

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
Master akademske studije, šk. 2022/2023.

PREDMET: Metode i metodologija
fizičkohemijskih istraživanja (MMFHI)

Metode i metodologija istraživanja u fizičkoj hemiji materijala

30. novembar 2023.

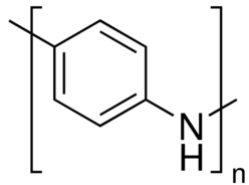
Prof. dr Gordana Ćirić-Marjanović
gordana@ffh.bg.ac.rs

Primeri procesa istraživanja, metoda i metodologija istraživanja u oblasti fizičke hemije materijala

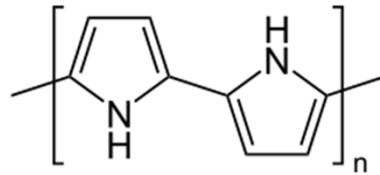
PRIMERI: polimeri, ugljeni materijali, nanostrukture

PRIMER 1. PROVODNI POLIMERI

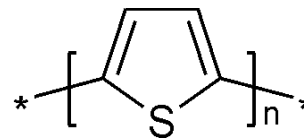
Među sintetičkim polimerima, **elektroprovodni polimeri** (provodni polimeri, konjugovani polimeri) čine posebno interesantnu grupu, a tipični primeri su:



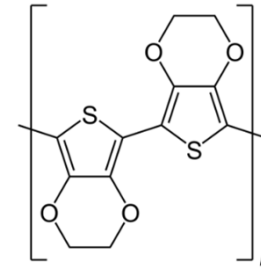
polianilin
(PANI)



polipirol
(PPy)



politiofen
(PT)



poli (3,4-etilendioksitiofen)
(PEDOT)

- Provodni polimeri mogu podešavanjem strukture (stanja oksidovanosti i protonovanosti), tzv. dopiranjem, da se dovedu u oblik koji provodi električnu struju (specifična provodljivost najčešće 1-100 S/sm). Osim elektroprovodljivosti, ovi polimeri pokazuju i niz drugih interesantnih svojstava - npr. elektrohromizam, paramagnetizam, redoks aktivnost i dr., koje omogućavaju njihovo korišćenje za različite primene.
- Svrstavaju se u grupu materijala nazvanih **sintetički metali**, zbog električne provodljivosti, a takođe spadaju u **inteligentne materijale**.

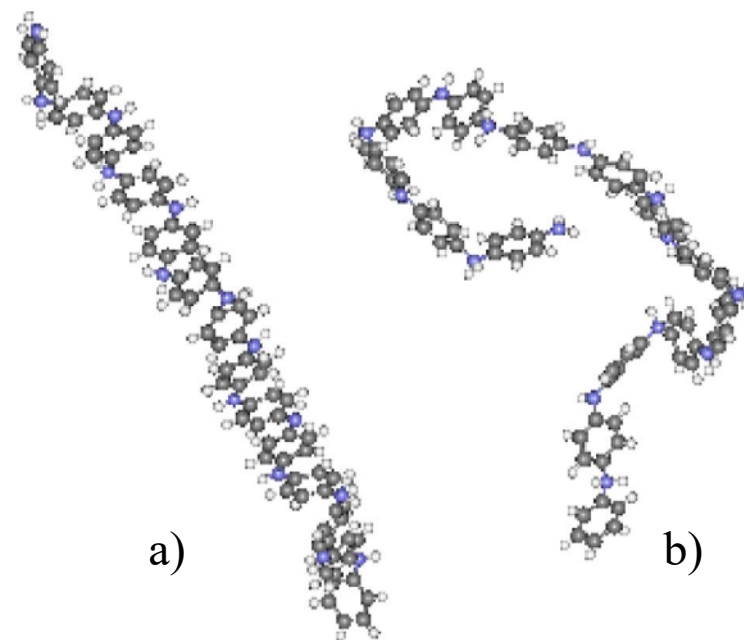
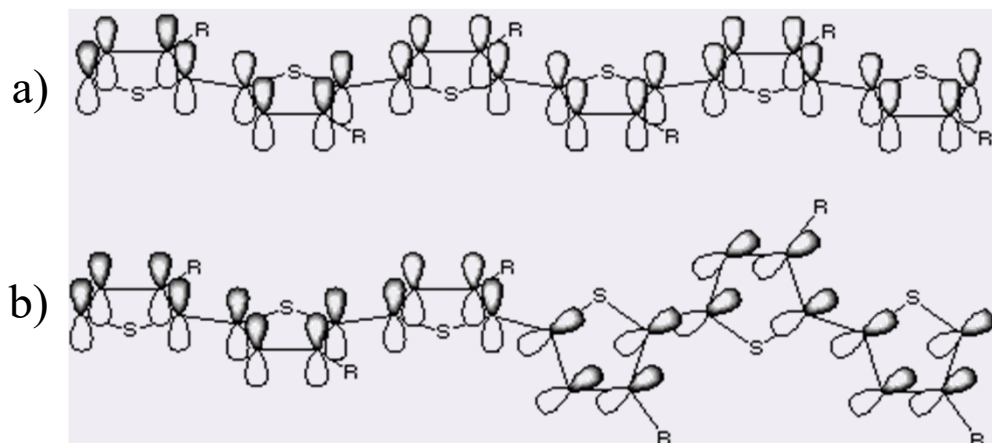
2000. godine Nobelovu nagradu iz hemije primili su Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid i Hideki Shirakawa za otkriće i razvoj provodnih polimera

- Provodni polimeri se svrstavaju u **inteligentne materijale** zato što imaju **složenu i dinamičku (promenljivu) strukturu**, čijim dizajniranjem se mogu podešavati i kontrolisati njihova svojstva (hemijska, električna, mehanička), odnosno podešavati njihov odgovor na različite stimuluse (npr. električni stimulus).
- Pod pojmom **inteligentni materijal** podrazumeva se materijal koji je sposoban da **prepozna spoljašnji stimulus, da obradi informaciju proisteklu iz stimulusa, i da odgovori na nju na odgovarajući način i u odgovarajućem vremenskom okviru**. Osnovno svojstvo koje razlikuje inteligentne od konvencionalnih materijala je njihova **dinamička, promenljiva struktura**.
- Na primer, pod dejstvom **električnog stimulusa** (npr. dovođenjem odgovarajućeg potencijala na elektrodu modifikovanu filmom provodnog polimera), provodni polimer **menja svoje stanje oksidovanosti** (npr. prelazi iz potpuno redukovanog u potpuno oksidovano stanje) i pri tome **menja električnu provodljivost** usled promena u strukturi (npr. od neprovodnog, 10^{-7} S/cm, do provodnog, npr. do ranga provodljivosti metala, 10^3 S/cm), što se može iskoristiti za elektronske komponente i senzore, takođe pri tom **menja zapreminu**, kao rezultat kretanja jona iz polimera i u polimer (za $\sim 10\%$), odnosno **menja svoje fizičke dimenzije**- ovo svojstvo se koristi za elektromehaničke aktuatorne (veštačke mišiće), i **menja boju** – ovo svojstvo se zove **elektrohromizam**, a elektrohromni materijali koriste se za izradu ekrana, pametnih prozora, itd. Oksidi prelaznih metala WO_3 , NiO , MoO_3 itd. su tipični komercijalno primenjeni elektrohromni materijali
 WO_3 bezbojan $+y\text{M}^++y\text{e}^-\rightleftharpoons\text{M}_y\text{WO}_3$ plav (M= H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+)

2000. godine Nobelovu nagradu iz Hemije dobili su Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa za otkriće i razvoj provodnih polimera

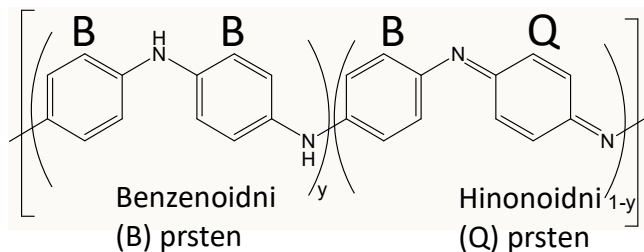
-Provodni polimeri su **specifični organski sistemi** sa **produženom π -elektronskom konjugacijom** koja predstavlja uslov za njihovu **elektronsku provodljivost**, kao i za pojavu niza specifičnih fizičko-hemijskih fenomena (električnih, magnetnih, optičkih). Konjugacija se ostvaruje **preklapanjem π orbitala** (primer politiofena sa preklapanjem π orbitala aromatičnih prstenova je na slici ispod) za koje je **potrebno da aromatični prstenovi budu koplanarni**.

-Koplanarnost prstenova u polimernom lancu kao i izdužena konformacija lanca su uslovi za dobru elektroprovodljivost konjugovanog polimera.



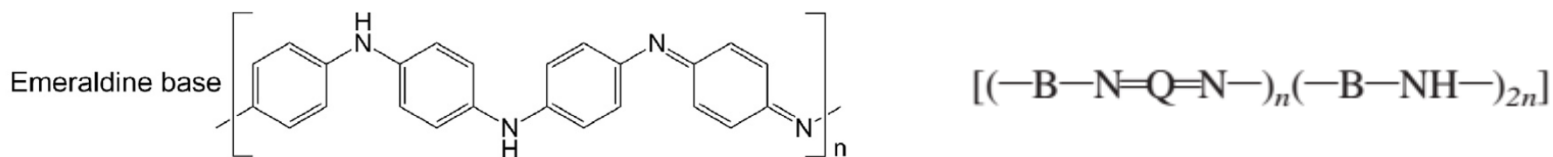
Konjugovane π orbitale kod supstituisanog **politiofena** (levo) i lanac **polianilina** (desno) [J. Molec. Str. 701 (2004) 13-18]; u oba slučaja pod **a)** aromatični prstenovi su **koplanarni**, konformacija polimernog lanca je **izdužena (*expanded coil*)**, što uslovljava **veću dužinu konjugacije i veću električnu provodljivost**, dok je konformacija lanca pod **b) uvijena (*twisted, nasumično klupko*)**, koja zbog značajnih torzionih uglova ima **smanjenu dužinu konjugacije i manju električnu provodljivost**.

Polianilin (PANI) je jedan od najproučavanijih provodnih polimera. PANI može da egzistira u velikom broju kiselinsko-baznih i redoks formi od kojih samo jedna, tzv. **emeraldin so (PANI-ES)**, pokazuje visoku električnu oprovodljivost.

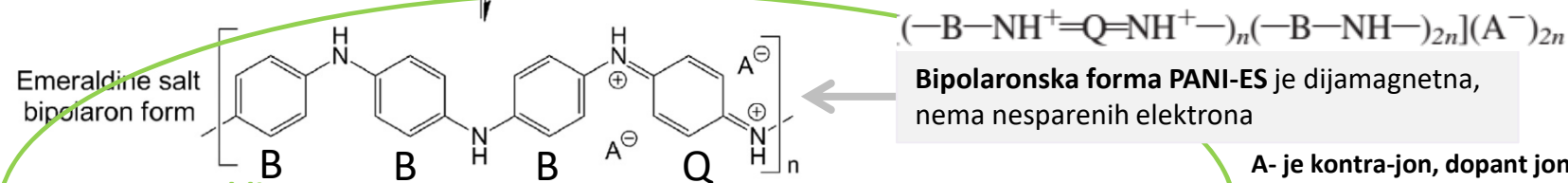


- y=0 potpuno oksidovano stanje – pernigranilin
- y=0,25 75% oksidovana forma – nigranilin
- y=0,5 50% oksidovana forma – emeraldin
- y=1 potpuno redukovano stanje – leukoemeraldin

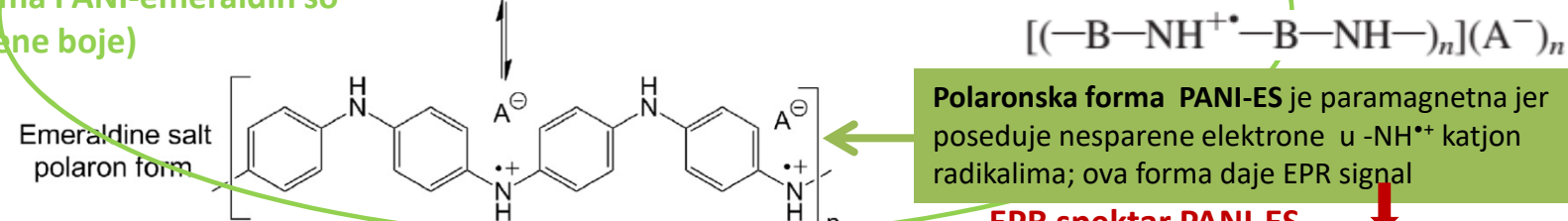
Opšta formula **baznih formi** PANI - sve ove forme su neprovodne



Base dedoping $-2n HA$ $+2n HA$ Protonic acid doping

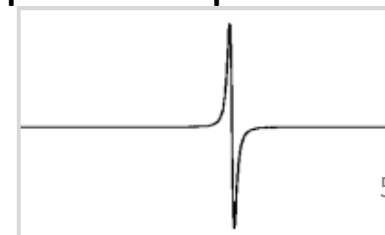
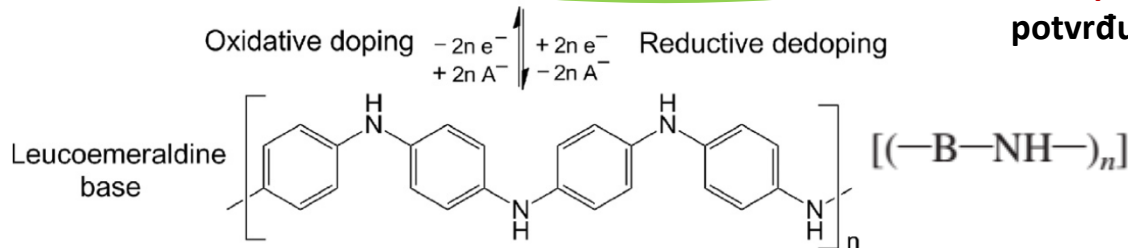


Provodna forma PANI-emeraldin so (zelene boje)



EPR spektar PANI-ES

potvrđuje prisustvo nesparenih elektrona



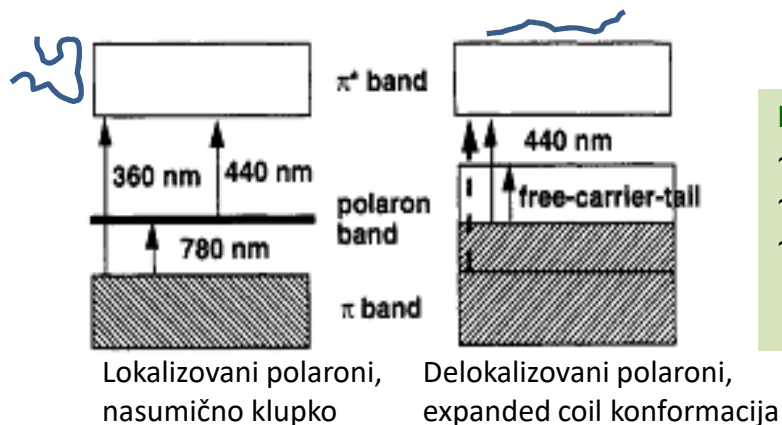
UV-Vis spektroskopija

Primer: provodni polimeri

Apsorpcijom svetlosti u provodnom polimeru dolazi do elektronskog prelaza iz valentne trake (VB) u provodnu traku (CB), što predstavlja $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz, kao i do prelaza koji uključuju nivoe (polaronske, bipolaronske) u okviru energetskog procepa (band gap). UV-Vis spektri su veoma osetljivi na **oksidaciono stanje, stanje protonovanosti i konformaciju** polimernih lanaca.

UV-Vis-NIR spektri PANI

Svaka od tipičnih redoks odnosno kiselinsko-baznih formi PANI ima svoj karakteristični **UV-Vis apsorpcioni spektar**. Tako je UV-Vis spektroskopijom moguće dobiti informacije o **molekularskoj strukturi polimera**, proceniti da li je dobijeni PANI **elektroprovodan ili ne** (korisno u slučajevima rastvora PANI, jer se može dobiti preliminarna informacija o provodljivosti bez izolovanja PANI u formi praha), takodje UV-Vis-NIR može dati informaciju o **konformaciji** polimernog lanca (nasumično ili izduženo klupko).



Emeraldin so – UV-Vis-NIR spektri tipa a) i b) na slici ispod

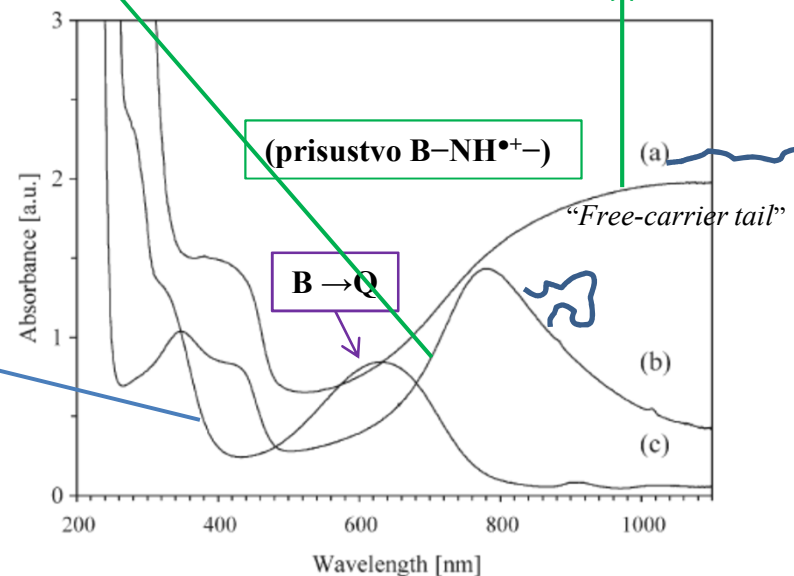
Nasumično klupko (spektar b):	Izduženo klupko (spektar a)
~330 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz	~330 nm $\pi \rightarrow \pi^*$
~440 nm polaron $\rightarrow \pi^*$ prelaz	~440 nm polaron $\rightarrow \pi^*$
~780–900 nm $\pi \rightarrow$ polaron prelaz	„free-carrier tail“ u NIR oblasti 1000-2500 nm, $\pi \rightarrow$ polaron delokalizacija polarona \rightarrow velika provodljivost

Emeraldin baza - spektar tipa (c) na slici

~320 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz
~620 nm intramolekulski transfer elektrona iz HOMO orbitale B prstena na LUMO orbitalu susednog Q prstena (**B \rightarrow Q**, ekscitonski prelaz)

Pernigranilin baza
~320 nm $\pi \rightarrow \pi^*$
~530 nm ^aPeierls gap

^aDistorzija periodičnosti rešetke 1-D kristala (promene u dužini veze, promene torzionih uglova)

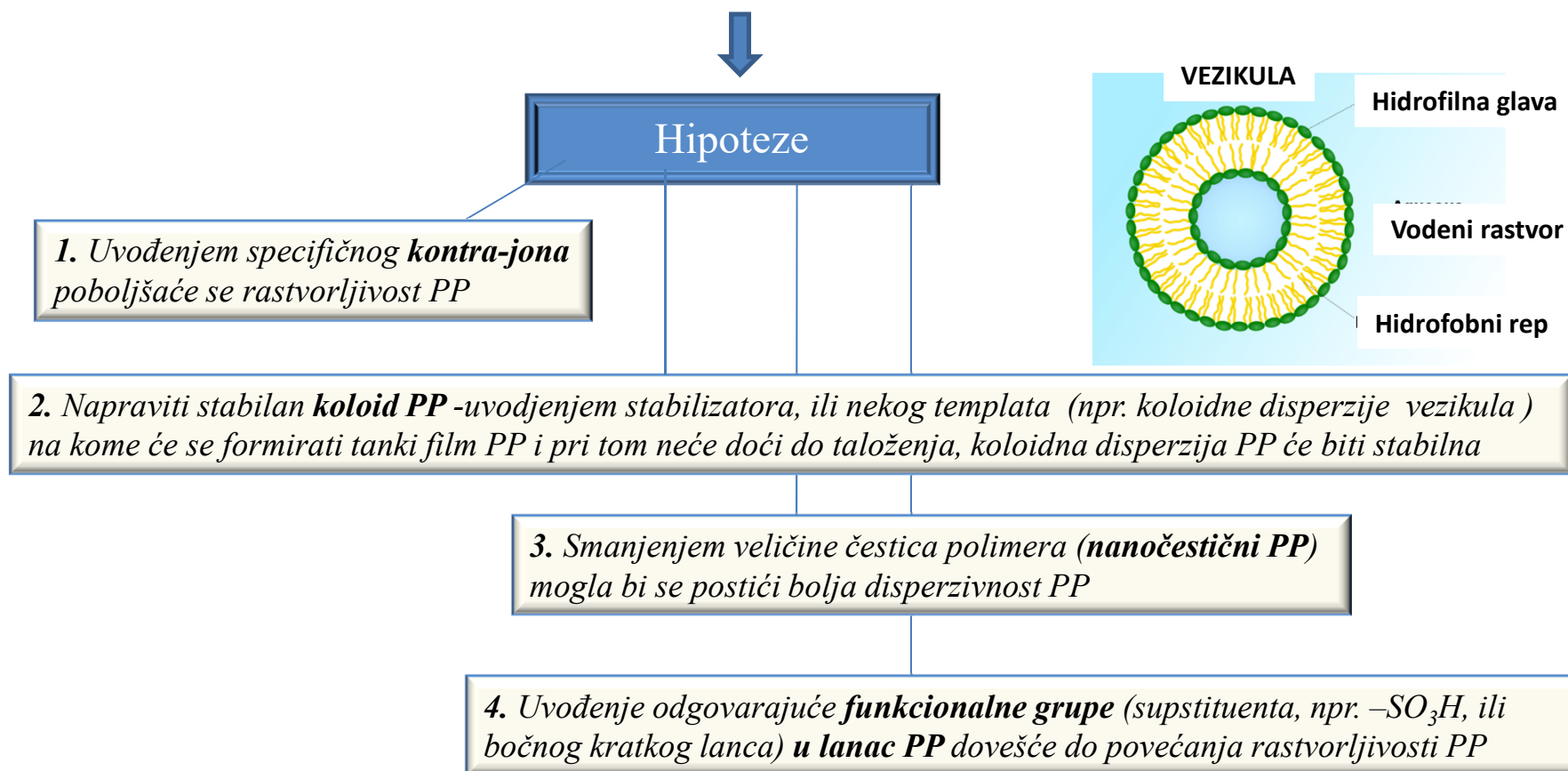


Definisanje/izbor naučnog problema kome se posvećujemo

(na osnovu prethodnog pregleda literature, uvida u postojeća znanja u oblasti, procene značaja i aktuelnosti tematike)

Jedan od problema kod provodnih polimera (PP) je njihova generalno **slaba rastvorljivost, posebno provodne forme, u uobičajenim rastvaračima**- to ograničava mogućnost procesiranja i primene PP

Kako prevazići taj nedostatak, a pri tome zadržati dobru električnu provodljivost ?



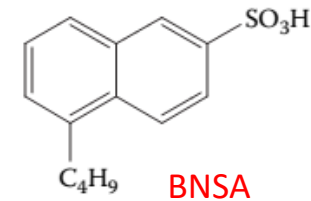
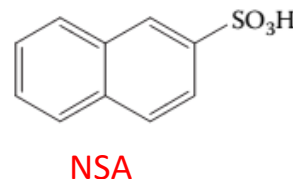
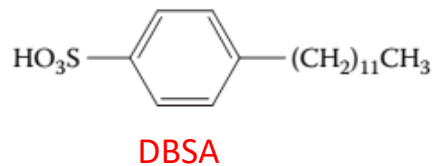
1. Hipoteza: *Uvođenjem specifičnih kontra-jona, dopant-anjona A⁻ (npr. surfaktantskih karakteristika), koji se vezuju za polikatjonske polimerne lance (backbone) da bi se održala elektroneutralnost sistema, poboljšaće se rastvorljivost provodnog polimera*



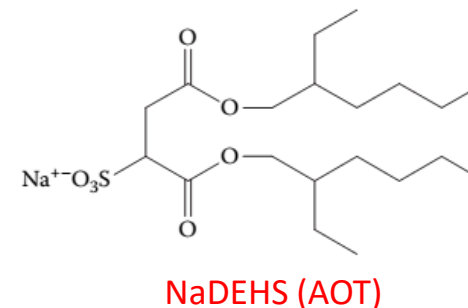
Hipoteza je potvrđena na većem broju primera:

-**dodecilbenzensulfonat** kao dopant anjon iz dodecilbenzensulfonske kiseline (DBSA), sa surfaktantskim karakteristikama, dovodi do dobre rastvorljivosti polipirola (PPy) u nekim organskim rastvaračima (*m*-krezolu, hloroformu, dihlorometanu); film PPy izliven iz rastvora hloroforma pokazuje provodljivost 5 S/cm; pretpostavlja se da *je povećanje rastvorljivosti izazvano dugolančanom dodecil grupom (C₁₂H₂₅) iz DBSA koja smanjuje međusobne privlačne interakcije PPy lanaca i, sa druge strane, pomaže solvataciju PPy lanaca organskim rastvaračima* (Synth. Met. 74 (1995) 103).

-dobra rastvorljivost PPy u *m*-krezolu, CHCl₃, DMSO i NMP je postignuta i sa drugim kontra-jonima, anjonima sulfonskih kiselina (**β-naftalensulfonske kiseline (NSA)**, **5-butilnaftalensulfonske kiseline (BNSA)** itd.) sa surfaktantskim svojstvima.



-prvi put je postignuta dobra rastvorljivost PPy **u alkoholu** korišćenjem **Na soli di (2-etilheksil) sulfosukcinata (NaDEHS, AOT)** kao dopanta; AOT sadrži *nepolarne alkil lance* i *polarne kiseonične centre koji najverovatnije formiraju vodonične veze sa molekulima alkohola* olakšavajući rastvaranje PPy (Synth. Met. 119 (2001) 107).



2. Hipoteza: Napraviti stabilan koloid PP - uvodjenjem stabilizatora ili templata na kome će se formirati tanak film PP, tako da neće dolaziti do taloženja i dobiće se stabilna koloidna disperzija PP

Hipoteza je potvrđena na većem broju primera:

Oksidacija monomera pirola (Py) sa FeCl_3 kao oksidacionog sredstva u prisustvu vodorastvornih **sternih stabilizatora**:

- metilceluloze
- polivinilalkohola (PVA)
- poli(etilenoksida) (PEO)
- poli(vinilpiridina) (PVP)
- katjonskih i anjonskih polielektrolita

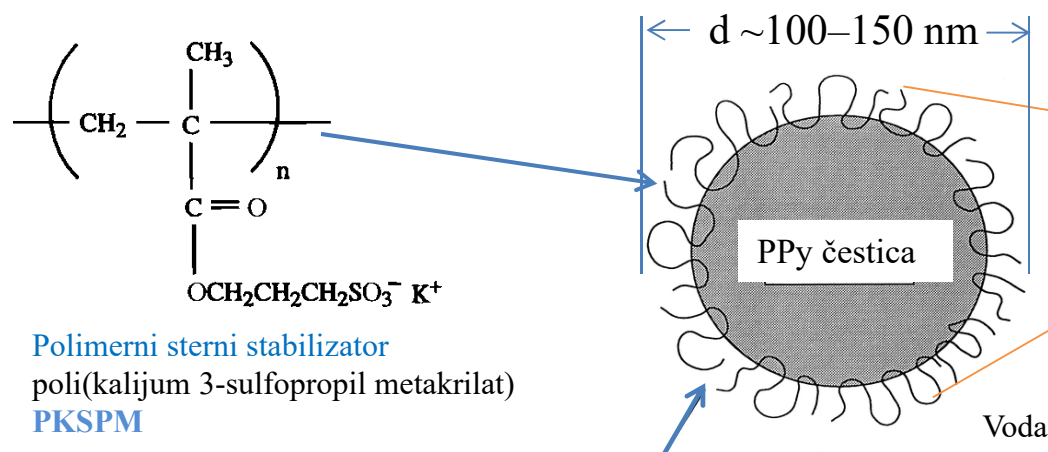
vodila je dobijanju **stabilnih koloida polipirola (PPy)**.

J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 288.

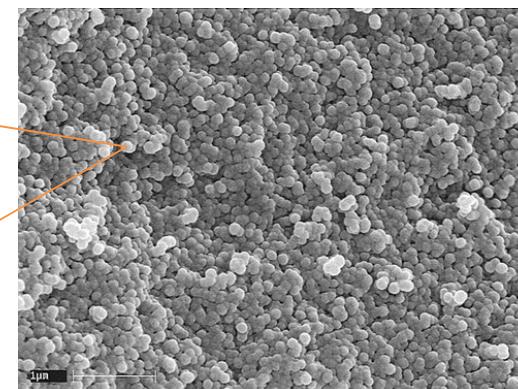
→ *Langmuir* 1996, 12: 1784.

-Pokazano je da veličina koloidnih čestica PPy zavisi od **molarne mase i prirode stabilizatora, koncentracije i tipa oksidacionog sredstva**.

-Zbog izolatorske prirode stabilizatora električna provodljivost ovako dobijenog PPy iz koloida je manja u odnosu na standardno sintetisan, istaloženi PPy.



Adsorbovani spoljni sloj **polimernog sternog stabilizatora** (npr. PKSPM) **sprečava slepljivanje -aglomeraciju čestica PPy u veće čestice i njihovo taloženje**

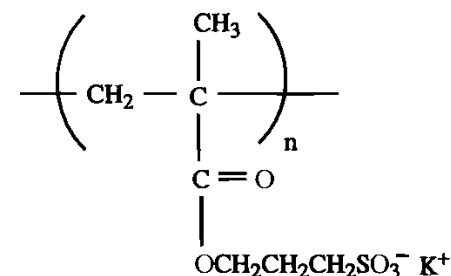
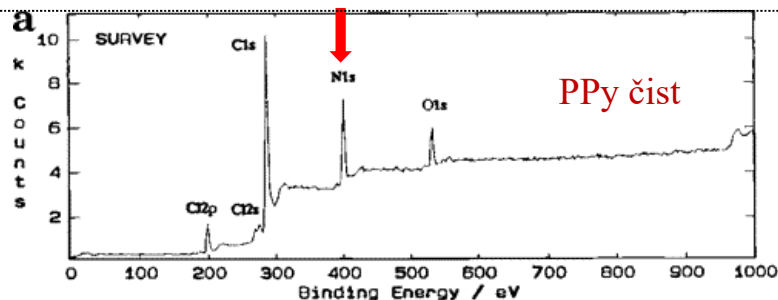


Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)
PKSPM-om stabilisanih čestica PPy
(Slika preuzeta/adaptirana sa dozvolom iz *Langmuir* 12 (1996) 1784, Copyright 1996, ACS).

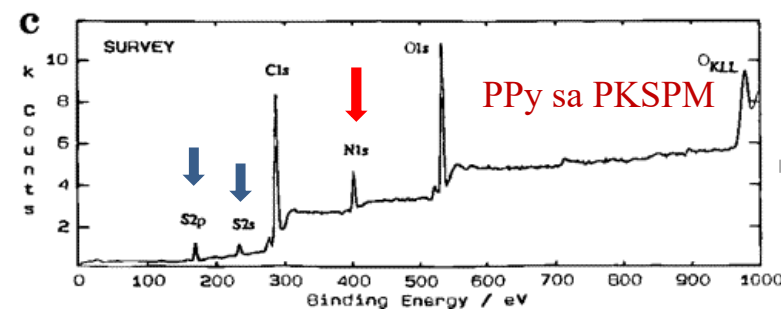
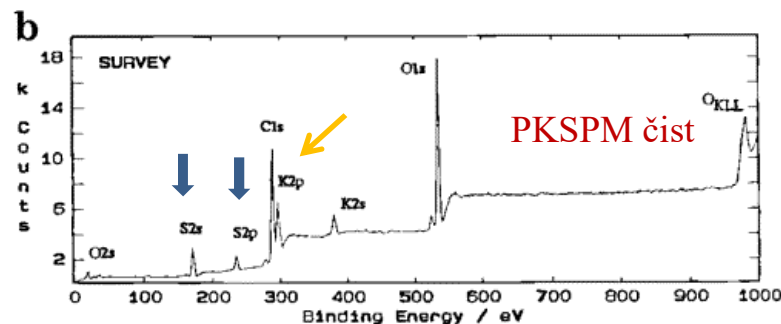
SEM omogućava određivanje **oblika čestica, dimenzija čestica** (ovde $d \sim 100-150 \text{ nm}$) i **raspodele veličine čestica**.

- Površinski sastav sterno-stabilisane koloidne čestice PPy određen je **rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)** [Langmuir 12 (1996) 1784]. Atomi **S** iz polielektrolita-stabilizatora **poli(kalijum 3-sulfopropil metakrilata), PKSPM**, i atomi **N** iz **PPy** su korišćeni kao **element-markeri** svake komponente, PKSPM i PPy.
- Atomski odnos S/N na površini** koloidne čestice određen pomoću XPS bio je **znatno veći od odgovarajućeg 'makroskopskog' S/N** atomskog odnosa izračunatog na osnovu **klasične elementarne mikroanalize** ('bulk' elementarni sastav). To je bio **dokaz da se na površini čestice provodnog polimera PPy nalazi sloj polimernog stabilizatora PKSPM**.
- XPS je jedna od najpoznatijih metoda za **karakterizaciju površine materijala, kojom se analizira sastav površine materijala** (polimera, ugljeničnih, kompozitnih i drugih materijala).

XPS



stabilizator PKSPM

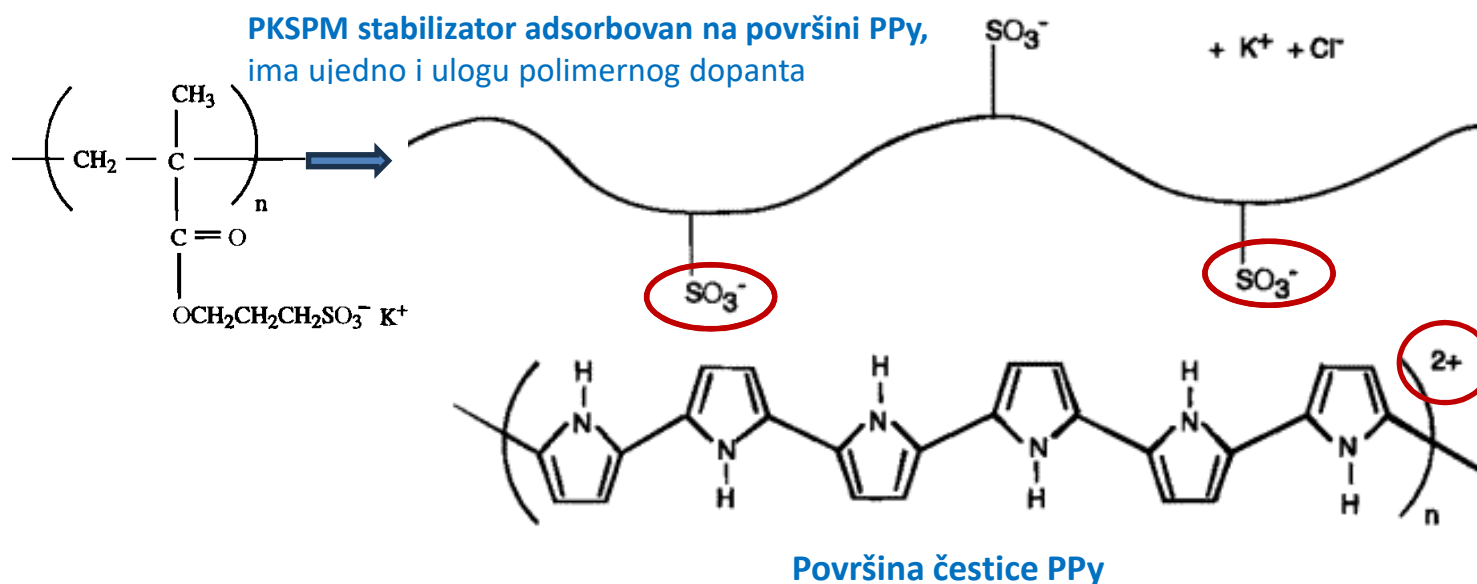


⇒ S/N na površini čestica
(na osnovu intenziteta XPS pikova S i N)

XPS spektri za (a) PPy bulk-praškasti uzorak, (b) PKSPM stabilizator, i (c) PKSPM-stabilisan PPy. Primetiti da u spektru a) nema pika sumpora, a u spektru b) nema pika azota [Slika preuzeta/adaptirana sa dozvolom iz Langmuir 12 (1996)1784, Copyright 1996, American Chemical Society].¹⁰

(Sub)hipoteza: Sulfonatne grupe SO_3^- iz PKSPM stabilizatora imaju ulogu dopant anjona za polikatjonske lance PPy.

Ako je to tako, onda se može očekivati značajno smanjenje površinske koncentracije kalijumovih jona. Analizom K 2p core-line XPS spektara ova hipoteza je potvrđena. **Kalijumov 2p pik, koji se javlja na 292.9 eV u spektru stabilizatora PKSPM (prethodni slajd, žuta strelica kod XPS spektra PKSPM), potpuno je nestao u odgovarajućem spektru koloida PPy stabilisanog sa PKSPM.** Zaključeno je da XPS podaci daju jaku indicaciju da **PKSPM stabilizator deluje kao polimerni dopant (polianjon) na površini PPy čestica** (koje su polikatjonske), uz istovremeno istiskivanje (izbacivanje) K^+ i Cl^- jona (Cl^- su konkurentski anjoni PKSPM anjonima, i poreklom su iz HCl u kojoj je bio sintetisan PPy). Tako je zaključeno da postoji direktna **elektrostatička interakcija (Kulonova) između stabilizatora PKSPM (kao polianjona) i površine polikatjonske čestice PPy** (slika ispod).



Shematska ilustracija površinske interakcije između PKSPM stabilizatora i čestica polipirola (PPy).

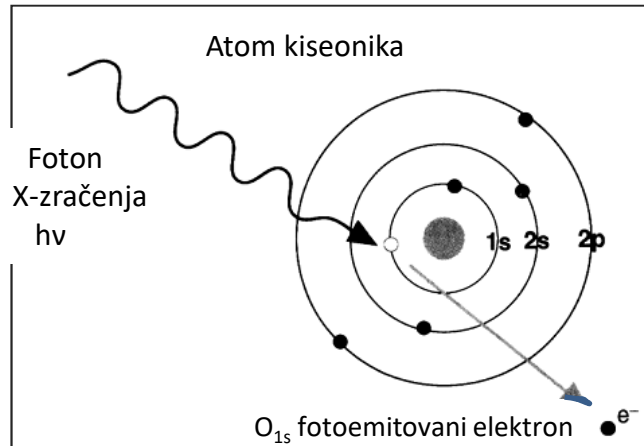
Polielektrolitski stabilizator deluje kao *polimerni dopant anjon* za polikatjonski lanac PPy, zbog čega dolazi do istiskivanja (expulsion) K^+ jona i Cl^- kontra-jona [Slika preuzeta/adaptirana sa dozvolom iz Langmuir 12 (1996)1784, Copyright 1996, American Chemical Society].

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

(drugi naziv je ESCA-Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

- Osnov metode:

Fotoelektrični efekat (A. Einstein, Nobelova nagrada 1921.), Fotoemisija kao analitičko sredstvo (Kai Siegbahn, Nobelova nagrada 1981.)



XPS tehnika je zasnovana na izbacivanju elektrona iz unutrašnjih ljuski (koje su blizu jezgra) pod dejstvom monohromatskog X zračenja. Izbačeni (emitovani) elektroni su **fotoelektroni**, a ovaj proces izbacivanja elektrona je **fotoemisija**. **Fotoelektroni se detektuju, meri se njihova kinetička energija i određuje se energija veze elektrona u atomu elementa ispitivanog materijala - to je osnov XPS metode.**

Kinetička energija izbačenog fotoelektrona Energija upadnih fotona (X zračenja)

↓ ↓

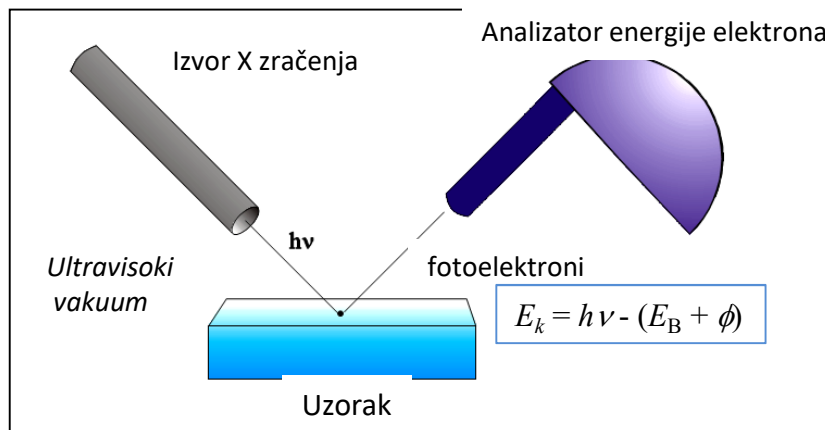
Energija vezivanja elektrona

↓

$$E_k = h\nu - (E_B + \phi)$$

Izlazni rad elektrona

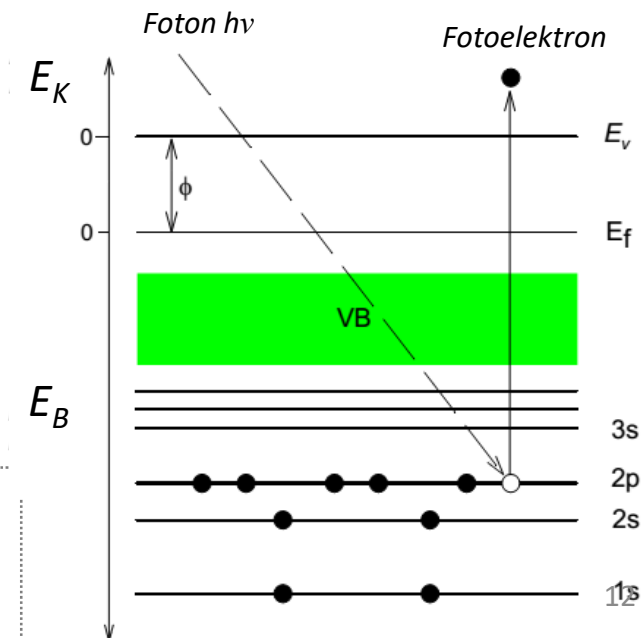
E_k emitovanog elektrona zavisi od E_B tj. od toga kojoj ljusci je elektron pripadao



XPS spektar: intenzitet (broj detektovanih) fotoelektrona prema E_B ili E_K

XPS je metoda površinske hemijske analize koja omogućava:

- Identifikaciju elemenata i određivanje hemijskog stanja elemenata na površini
- Relativni sastav elemenata u površinskom sloju materijala (debljine 0,5-10 nm) jer se fotoelektroni emituju sa površinskih slojeva do dubine ~10 nm



Energije veze E_B unutrašnjih (core level) elektrona u elektron voltima (eV) izmerene metodom XPS

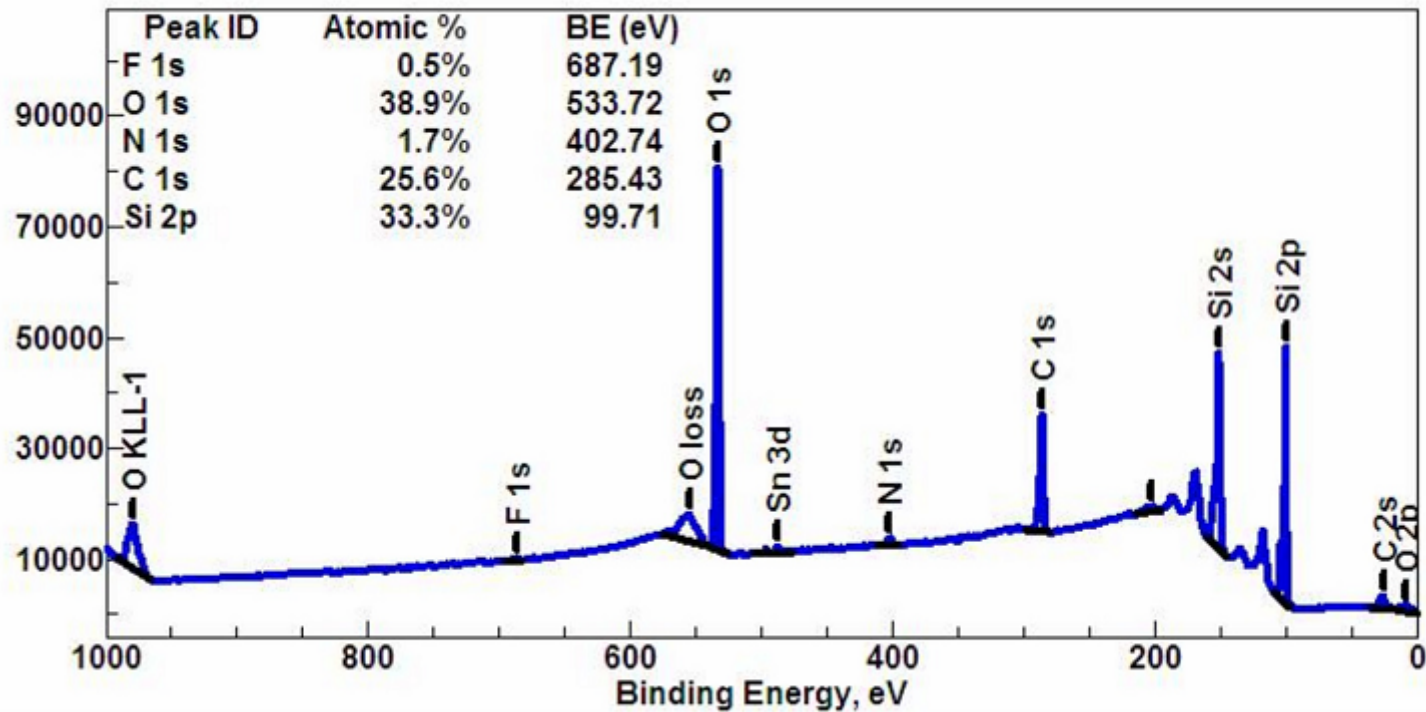
Element	1s	2s	2p	3s	3p	4s
B	188					
C	284					
N	399					
O	532	24				
F	686	31				
Si		149	100			
S		229	165			
Cl		270	202			
Ge		1249	1217	181	129	
Br				232	168	27

- Energija veze elektrona E_B je energija koju je potrebno utrošiti da bi se elektron **izbacio iz date ljuske**.
- E_B je karakteristična za **tip atoma** u kome je elektron bio vezan (specifična za dati elektron u datom elementu).
- **Merenje E_B omogućava kvalitativnu elementalnu analizu pomoću XPS (položaj pika)**
- **Broj fotoelektrona emitovanih sa određenog elektronskog nivoa je intenzitet** fotoemisije, čije merenje omogućava **kvantitativnu elementalnu analizu metodom XPS (intenzitet pika)**.
- E_B je osetljiva na hemijsko okruženje datog elektrona (fino pomeranje E_B), tako da to omogućava **identifikaciju različitih funkcionalnih grupa koje sadrže dati element, odnosno određivanje hemijskog stanja pojedinog elementa** (npr. za azot u okviru hinonoidne imino grupe =N– ili za azot u –NH– grupi vezanoj za benzenovo jezgro E_B će imati različite E_B vrednosti). Da bi se odredio **sadržaj pojedinih funkcionalnih grupa** datog elementa radi se **dekonvolucija** glavnog pika elementa (npr. pika N 1s elektrona)

Tipičan XPS spektar

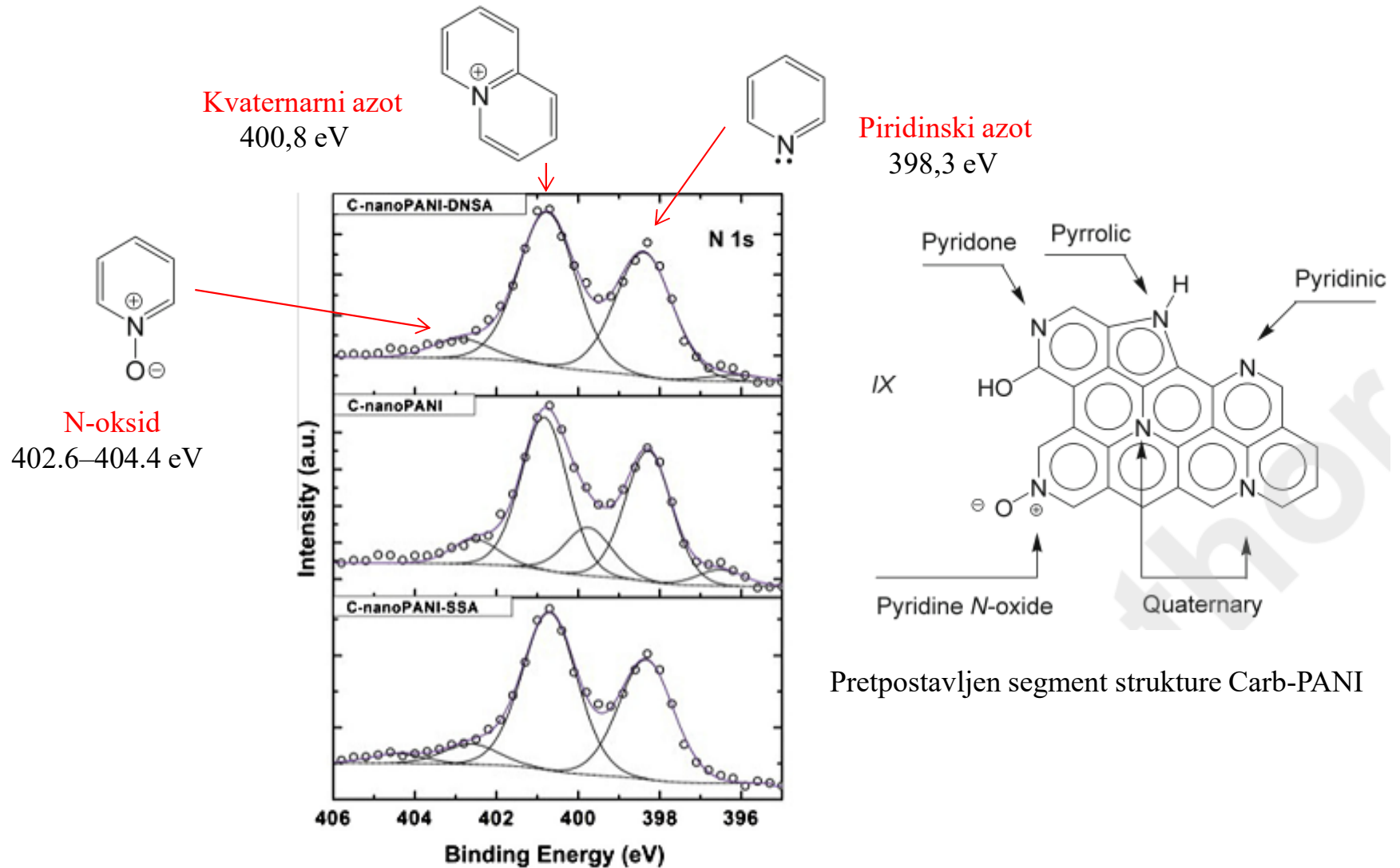
Intenzitet (broj detektovanih elektrona) u zavisnosti od E_B detektovanih elektrona

Intenzitet/
Counts



XPS detektuje sve elemente sa rednim brojem Z većim ili jednakim 3 (ne mogu se detektovati samo H i He).

Dekonvolucija XPS pika N1s za nekoliko karbonizovanih PANI (Carb-PANI)



Hemijska stanja N atoma, sa EB vrednostima **398.3, 400.8 eV**, i u opsegu **402.6–404.4 eV**, odgovaraju **piridinskom azotu (N-6)**, **kvaternarnom azotu (N-Q)**, i različitim **N-oksidnim vrstama (N⁺-O)**, respektivno.

3. Hipoteza: Smanjenjem veličine čestica polimera (sinteza **nanočestičnog PP**) postići će se bolja disperzivnost PP

Nanočestica je čestica koja ima bar jednu dimenziju manju od 100 nm.

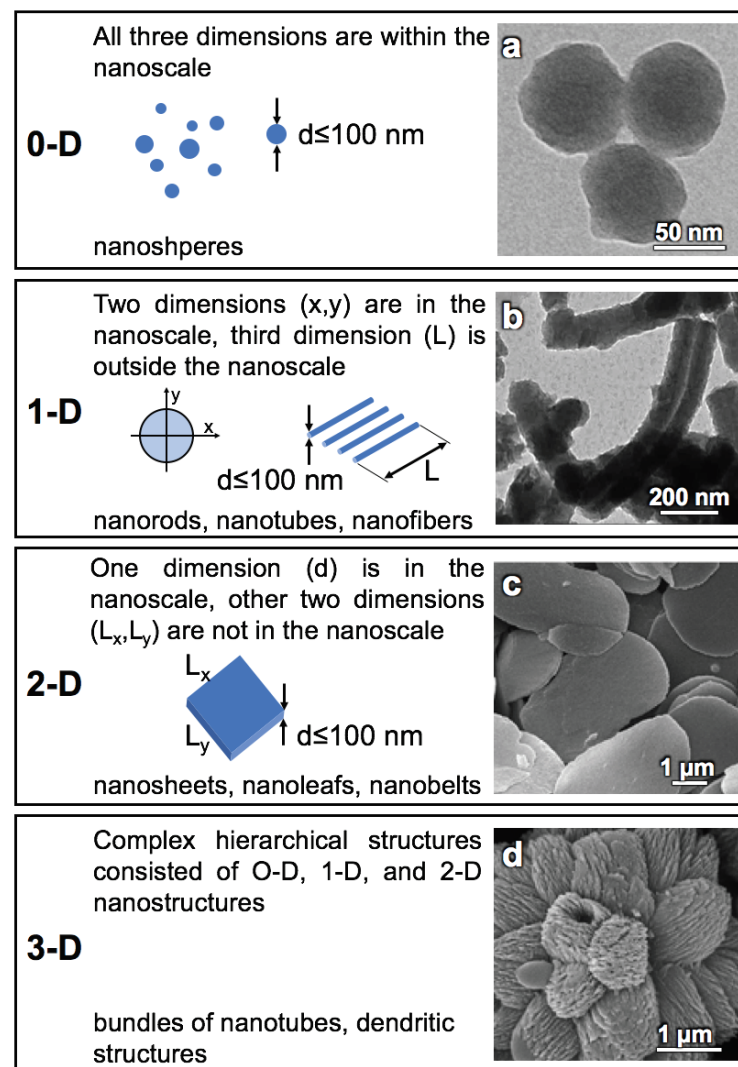
Podela nanočestica (nanostruktura):

0-D-nanostruktura: pune nanosfere

1-D nanostruktura: nanotube (nanotubes), nanoštapići (nanorods), nanovlakna (nanofibers), nanoigle, ...

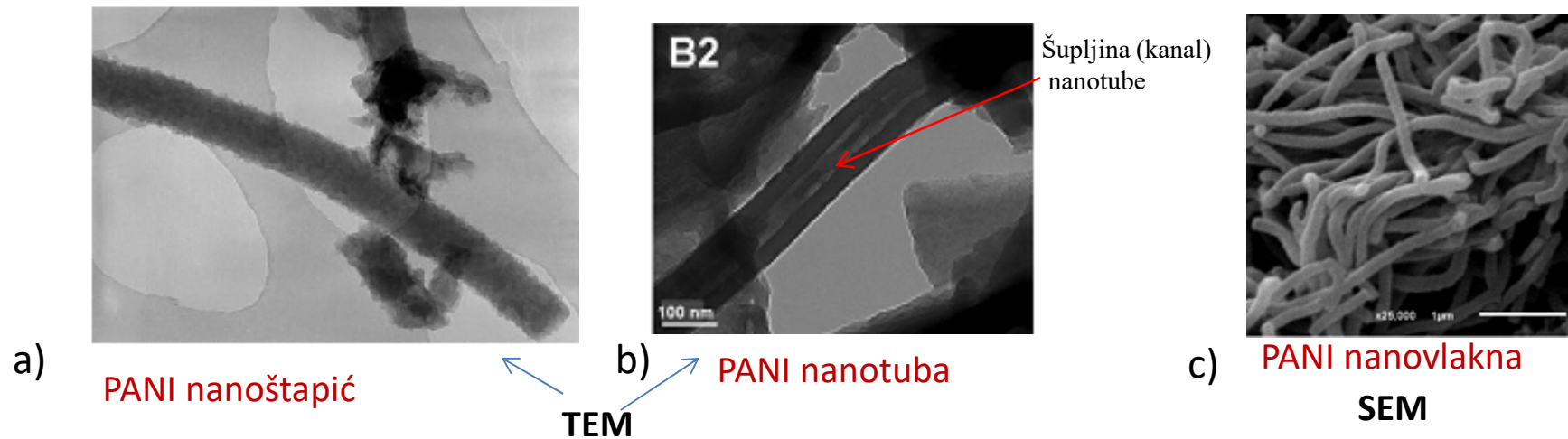
2-D nanostruktura: nanolistovi (nanosheets), nanotrake (nanobelts)

3-D nanostruktura: šuplje nanosfere, dendritske strukture, poliedarske nanočestice, oblika cveta, zvezde itd.



1-D nanostrukture - Nanoštapići, nanovlakna i nanotube su najčešće cilindrične nanočestice čiji je prečnik <100 nm. Nanotube imaju unutrašnju šupljinu (cev) koju nanoštapići i nanovlakna nemaju. Nanoštapić je kraći i prav, dok je nanovlakno generalno zakrivljenije i duže, može imati dužinu i nekoliko mikrometara.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM): za određivanje **oblika i veličine** čestica; ima prednost u odnosu na SEM jer se **može detektovati šupljina u čestici** (npr. svetliji kanal na slici b) je šupljina, kanal unutar nanotube).



Postoji veliki broj **metoda i postupaka za dobijanje nanočestica** provodnih polimera:

- metode sa templatom
- metode bez templata

Templat je supstancija pogodne strukture, teksturalnih (oblik i veličina pora..) i drugih svojstava, čijim se dodatkom sistemu diktira/usmerava rast (nano)čestica (npr. polimera) i podešava njihov oblik i veličina, a moguće i struktura.

Metode za dobijanje PANI nanovlakana

1. Fizičke metode: electrospinning, ultrazvučni tretman

2. Hemijska oksidativna polimerizacija anilina

2.1. metode sa templatom

2.1.1. tvrdi templati: nanoporozni tvrdi templati, nanostrukturno seme kao templat (seeding metod)

2.1.2. meki templati: oligomerni (npr. dimeri i oligomeri anilina), polimerni, surfaktanti (natrijum dodecilsulfat), amfifilne kiseline (azobenzensulfonska kis.)

2.2. metode bez templata

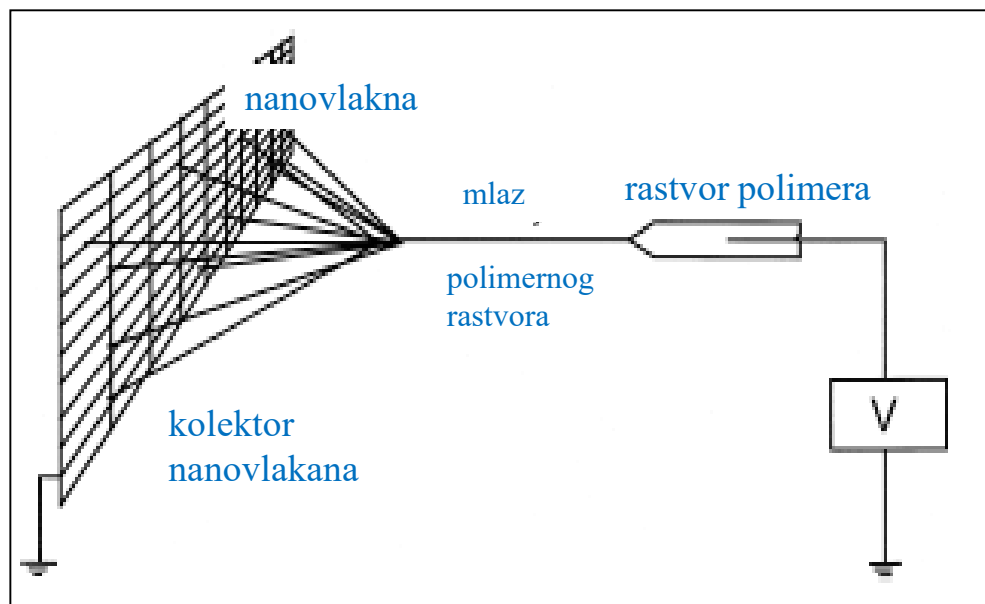
2.2.1. metod bez mućkanja- bez mešanja (not shaken-not-stirred); mešanje vodi agregaciji PANI čestica; sporio ukapavanje rastvora oksidacionog sredstva u rastvor anilina

2.2.2. polimerizacija na granici vodene i organske faze (aqueous/organic interfacial polymerization)

2.2.3. brzo mešanje; brza potrošnja reaktanata (anilina i APSA) u toku primarnog rasta nanovlakana, sav oksidant potrošen je u toku stvaranja nanovlakana, čime je sprečen sekundarni rast PANI.

3. Elektrohemijska oksidativna polimerizacija anilina (ciklovoltometrijski: anilin, HCl, templat-elektroda od anodnog aluminijum oksida, AAO)

1. Electrospinning: elektrostatički metod koji koristi **električno polje visokog napona** da bi se formirala čvrsta polimerna vlakna iz polimernog fluida (npr. rastvora PANI ili rastopa blende PANI i nekog drugog topljivog polimera, npr. poli(etilenoksida)], koji se dostavlja preko kapilare prečnika ~ 1 mm. Pozitivni potencijal primenjuje se na rastvor ili blendu polimera preko metalne elektrode koja je uronjena u pipetu sa rastvorom. Nanovlakna se mogu dobiti direktno na željenom supstratu (npr. bakarna ploča koja služi kao katoda-kolektor). Kada se dostigne kritična vrednost napona, pozitivno naelektrisanje polimera u kapi prevazilazi površinski napon i nastaje mlaz polimernog rastvora koji putuje veoma kratko ka katodi pri čemu rastvarač isparava. Potencijalna razlika ~25 kV, razmak između katode i anode 5-30 cm.



Shematski prikaz elektrospinning metode za dobijanje nanovlakana polimera.

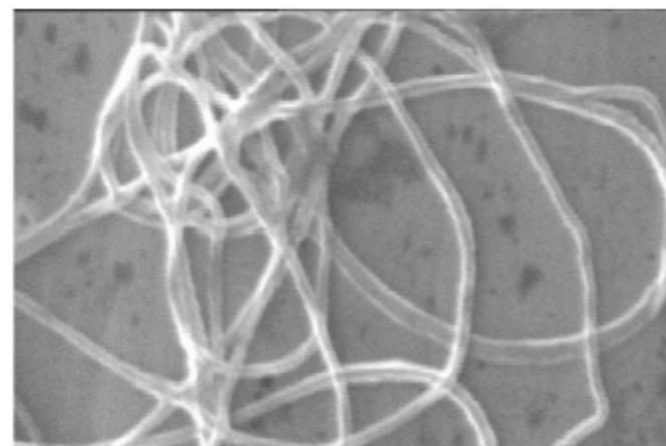


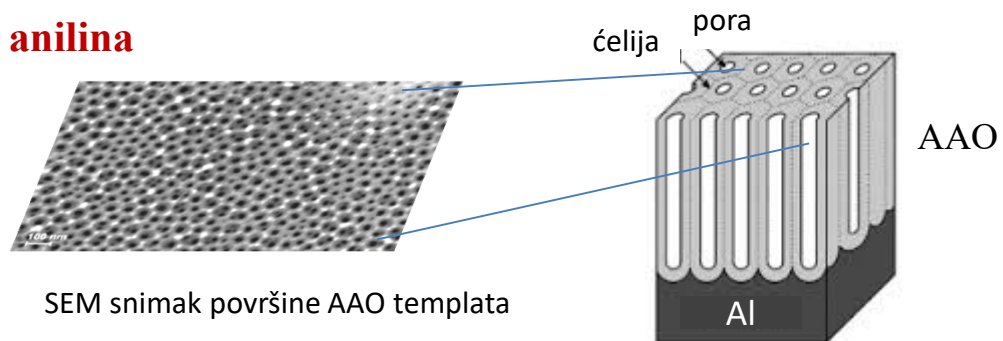
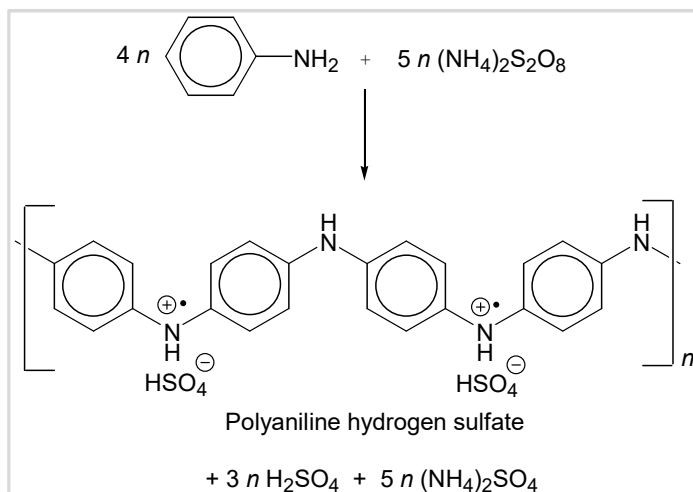
Figure 3. 100% polyaniline fiber with an average diameter of 139 nm.

Norris et al. Synth. Met. 114 (2000) 109.

MacDiarmid et al. Synth. Met. 119 (2001) 27

2. Hemijska oksidativna polimerizacija anilina

2.1. metode sa templatom



2.1.1. Tvrđi templati:

Nanoporozni tvrđi templati:

- heksagonalni kanali širine 3 nm **alumosilikata MCM-41** (primer postupka: najpre adsorpcija pare anilina na dehidratisanom MCM-41, a zatim reakcija sa oksidacionim sredstvom, peroksidisulfatom, koji oksiduje monomer anilin do PANI)
- **anodni aluminijum oksid (AAO)**
- **polikarbonatne membrane**

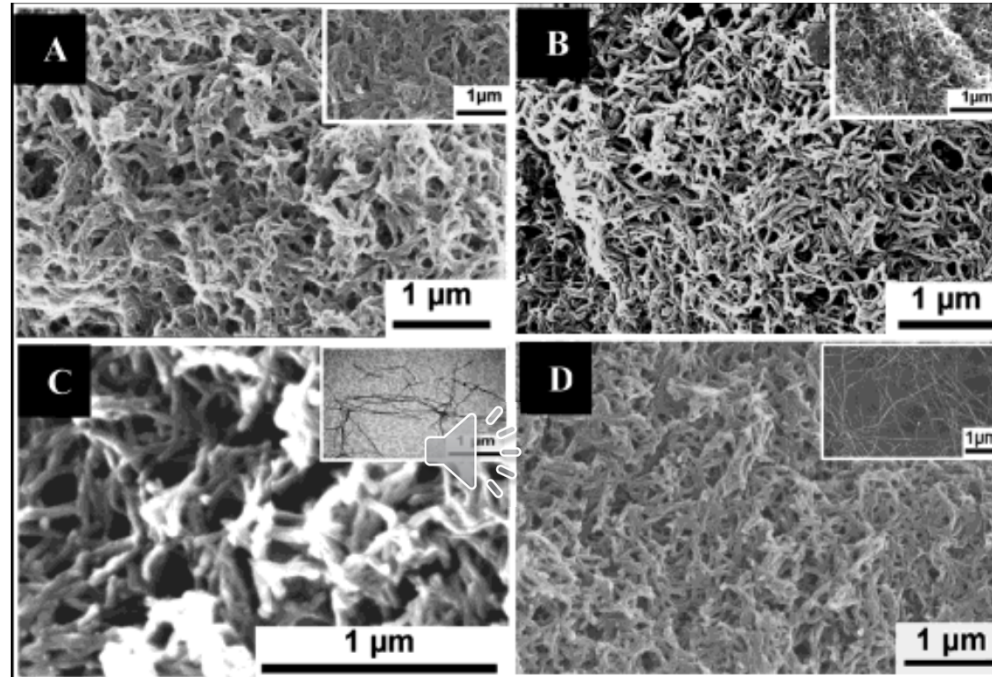
Nedostatak metoda sa tvrdim templatom: relativno zahtevni post-sintetički procesi uklanjanja templata (npr. jakim kiselinom), u toku kojih može doći do destrukcije nanostrukture i/ili formiranja nepoželjnih agregata nakon uklanjanja templata.

Nanostrukturno seme:

-dodaje se vrlo mala količina (**1 %**) **nanovlakana** (organskih, neorganskih) **ili ugljeničnih nanotuba** (SWNT) u reakcionu smešu pri uobičajenoj hem. oksidativnoj polimerizaciji anilina, koja služe kao seme- klica za rast nanovlakana provodnog polimera.

Nanostrukturno seme kao templat kod dobijanja PANI nanovlakana
(*nanostructured seed* template method)

PANI nanovlakna



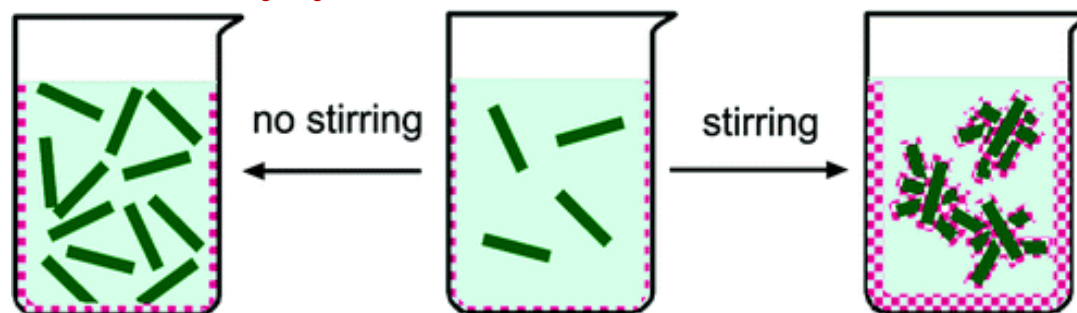
SEM slike nanovlakana PANI-emeraldin (HCl) sintetisanih metodom nanostrukturnog semena koristeći sledeće tipove semena: (A) 1.5 mg PANI emeraldin-HCl nanovlakana (SEM inset), (B) 1.6 mg HiPco SWNT (SEMinset), (C) 1.0 mg heksapeptida AcPHF6 (TEM inset), i (D) 4 mg V_2O_5 nanovlakana (SEM image inset). Zhang, X.; Goux, W. J.; Manohar, S. K. J Am Chem Soc 2004, 126, 4502.

Pretpostavljeno je da se **polimerizacija najpre dešava na površini nanofibrilarnog templata** čija se morfologija preslikava pri rastu polimernih PANI lanaca.

2.2. metode bez templata

Metoda bez mućkanja i mešanja ('Not shaken-not-stirred')

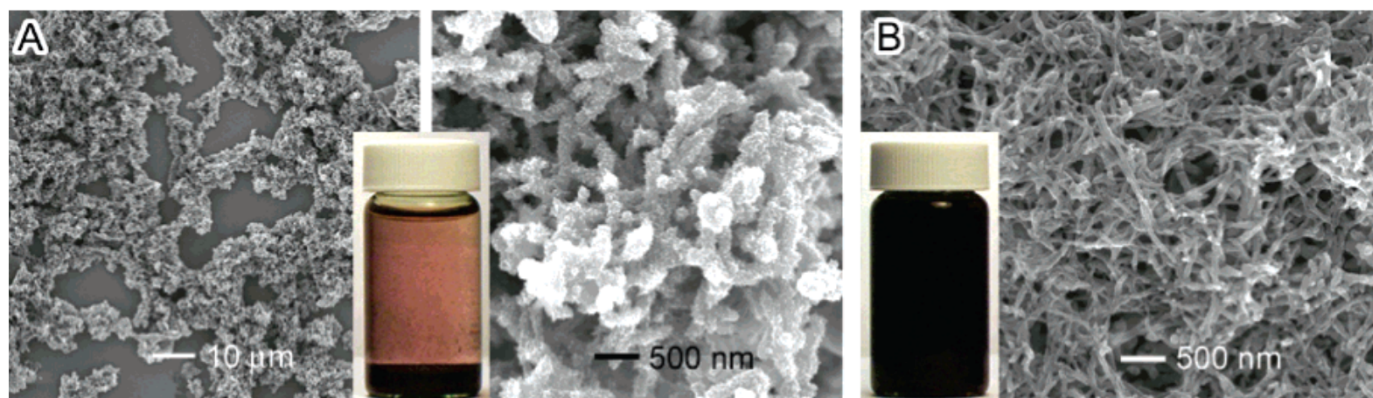
dobijanja PANI nanovlakana



Shematska ilustracija formiranja i agregacije PANI čestica. Zeleno-PANI nanovlakna, ljubičasto- PANi čestice nastale heterogenom nukleacijom [Li, D.; Kaner, R. B. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 968].

Smatra se da se tanka nanovlakna PANI prirodno formiraju u toku reakcije hemijske oksidativne polimerizacije anilina u vodenom rastvoru (jako kiselom), čim počne polimerizacija. Pošto su nanovlakna u kontaktu sa anilinom i APS, podložna su sekundarnom rastu. Hipoteza je bila da ako se sekundarni rast (aglomeracija) spreči na neki način, prinos PANI nanovlakana u krajnjem produktu biće značajno veći.

Prilikom mešanja, javlja se **heterogena nukleacija** na površinama čestica uključujući tačke kontakta čestica. Nukleusi u tačkama sudara imaju funkciju lepka na nanoskali koji povezuje čestice zajedno, što prouzrokuje **agregaciju** čestica. Dalji rast nukleusa i formiranje novih heteronukleusa na njihovim površinama pojačava agregaciju. Suprotno, **u odsustvu mešanja, heterogena nukleacija je sprečena i nanovlakna se kontinualno proizvode i dobro su dispergovana.**

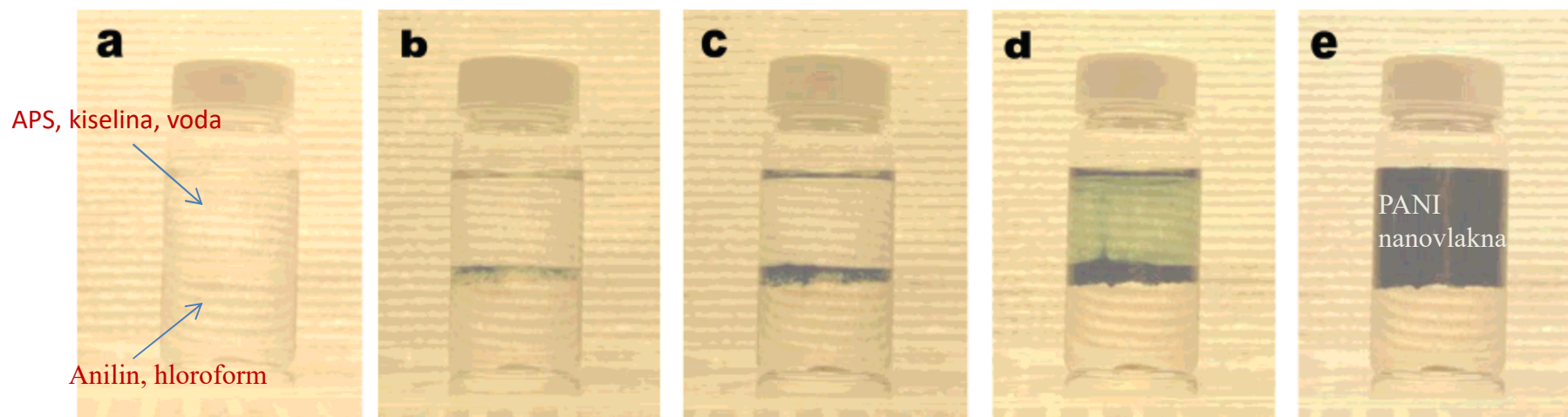


SEM images of PANI synthesized by reacting aniline in 1.0 M HCl with APS in 1.0 M HCl at 25 °C. (A) The APS solution was added dropwise into **the stirred** aniline solution (B) The APS solution was added dropwise into the aniline solution **without stirring**. [Li, D.; Kaner, R. B. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 968].

Polimerizacija na granici vodene i organske faze (međufazna polimerizacija)

Za razliku od klasične homogene polimerizacije anilina, reakcija se dešava na granici dve nemešljive faze, organske faze (ugljen tetrahlorid, benzen, toluen) i vodene faze, da bi se sporedni proizvodi (neorganske soli, oligomeri) razdvojili prema njihovoj rastvorljivosti u organskoj i vodenoj fazi. PANI nanovlakna imaju dužine 500 nm do nekoliko mikrometara, prosečni prečnik 30-120 nm.

Nizak prinos sinteze (6-10 mas. %).



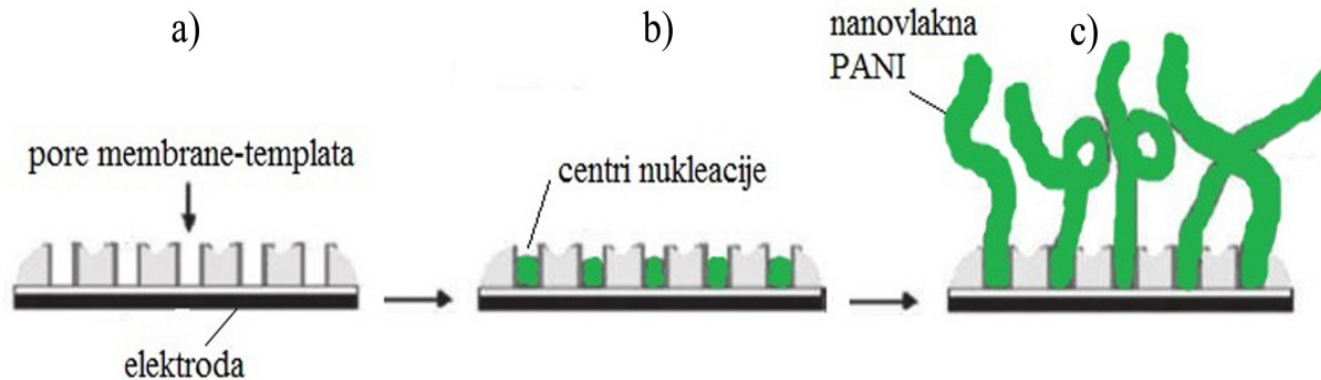
Snapshots showing interfacial polymerization of aniline in a water/chloroform system. From a to e, the reaction times are 0, 1.5, 2.5, 4, and 10 min, respectively. The top layer is an aqueous solution of 1.0 M perchloric acid and APS; the bottom layer is aniline dissolved in chloroform [Huang, J.; Kaner, R. B. J Am Chem Soc 2004, 126, 851].

3. Elektrohemijska oksidativna polimerizacija

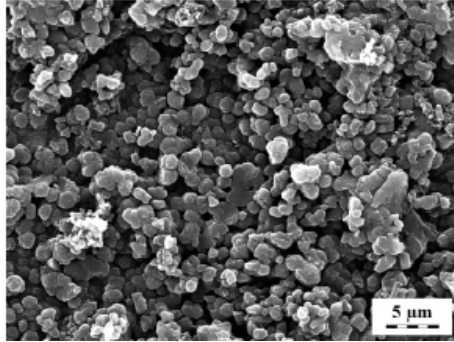
Elektrosinteza omogućava takođe dobijanje PANI nanovlakana (i drugih nanostrukture). Rezultujuća vlakna su obično dobro orijentisana u jednom pravcu na elektrodnoj površini.

Elektrohemijske metode sa templatom

Primer formiranja *nanovlakana* elektroprovodnog polimera polianilina (PANI) elektrohemijskom sintezom na elektrodi prikazan je na slici ispod. Elektroda na koju je prethodno nanešen porozni templat uranja se u rastvor monomera anilina (slika a). Posle primene anodnog potencijala počinje oksidacija anilina i stvaranje prvih nukleacionih centara iz kojih počinje polimerizacija u porama templata (slika b). Rast polimera se zatim nastavlja i van pora i obrazuju se nanovlakna PANI (c).



Formiranje nanovlakana PANI elektrohemijskom metodom sa poroznim templatom.



„standardni“ PANI granularne morfologije (SEM)

Neke **prednosti PANI nanovlakana** u odnosu na standardni-granularni PANI:

- **poboljšana disperzivnost** PANI nanovlakana u vodi i drugim rastvaračima u odnosu na granularni PANI
- **povećan kapacitet** (primene za superkondenzatore):

-npr. specifična kapacitansa iznosi 122 F/g za PANI nanovlakna dobijena metodom semena, u odnosu na 33 F/g za nefibrilarni, granularni PANI [J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4502];

-za superkondenzator od kompozita PANI nanovlakana i ugljeničnih nanotuba dobijena je specifična kapacitansa ~600 F/g koja je bila stabilna pri cikliranju [J. Power Sources 171 (2007) 1062.] - nanoporozni kompozit velike specifične površine omogućavao je lak pristup elektrolitu.

-**poboljšana antioksidativna svojstva** (posledica povećane specifične površine)

-**kraće vreme odgovora i veća osetljivost filma PANI nanovlakana u sensorima** u odnosu na film od granularnog PANI (zbog veće efektivne površine i porozne strukture koja omogućava molekulima koji se detektuju da brže difunduju).

Metode za dobijanje PANI nanotuba

1. Metode sa templatom

1.1. Tvrđi templati:

-hemijska i elektrohemijska oksidativna polimerizacija

1.1.1. Nanoporozni tvrđi templati:

-**polikarbonatna nanoporozna membrana** (membrana može da razdvaja rastvor monomera anilina od rastvora oksidacionog sredstva, reakcija polimerizacije odigrava se u porama membrane; [Synth Met 1993, 55, 1165; Synth Met 2000, 113, 275])

-**nanoporozni anodni aluminijum oksid (AAO)** (Synth Met 2005, 152, 65.) (membrana se najpre uranja u rastvor anilina i HCl, zatim se dodaje rastvor APS, na kraju polimerizacije membrana sa PANI se izvlači iz reakcionog suda i ispira. AAO se uklanja rastvaranjem sa 6M NaOH. U elektrohemijskoj varijanti metode, AAO membrana se stavlja pomoću srebrne paste na Pt elektrodu. Vršni se elektroliza rastvora anilina u HCl (na 0,7 V vs. Ag/AgCl).

1.1.2. Nanostrukturni tvrđi templati

-sulfonovane višeslojne ugljenične nanotube (MWNT), MWNT-(OSO₃H)_n
-templati na bazi MnO₂, templat ujedno ima i ulogu oksidacionog sredstva

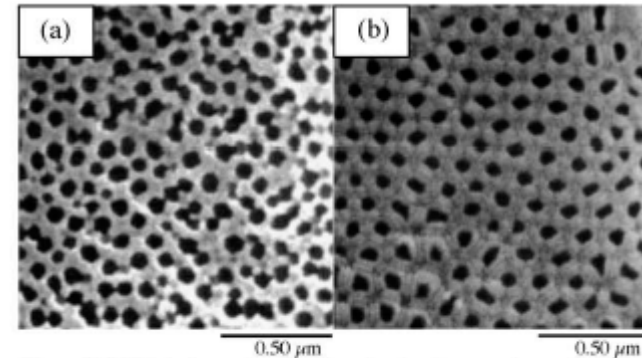


Figure 3. SEM photographs of self-made alumina membrane, (a) side in contact with solution, (b) side in contact with electrode.

Yang, S. M. et al. Synth Met 2005, 152, 65.

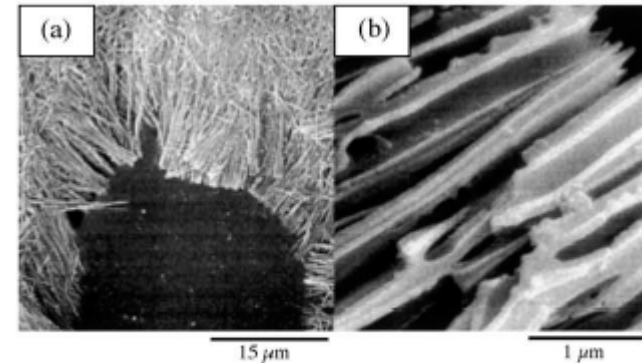


Figure 1. SEM photographs of polyaniline formed in 200 nm anodic alumina membrane by chemical method.

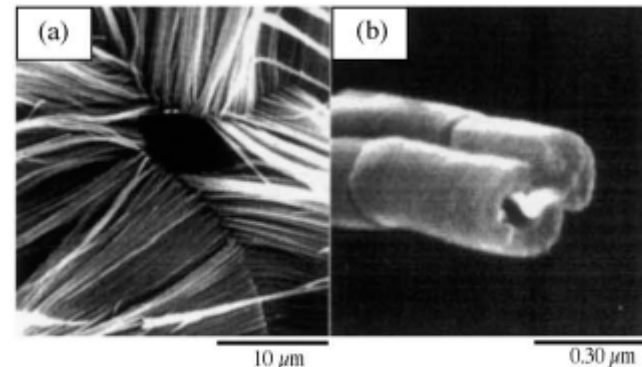


Figure 2. SEM photographs of polyaniline formed in 200 nm anodic alumina membrane by electrochemical method.

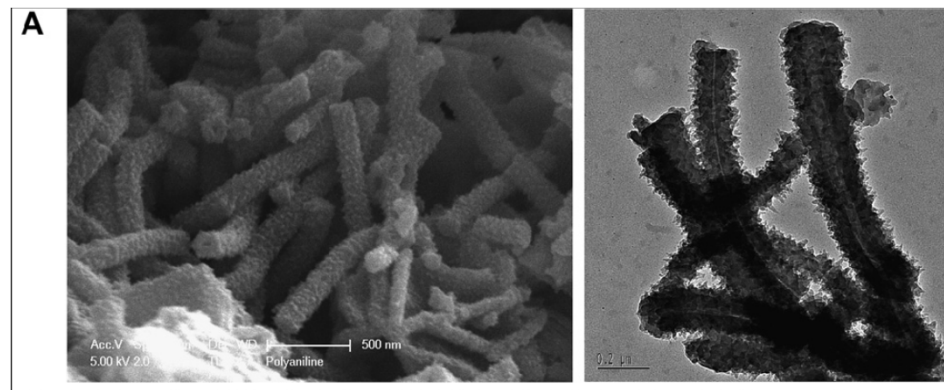
Yang, S. M. Synth Met 2005, 152, 65.

PANI nanotube

1.2. Meki templati

-hemijska oksidativna polimerizacija

- surfaktanti i amfifilne kiseline kao meki templati: natrijum dodecilsulfat, natrijum dodecilbenzensulfonat, **polimerne kiseline** [poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid), poly(3-thiopheneacetic acid), poly(4-styrenesulfonic acid), poly(acrylic acid)], i **amfifilne kiseline**: β -naftalensulfonska, α -naftalensulfonska kiselina, 1,5-naftalendisulfonska kiselina, azobenzensulfonska kiselina, kamforsulfonska kiselina, salicilna kiselina, stearinska kiselina, sirćetna kiselina, dikarboksilne kiseline, amino kiseline...
- Prema jednom od modela pretpostavljeno je da *cilindrične micelle* soli anilina i amfifilnih kiselina diktiraju rast PANI nanotuba. Langmuir, 2002, 18, 917.



SEM (levo) i TEM (desno) slike PANI-nanotuba dobijenih iz rastvora koji sadrži poli(4-stirenesulfonsku kiselinu)
J. Curr Appl Phys 2008, 8, 312

PANI nanotube

2. Metode bez templata

2.1. *Metod opadajućeg pH (Falling pH method)*

PANI-NT se sintetišu oksidativnom polimerizacijom anilina sa APS u vodenom rastvoru, polazeći od $\text{pH} > 4.0$ i završavajući sa $\text{pH} < 2.0$, u prisustvu neorganskih kiselina .

Model micela: u odsustvu surfaktanta ili amfifilnih kiselina, micelle formirane od anilinium katjona i neorganskih ili hidrofilnih organskih anjona pretpostavljene su od strane Wan i saradnika kao meki templati [Macromolecules 2002, 35, 5937.]

Model oligomera: suprotno modelu micela, pretpostavlja se da samoorganizacija oligomera anilina diktira rast PANI NT pri sintezi metodom opadajućeg pH [Polym Int 2006, 55, 31; Nanotechnology 2008, 19, 135606].

2.2. *Metod bez dopanta i bez templata (Dopant- free template- free)*

PANI-NTs se dobijaju oksidativnom polimerizacijom anilina sa APS u vodi bez dodatka kiseline. Metod je jednostavan jer smanjuje broj korišćenih reagenasa [J Phys Chem B 2006, 110, 9461.]

2.3. *Polimerizacija na granici faza*

-rastvor anilina u toluenu / rastvor APS u vodenom rastvoru sirćetne kiseline [React Funct Polym 2007, 67, 476].

Metoda difrakcije X zračenja (XRD)

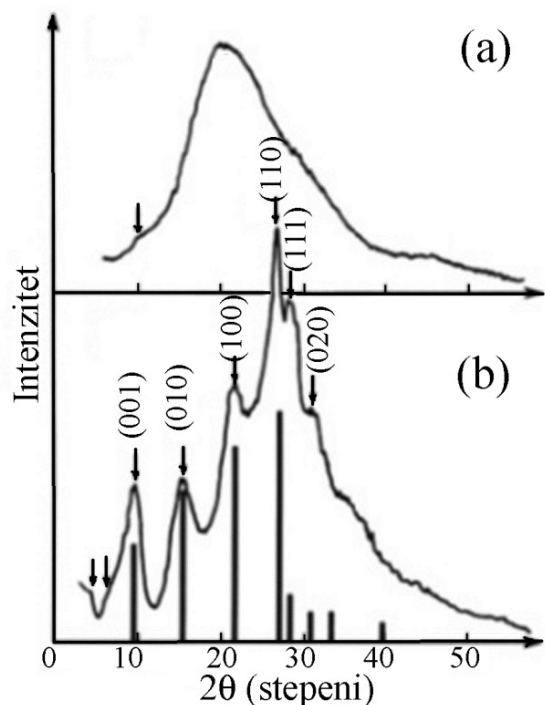
Primer: polimeri

Metoda difrakcije X zračenja se uobičajeno koristi za određivanje **stepena kristaliničnosti polimera**.

Stepen kristaliničnosti (W_k) polimera se definiše kao **udeo kristalne materije u delimično kristalnom (semikristalnom) polimeru**.

Potpuno amorfne supstancije daju veoma široki maksimum, tzv. *amorfni halo*, u difraktogramu, dok potpuno kristalne supstancije daju oštre (Bragg-ove) pikove sa horizontalnom baznom linijom. Primer difraktograma skoro potpuno amorfnog oblika PANI prikazan je na slici a).

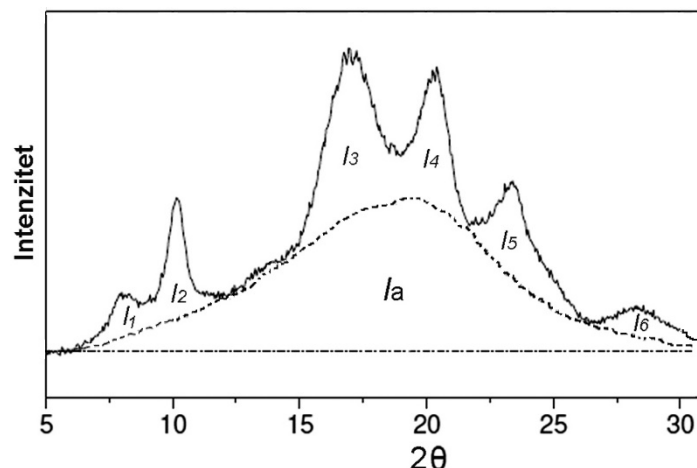
U slučaju semikristalnog polimera, na amorfni halo nadovezuju se (superponiraju) oštri pikovi koji potiču od kristalnih regiona, slika b).



Stepen kristaliničnosti W_k polimera izračunava se deljenjem vrednosti površine pikova koji potiču od kristalne faze, I_k (integriranog intenziteta iznad amorfno haloa, tj. intenziteta svetlosti rasejane na kristalnom delu polimera), sa ukupnom površinom ispod krive difraktograma (tj. Sa ukupnim intenzitetom rasejane svetlosti) I_{tot} , prema jednačini:

$$W_k (\%) = \frac{I_k}{I_{tot}} \times 100\%$$

$$W_k (\%) = \frac{I_{tot} - I_a}{I_{tot}} \times 100\%$$



Difraktogrami X-zraka a) amorfnog i b) semikristalnog polianilina. Kristallografske ravni su obeleženi na slici b) Milerovim indeksima hkl : (001), (010), (100), (110), (111), (020). Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz J. P. Pouget et al., *Macromolecules* 24 (1991) 779.

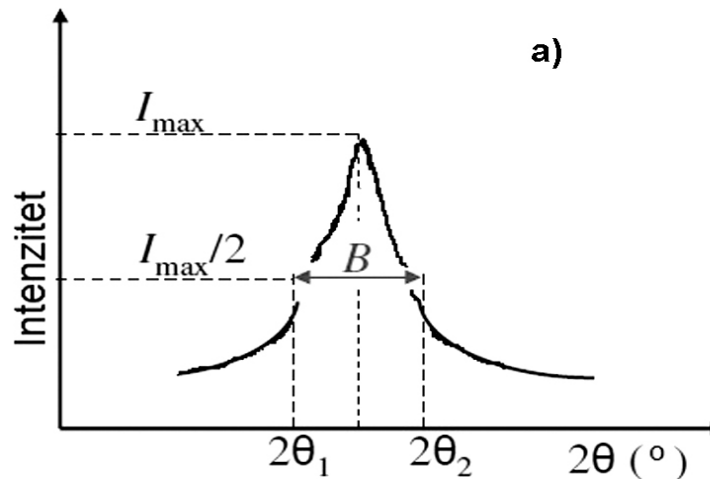
Određivanje stepena kristaliničnosti polimera na osnovu difraktograma: I_k je zbir površina šest oštrog pikova kristalne faze, $I_k = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6$, dok je I_a površina dela difraktograma ispod isprekidane linije koja odgovara amorfnoj fazi. Bazna linija obeležena je sa $- \bullet - \bullet -$.

Veličina kristalita L_{hkl} u polimeru određuje se *Scherrer*-ovom formulom:

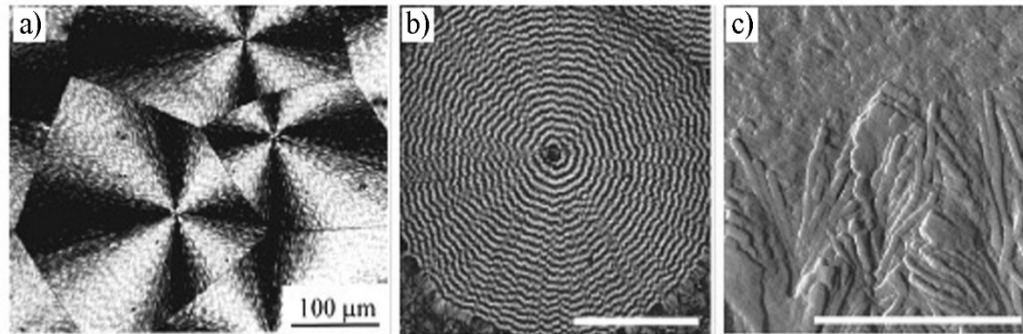
$$L_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

gde je L_{hkl} **dimenzija kristalita** (u angstromima) duž pravca normalnog na kristalografsku ravan hkl , β je tzv. **polu-širina pika** (tj. širina pika na polovini visine pika, slika ispod) koja se odnosi na kristalografsku ravan hkl , K je konstanta (obično iznosi 0,89), θ je **ugao difrakcije za hkl ravan**, a λ je korišćena **talasna dužina** X zračenja (vrlo često je to $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \times 10^{-10}$ m).

Polu-širina pika β je posledica širenja pika usled dimenzija kristalita i određuje se tako što se od poluširine pika B određene sa difraktograma (slika ispod) oduzima **širenje pika b usled instrumentalnih efekata**, $\beta = B - b$. Manja polu-širina pika odgovara većim kristalitima i obrnuto.

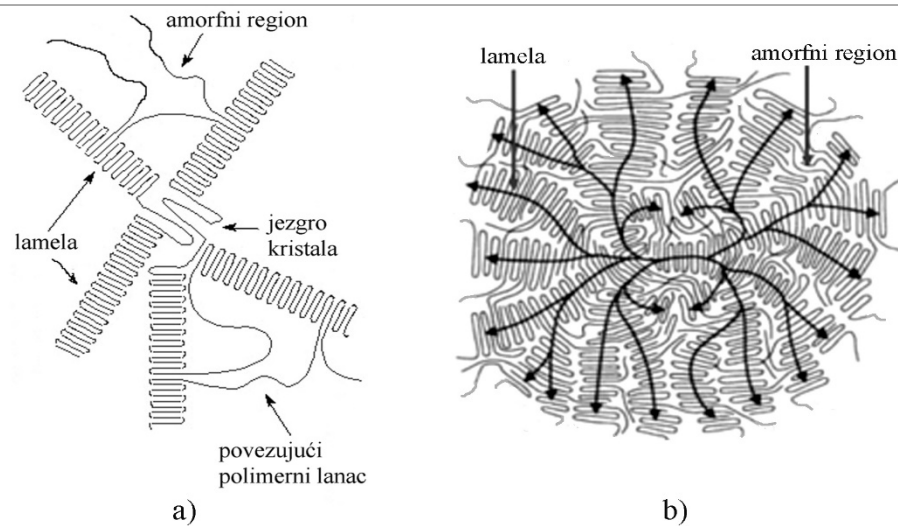


Određivanje polu-širine pika B (tj. širine pika na polovini visine pika $I_{\text{max}}/2$), $B = 2\theta_2 - 2\theta_1$



Slike a) **sferulita** poli(trimetilen tereftalata) iskristalisanog iz rastopa na temperaturi kristalizacije od 205 °C (uzorak sa slike 39 b) i b) prstenastih sferulita poli(viniliden fluorida) dobijene **optičkim mikroskopom sa polarizovanom svetlošću**. Na slici c) prikazana je **AFM** slika fronta rasta sferulita polibutena. Slike su preuzete sa dozvolom iz a) *Macromolecules* 33 (2000) 7529, b) i c) iz *Polymer* 49 (2008)1685.

Sferuliti su kristaliti polimera sferne simetrije izgradjeni od lamela kod kojih rast počinje od mikrokristalnog jezgra. Lamela se formira samoorganizacijom naboranih polimernih lanaca, slika ispod.

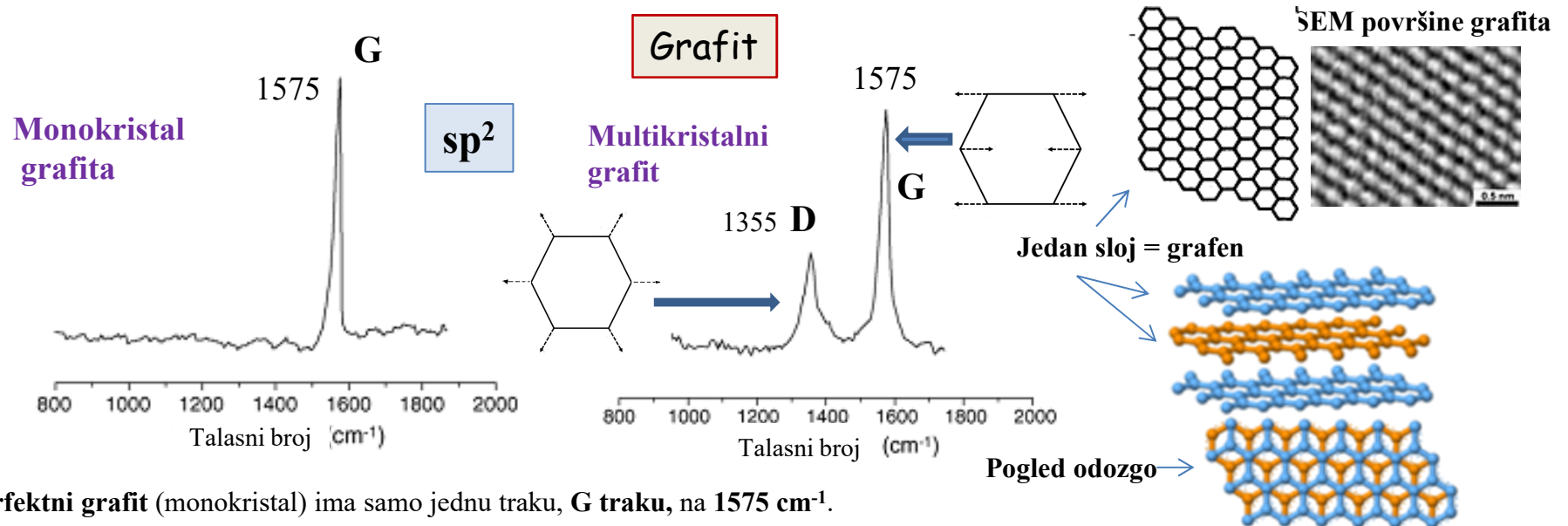


Shematski prikaz formiranja sferulita: a) početni rast sferulita iz mikrokristalnog jezgra, b) kasnija faza rasta sferulita (pravci rasta lamela označeni su strelicama).

Ramanska spektroskopija

Primer: ugljeni materijali

Ramanska spektroskopija je nezamenljiva nedestruktivna metoda u karakterizaciji različitih ugljeničnih materijala: u **razlikovanju tipova veze (sp^2 , sp^3 ...)**, u **razlikovanju amornih od kristalnih** ugljeničnih materijala, određivanju **stepena uređenosti**, proučavanju različitih **nehomogenosti/defekata i dopiranja** (npr. heteroatomima, N, O, P, B i drugih koji se kovalentno ugrađuju u ugljeničnu rešetku), u **karakterizaciji pojedinih supramolekulskih struktura** (ugljeničnih nanotuba CNT, grafena, grafen oksida), **određivanju veličine kristalita**, itd. Posebna prednost ove metode je što zahteva **malu količinu uzorka**.



Perfektini grafiti (monokristal) ima samo jednu traku, **G traku**, na 1575 cm^{-1} .

Kod **multikristalnog (komercijalnog) grafita** pojavljuje se i dodatna traka – **D traka** (D od 'disorder') na 1355 cm^{-1} kao posledica pojave neuredjenosti/defekata i rušenja simetrije. Sve vrste **amornih ugljeničnih materijala** pokazuju **G i D traku**.

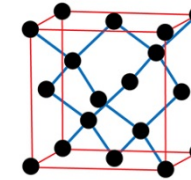
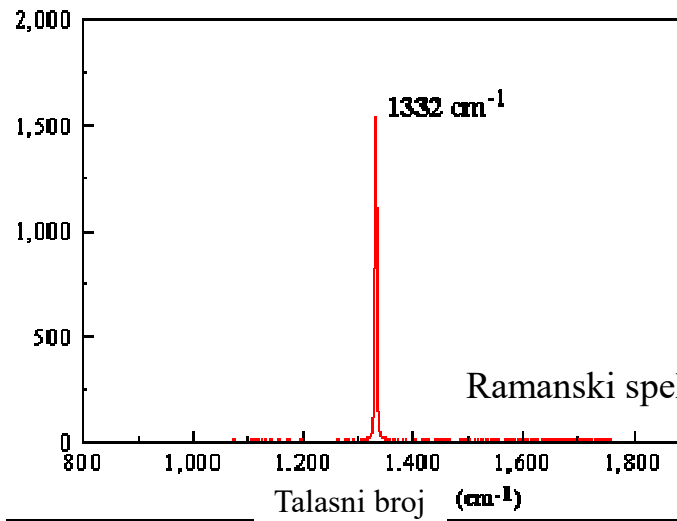
Amorfni ugljenični materijali predstavljaju **smeše sp^3 , sp^2 , pa čak i sp^1 mesta (C atoma)**, sa mogućim prisustvom H i N atoma.

G traka - istežuće vibracije veza parova sp^2 atoma ugljenika u grafitoj strukturi; u zavisnosti od tipa ugljeničnog materijala nalazi se u oblasti $1500\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ i odgovara modu E_{2g} simetrije u grafitu.

D traka – dišuće (breathing) vibracije sp^2 atoma u aromatičnim prstenovima, A_{1g} simetrije (zabranjen mod u perfektnom grafitu, postaje aktivan u prisustvu defekata, neuredjenosti; pretpostavlja se da potiče od C atoma iz grafenskih ravni koji su susedni defektu (heteroatomu ili ivici grafenskog sloja)). Ugljenični materijali sa izvesnim stepenom neuredjenosti pokazuju D pik u oblasti $1300\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$.

Vrednost odnosa intenziteta D i G pika, I_D/I_G , daje **meru neuredjenosti-defekata** u ugljeničnom materijalu.

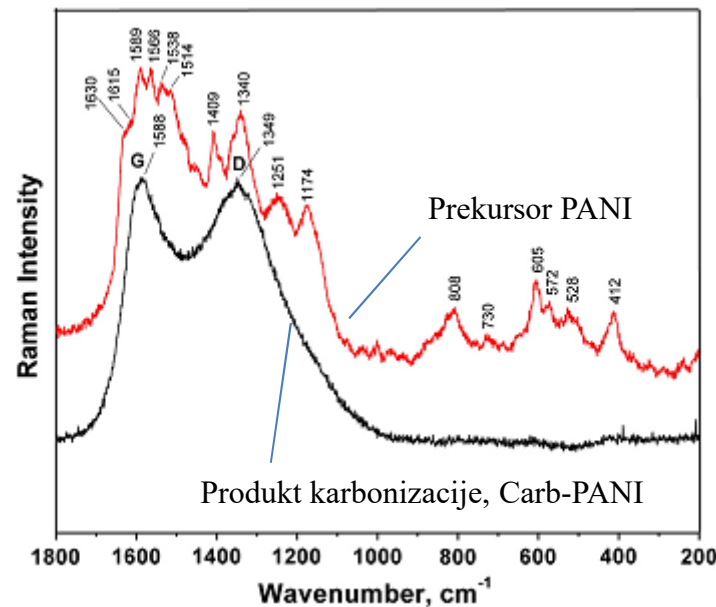
Dijamant



sp^3

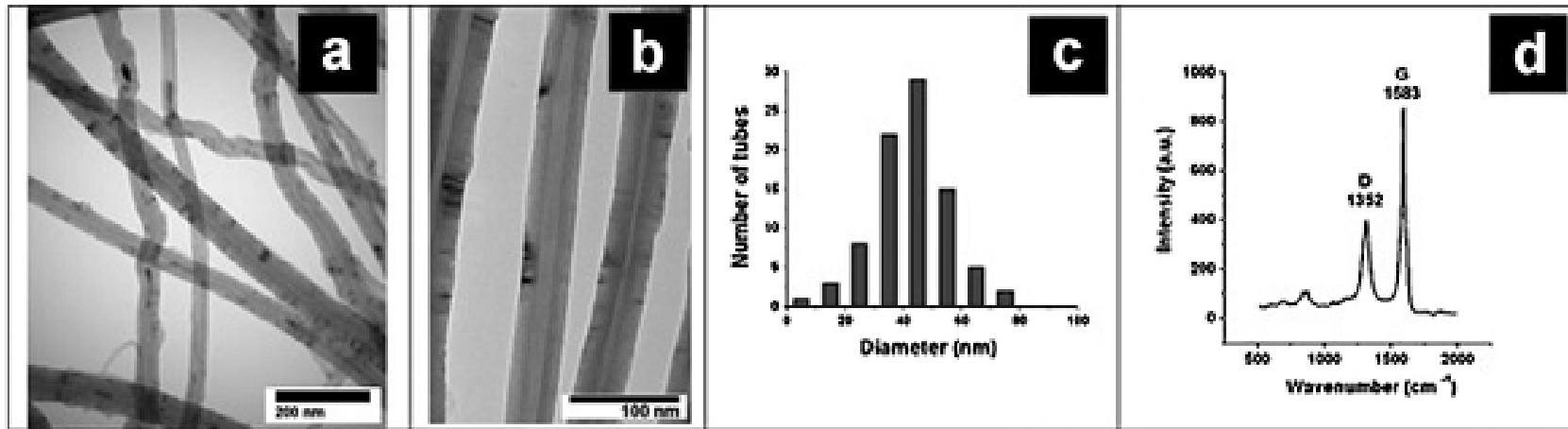
Ramanski spekter dijamanta- sadrži samo pik na 1332 cm^{-1}

Raman spektroskopija za potvrdu potpune karbonizacije prekursora



Ugljenične nanotube (CNT)

Ramanska spektroskopija omogućava određivanje svojstava uzoraka CNT pa i pojedinačnih ugljeničnih nanotuba (n,m indeksa, prečnika, hiralnosti...) čak i ako uzorak sadrži snopove nanotuba.



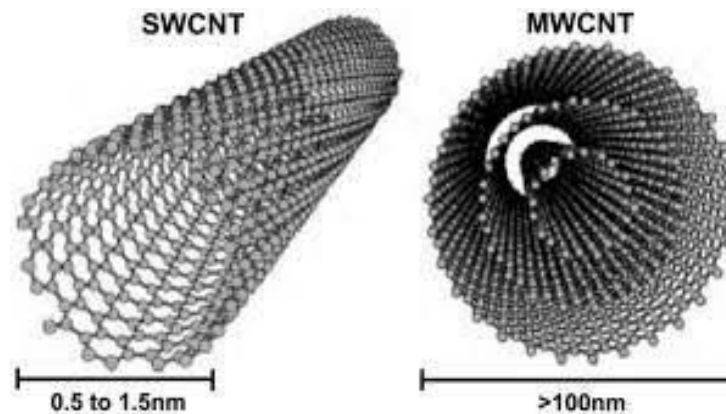
TEM slike CNTs

Raspodela prečnika nanotuba

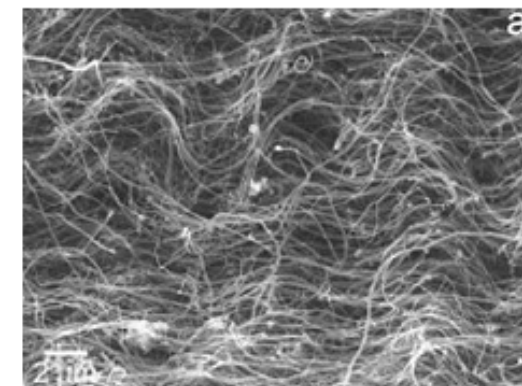
[. Appl Surf Sci 2012;258:4563–8.](#)

Raman spektar CNTs

SWCNT- jednoslojne CNT
MWCNT-višeslojne CNT



SEM slika CNT



[Carbon 2009;47:30–7.](#)

Pored pomenutih, važne fizičko-hemijske metode u karakterizaciji materijala su:

- **FTIR i NMR spektroskopija** (molekulska struktura)
- **Metode za određivanje molarnih masa** (npr. gel-propusna hromatografija, rasejanje svetlosti)
- **Elektrohemijske metode** (ciklovoltometrija-ispitivanje redoks aktivnosti, metoda elektrohemije impedansne spektroskopije)
- **Metode sorpcije gasova** (N_2) za određivanje teksturalnih svojstava (specifične površine S_{BET} , veličine i zapremine pora...)

i druge.