z.L. Du, S.Y. Yang, Z.S. Jin, *J. Mol. Struct.* 749 (2005) 103-107.
192. D. Djurado, Y.F. Nicolau, P. Rannou, W. Luzny, E.J. Samuelsen, P. Terech, M. Bée, J.L. Sauvajol, *Synth. Met.* 101 (1999) 764-767.
193. N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16151-16157.
194. H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 33-38.
195. M. Radoičić, Z. Šaponjić, I. Janković, G. Ćirić -Marjanović, S.P. Ahrenkiel, M. Čomor, *Appl. Catal. B: Env.* 136-137 (2013) 133-139.
196. Y. Tang, B. Allen, D. Kauffman, A. Star, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13200-13201.
197. Z. Liu, C. Zhang, L. Luo, Z. Chang, X. Sun, *J. Mater. Sci.* 22 (2012) 12149-12154.
198. S. M. Bakalova, L. M. Frutos, J. Kaneti, O. Castaño, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 10388-10395.
199. C.A. Amarnath, S. Palaniappan, *Polym. Adv. Technol.* 16 (2005) 420-424
200. A. Janošević, G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal *Mater. Lett.* 64 (2010) 2337-234

Prilog A

Lista najčešće korišćenih skraćenica:

PANI – polianlin

TiO₂ – titan (IV)-oksid

ES – emeraldinska so

EB – emeraldinska baza

B – benzenoidni prsten

Q – hinonoidni prsten

SQ – semihinonoidni prsten

Prilog B

Bibliografija Marije Radoičić

M₂₁ - Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. J. Kuljanin-Jakovljević, M. Radoičić, T. Radetić, Z. Konstantinović, Z. Šaponjić, J. Nedeljković

Presence of room temperature ferromagnetism in Co²⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized through shape transformation

J. Phys. Chem.C, (2009), 113, 21029–2103.

2. D. Mihailović, Z. Šaponjić, M. Radoičić, T. Radetić, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić

Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles

Carbohydrate Polymers 79 (2010) 526–532.

3. M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, G. Ćirić-Marjanović, J. Stejskal

Self-assembled polyaniline nanotubes and nanoribbons/titanium dioxide nanocomposites

Synthetic Metals 160 (2010) 1325–1334.

4. D. Mihailović, Z. Šaponjić, R. Molina, M. Radoičić, J. Esquena, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić

Multifunctional Properties of Polyester Fabrics Modified by Corona Discharge/Air RF Plasma and Colloidal TiO₂ Nanoparticles

Polymer Composites 32 (2011), 390-397.

5. D. Mihailović, Z. Šaponjić, M. Radoičić, S. Lazović, C.J. Baily, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić

Functionalization of cotton fabrics with corona/air RF plasma and colloidal TiO₂ nanoparticles

Cellulose 18 (2011) 811-825.

6. D. Mihailović, Z. Šaponjić, M. Radoičić, R. Molina, T. Radetić, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić

Novel properties of PES fabrics modified by corona discharge and colloidal TiO₂ nanoparticles

Polym. Adv. Technol. 22 (2011), 703-709.

7. M. Radoičić, Z. Šaponjić, G. Ćirić-Marjanović, Z. Konstantinović, M. Mitrić, J. Nedeljković

Ferromagnetic polyaniline/TiO₂ nanocomposites

Polymer Composites 33 (2012) 1482-1493.

8. M. Radisavljević, T. Kamčeva, I. Vukićević, M. Radoičić, Z. Šaponjić, M. Petković
Colloidal TiO₂ nanoparticles as substrates for M(S)ALDI mass spectrometry of transition metal complexes

Rapid Communications in Mass Spectrometry 26(2012) 2041-2050.

9. M. Radoičić, Z. Šaponjić, I. Janković, G. Ćirić -Marjanović, S.P. Ahrenkiel, M. Čomor,

Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO₂ nanoparticles

Applied Catalysis B: Environmental 136-137 (2013) 133-139.

10. M. Radoičić, I. Janković, V. Despotović, D. Šojić, T. Savić, Z. Šaponjić, B. Abramović, M. Čomor

The role of surface defect sites of titania nanoparticles in the photocatalysis: Aging and modification

Applied Catalysis B: Environmental 138-139 (2013) 122-127.

11. M. Radoičić, G. Ćirić-Marjanović, Z.V. Šaponjić, M. Mitrić, Z. Konstantinović, M. Stoiljković, J. M. Nedeljković

Structural and magnetic properties of nanocomposites based on nanostructured polyaniline and titania nanotubes

Journal of Material Science (2013) doi: in press

12. M. Milošević, M. Radoičić, Z. Šaponjić, T. Nunney, D. Marković, J. Nedeljković, M. Radetić

In situ generation of Ag nanoparticles on polyester fabrics by photoreduction using TiO₂ nanoparticles

Journal of Material Science (2013) DOI 10.1007/s10853-013-7338-1

M₂₃ - Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima

1. M. Radoičić, Z. Šaponjić, M. Marinović-Cincović, S. Ahrenkiel, N. Bibić, J. Nedeljković

The Influence of Shaped TiO₂ Nanofillers on Thermal Properties of Polyvinyl Alcohol

Serbian Chemical Society, 77 (2012) 699–714.

Saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima, štampana u celini:

1. J. Kuljanin-Jakovljević, Z. Šaponjić, T. Radetić, M. Radoičić, J. Nedeljković

Synthesis and characterization of Co²⁺ doped TiO₂ nanoparticles

9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry - PHYSICAL CHEMISTRY 2008, September 24-26, 2008., Belgrade, Serbia, *Proceedings* p. 527-529.

2. M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, J. Stejskal, G. Ćirić-Marjanović

Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanotubes in the presence of colloid TiO₂ nanoparticles

9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry-PHYSICAL CHEMISTRY 2008, September 24-26, 2008., Belgrade, Serbia, *Proceedings* p. 555-557.

3. D. Mihailović, M. Radetić, M. Radoičić, R. Molina, N. Puač, P. Jovančić, J. Nedeljković, Z. Šaponjić

Specific properties of polyester fabrics functionalized by RF plasma and colloidal TiO₂ nanoparticles

International Conference on Latest Advance in High-Tech Textiles and Textile-Based Materials, 23-25 September 2009, Het-Pand, Ghent, Belgium, *Proceedings* p. 213-218.

Saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima, štampana u izvodu:

1.M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, G. Ćirić-Marjanović

Synthesis and characterization of polyaniline / TiO₂ nanocomposite

2nd International Conference on Physics of Optical Materials and Devices ICOM 2009, August, 26-31, 2009, Herceg Novi, Montenegro, P2-28.

2.M. Radoičić, Z. Šaponjić, M. Marinović-Cincović, J. Nedeljković

Thermal properties of PVA / TiO₂ nanocomposite

2nd International Conference on Physics of Optical Materials and Devices ICOM 2009, August, 26-31, 2009, Herceg Novi, Montenegro, P1-69.

3.D. Mihailović, M. Radetić, M. Radoičić, R. Molina, T. Radetić, P. Jovančić, J. Nedeljković, Z. Šaponjić

Novel properties of PES fabrics modified by corona discharge and colloidal TiO₂ nanoparticles

2nd International Conference on Physics of Optical Materials and Devices ICOM 2009, August, 26-31, 2009, Herceg Novi, Montenegro, P2-76.

4. D. Mihailović, Z. Šaponjić, M. Radoičić, T. Radetić, S. Dimitrijević, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić

Polyestr fabrics modified with alginates and TiO₂ nanoparticles

AUTEX 2010 World Textile Conference 21-23 June, 2010, Vilnius
CD-ROM, ISBN 978-609-95098-2-2.

5. M. Radoičić, Z. Šaponjić, M. Mitrić, J. Nedeljković and G. Ćirić-Marjanović

Increased Conductivity in Polyaniline/TiO₂ Nanocomposites

Hybrid and Organic Photovoltaics 2010 Conference, Assisi, Italy.

6. Z. Šaponjić, M. Radoičić, G. Ćirić-Marjanović, M. Čomor

Photocatalytic activity of nanocomposite based on polyaniline and TiO₂ nanoparticles

Nanofair 2012 - 9th International Nanotechnology Symposium, Dresden, Germany.

Saopštenja na domaćim naučnim skupovima, štampana u izvodu:

1.D. Mihailović, M. Radetić, M. Radoičić, P. Jovančić, J. Nedeljković, S. Lazović, Z. Petrović, Z. Šaponjić

Functionalization of PES fabrics by oxygen RF plasma at low pressure/corona at atmospheric pressure and colloidal TiO₂ nanoparticles

47. Savetovanje SHD; Beograd, 21. mart 2009, Program i izvodi radova, SHD, Beograd, (2009), TO 74 (CD-ROM, ISBN 978-86-7132-039-9).

Radovi i saopštenja proistekli iz teze:

M₂₁ - Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, G. Ćirić-Marjanović, J. Stejskal

Self-assembled polyaniline nanotubes and nanoribbons/titanium dioxide nanocomposites

Synthetic Metals 160 (2010) 1325–1334.

2. M. Radoičić, Z. Šaponjić, G. Ćirić-Marjanović, Z. Konstantinović, M. Mitrić, J. Nedeljković

Ferromagnetic polyaniline/TiO₂ nanocomposites

Polymer Composites 33 (2012) 1482-1493.

3. M. Radoičić, Z. Šaponjić, I. Janković, G. Ćirić -Marjanović, S.P. Ahrenkiel, M. Čomor,

Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO₂ nanoparticles

Applied. Catalysis B: Environmental 136–137 (2013) 133–139.

4. M. Radoičić, G. Ćirić-Marjanović, Z. Šaponjić, M. Mitrić, Z. Konstantinović, M. Stoiljković, J. M. Nedeljković

Structural and magnetic properties of nanocomposites based on nanostructured polyaniline and titania nanotubes

Journal of Materials Science (2013) DOI: 10.1007/s10853-013-7370-1, available online 19 April 2013

Saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima, štampana u celini:

1. M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, J. Stejskal, G. Ćirić-Marjanović
Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanotubes in the presence of colloid TiO₂ nanoparticles
9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry-PHYSICAL CHEMISTRY 2008, September 24-26, 2008., Belgrade, Serbia, *Proceedings* p. 555-557.

Saopštenja sa međunarodnih skupova, štampana u izvodu:

1. M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, G. Ćirić-Marjanović
Synthesis and characterization of polyaniline / TiO₂ nanocomposite
2nd International Conference on Physics of Optical Materials and Devices ICOM 2009, August, 26-31, 2009, Herceg Novi, Montenegro, P2-28.
2. M. Radoičić, Z. Šaponjić, M. Mitrić, J. Nedeljković and G. Ćirić-Marjanović
Increased Conductivity in Polyaniline/TiO₂ Nanocomposites
Hybrid and Organic Photovoltaics 2010 Conference, Assisi, Italy.
3. Z. Šaponjić, M. Radoičić, G. Ćirić-Marjanović, M. Čomor
Photocatalytic activity of nanocomposite based on polyaniline and TiO₂ nanoparticles
Nanofair 2012 - 9th International Nanotechnology Symposium, Dresden, Germany

Biografija

Marija B. Radoičić je rođena 08.06.1982. godine u Kruševcu, Republika Srbija, gde je stekla osnovno i srednjoškolsko obrazovanje.

Godine 2001. upisala se na Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

Godine 2006. počinje izradu eksperimentalnog dela diplomskog rada na Tehnološko-metalurškom fakultetu pod rukovodstvom prof. dr Jasne Đonlagić. Diplomirala je januara 2007. godine odbranivši diplomski rad pod naslovom „Optimizacija uslova sinteze alifatskih poliestara modifikovanih poli(propilenoksidnim) segmentima“.

Godine 2007. zaposlila se u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku (030), na projektu „Sinteza i karakterizacija nanočestica i nanomaterijala“.

Godine 2007. upisala je Doktorske studije na Fakultetu za Fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Bavi se sintezom i karakterizacijom različitih oblika nanočestica titan (IV) oksida i njihovim uticajem na sintezu i svojstva provodnih polimera, pod rukovodstvom dr Zorana Šaponjića, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu i dr Gordane Ćirić-Marjanović, vanrednog profesora Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Марија Радоичић _____

број индекса _____ 309/07 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Наноконтрозити на бази полианилина и титан (IV)-оксида: синтеза,
карактеризација и примена у фотокатализи

- 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, 14.05.2013.

Марија Радоичић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Марија Радоичић _____

Број индекса _____ 309/07 _____

Студијски програм _____ Физичка хемија материјала _____

Наслов рада _____ Наноконтрополи на бази полианилина и титан (IV)-оксида:
_____ синтеза, карактеризација и примена у фотокатализи _____

Ментор _____ проф. др Гордана Ћирић-Маријановић и др Зоран Шапоњић _____

Потписани/а _____ Марија Радоичић _____

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, 14.05.2013. _____

Марија Радоичић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Наноконтрополи на бази полианилина и титан (IV)-оксида:

синтеза, карактеризација и примена у фотокатализи

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, 14.05.2013.

Марија Радоичић