

MILICA GVOZDENOVIĆ^{1*}, BRANIMIR JUGOVIĆ²,
BRANIMIR GRGUR¹

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd,

²Institut tehničkih nauka, Srpske akademije nauka i umetnosti,
Beograd, Srbija

Pregledni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:621.38.032:678.7(n)

doi:10.5937/ZasMat1601071G



Zastita Materijala 57 (1)

71 - 79 (2016)

Nanostrukturirani elektroprovodni polimeri dobijeni elektrohemijском sintezom

IZVOD

Interesovanje za elektroprovodne polimere kako u teorijskom tako i praktičnom smislu utemeljeno je u jedinstvenim svojstvima ovih materijala, kao što su: kontrolisana električna provodljivost, reverzibilna oksidacija redukcija (dopovanje/dedopovanje), optička aktivnost, bio-kompatibilnost, korziona postojanost itd. Ova svojstva otvaraju mogućnosti praktične primene u oblasti elektrohemijских primarnih i sekundarnih izvora električne energije, elektrohemijских kondenzatora, sensorima, biosensorima, aktivnoj zaštiti od korozije. Imajući u vidu da nanostrukturizacija materijala dovodi do značajnog poboljšanja fizičkih i hemijskih svojstava materijala postoji veliko interesovanje za proučavanje nanostrukturiranih elektroprovodnih polimera. Nanostrukturirani elektroprovodni polimeri mogu se dobiti hemijskim i elektrohemijским postupcima sinteze. Iako je hemijska sinteza zastupljenija, u literaturi može se naći značajan broj radova posvećen elektrohemijском formiranju nanostrukturiranih elektroprovodnih polimera, pa je upravo i ovaj tekst posvećen toj problematici, u prvom redu elektrohemijском formiranju nanostrukture polianilina i polipirola kao najznačajnijih predstavnika elektroprovodnih polimera.

Ključne reči: Elektroprovodni polimeri, elektrohemijška sinteza, polipirol, polianilin.

1. UVOD

Terminom elektroprovodni polimeri (EPP) obuhvaćena je danas velika grupa polimernih materijala čija je klasifikacija bazirana na prirodi prenosioca neelektrisanja na polimere sa jonskom provodljivošću (polielektrolite) i sa elektronskim tipom provodljivosti, mada se neretko u ovu grupu jedinjenja svrstavaju i elektroprovodni kompoziti (elektroprovodna plastiaka) [1].

U tekstu koji sledi biće isključivo reči o najznačajnijoj grupi EPP tzv. „sintetičkim metalima“, čija je električna provodljivost posledica specifičnosti molekulske strukture.

Tradicionalno shvatanje o organskim polimernim materijalima kao odličnim izolatorima izmenjeno je kasnih 70-tih godina prošlog veka otkrićem provodljivosti poliacetilena. Iako nije pronašao praktičnu primenu, provodni poliacetilen je podstakao intenzivna istraživanja u mnogim laboratorijama koja su kasnije krunisana Nobelovom nagradom iz hemije za 2000. godinu [2].

Tokom proučavanja mehanizma električne provodljivosti poliacetilena a kasnije i ostalih EPP zaključeno je da je osnovni preduslov za makroskopsku električnu provodljivost postojanje sistema konjugovanih dvostrukih veza u monomerima, dok je neophodan uslov dopovanje [2]. Termin dopovanje, iako preuzet iz terminologije neorganskih poluprovodnika kako bi ukazao na fenomen koji dovodi do značajnog povećanja provodljivosti, odnosi se na potpuno drugačiji proces. Dopovanje EPP podrazumeva oksidaciju (retko redukciju) polimera, prilikom čega dolazi do ubacivanja stehiometrijske količine jona u polimerni lanac [2-5].

Prisustvo stehiometrijske količine jona kojim je polimer dopovan (dopanti), pored električne provodljivosti, menja i strukturu polaznog polimera, donoseći čitav niz novih svojstava značajnih za praktičnu primenu.

Kako je nanostrukturizacijom materijala moguće postići značajno poboljšanje fizičkih i hemijskih svojstava materijala [6], a imajući u vidu raznovrsnost i potencijale EPP, postoji veliko interesovanje za proučavanje nanostrukturiranih EPP [7,8].

EPP dobijaju se uglavnom oksidativnom radikalnom polimerizacijom (retko reduktivnom) odgovarajućeg monomeraprimenom primenom bilo hemijskih, bilo elektrohemijских postupaka sinteze. Iako je hemijski pristup formiranja EPP zastupljeniji pogotovo kada je zahtevana veća količina EPP,

*Autor za korespondenciju: Milica Gvozdenović

E-mail: popovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 15. 11. 2015.

Rad prihvaćen: 25. 12. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

elektrohemijска sinteza ima izvesne pogodnosti. Elektrohemijском polimerizacijom izbegnuta je upotreba oksidacionog sredstva, pošto se oksidacija vrši direktno na anodi primenom pozitivnog potencijala ili struje čime je postignuta veća čistoća željenog polimera. Sa druge strane, tokom elektrohemijске sinteze istovremeno sa izgradnjom polimernog lanca dolazi do dopovanja elektroprovodnog polimera, a i činjenica da je polimer formiran direktno na elektrodi u velikoj meri olakšava njegovu dalju karakterizaciju. Sama eksperimentalna procedura elektrohemijске sinteze je veoma jednostavna a variranjem uslova i primenom različitih raspoloživih elektrohemijских tehnika moguće je dobiti različite nanostrukture EPP.

Imajući u vidu veliki značaj nanostrukturizacije materijala, kao i značaj EPP, tekst koji sledi odnosi se na pregled literature posvećene elektrohemijском formiranju nanostrukturiranih EPP, prvenstveno polianilinu (PANI) i polipirolu (PPY) kao najznačajnijim predstavnicima ove grupe polimernih materijala.

2. ELEKTROHEMIJSKA SINTEZA

Na samom početku razvoja oblasti EPP za njihovu sintezu korišćena je hemijска polimerizacija. Nedugo zatim, proučavanjem mehanizma polimerizacije, postalo je jasno da se EPP polimeri mogu dobiti i elektrohemijским postupcima.

Kao što je bilo reći u Uvodu, elektrohemijска sinteza podrazumeva istovremenu izgradnju polimernog lanca i dopovanja, koji se ostvaruje oksidacijom monomera na anodi (ređe redukcijom na katodi) primenom dovoljno pozitivnog potencijala ili struje, čime je izbegnuta upotreba oksidacionih sredstava. Mada se, u eksperimentalnom smislu, reakcija elektrohemijске sinteze EPP, jednostavno izvodi, sam mehanizam ovih reakcija je složen i zavisi od niza faktora [9-15].

Opšte je prihvaćeno stanovište da stupanj kojim započinje mehanizam elektrohemijске sinteze EPP, stupanj formiranja primarnog katjon-radikala oksidacijom monomera na anodi [9-11,16,17]. Ova čestica ima važnu ulogu u daljem ishodu elektrohemijске polimerizacije. Kada je nastali katjon-radikal isuviše reaktivan, on može da stupi u reakciju sa nekim drugim vrstama pristunim u elektrolitu, ili da neselektivno reaguje sa monomerima u neželjenim položajima. Ukoliko je katjon-radikal nedovoljno reaktivan, može da difunduje od elektrode pre nego što stupi u dalju reakciju, pa neće doći do formiranja filma EPP na elektrodi. Nakon formiranja primarnog katjon-radikala u stupnju koji sledi, doći će do njihovog kuplovanja i do formiranja dimera deprotonovanjem i rearomatizacijom. Rast polimernog lanca ostvaruje se daljom oksidacijom i povezivanjem nastalih katjon-radikala ili katjon-radikala i monomera. Da bi se ostvarilo formiranje filma EPP

na elektrodi, neophodno je da do kuplovanja radikala i do rasta polimernog lanca dođe u neposrednoj blizini elektrode, pa je potrebno da se održava velika koncentracija katjon-radikala u blizini elektrode. Kada se na elektrodi formira film EPP dalja polimerizacija se odvija na modifikovanoj elektrodi, čime se objašnjava činjenica da je potencijal neophodan za oksidaciju monomera, na već formiranom sloju EPP na elektrodi, niži od potencijala neophodnog za formiranje primarnih katojn-radikala i započinjanje polimerizacije.

2.1. Elektrohemijске tehnike

Elektrohemijске tehnike korišćene za dobijanje nanostrukturiranih EPP su uobičajene elektrohemijске tehnike koje podrazumevaju uslove kontrole potencijala ili struje.

Ciklična voltometrija je vrlo popularna tehnika i za sintezu i za karakterizaciju nanostrukturiranih EPP. Ona podrazumeva pravilnu cikličnu linearnu promenu potencijala u definisanom opsegu, definisanom brzinom i definisani broj puta. Tokom sinteze primenom ciklične voltetrije, EPP naizmenično menja svoje stanje od nedopovanog (neprovodnog) do dopovanog (provodnog) stanja, a na kraju polimerizacije polimer se nalazi u nedopovanom obliku [17]. Cilična voltetrijom je moguće u postupku *bez upotrebe šablona* (od eng. template free) postupku dobiti nanovlakna kontrolisanih dimenzija jednostavnim promenama brzine promene potencijala [18].

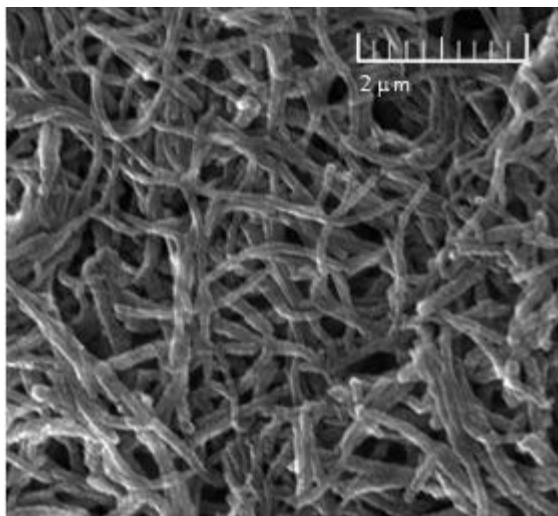
Potenciostatska tehnika podrazumeva odvijanje polimerizacije na konstantnom pozitivnom potencijalu (kada je reč o oksidativnoj polimerizaciji). Prilikom izbora potencijala za sintezu treba voditi računa da on bude dovoljan za nesmetano odvijanje polimerizacije, ali i takav da se izbegne prekomerna oksidacija polimera. Primena konstantnog ulaznog potencijala za rezultat ima značajne promene struje tokom sinteze, što znači da se polimerizacija odvija neujednačenom brzinom. Na kraju sinteze dobijeni EPP se nalazi u svom dopovanom, tj. provodnom obliku. Ovom tehnikom je moguće u template proceduri bez uoitrebe šablona dobiti nanožice [19], mrežu nanovlakana [20], nanofraktale [21].

Pokazano je da su dijometri nanožica zavisni od potencijala polimerizacije [21], dok je dijetre nanovlakana moguće kontrolisati vremenom depozicije [20].

Mada ne toliko popularna, pulsna potenciodinamička tehnika je takođe korišćena u elektrohemijскоj sintezi EPP. Ova tehnika podrazumeva naizmeničnu promenu anodnih i katodnih pulseva konstantnog potencijala. Tokom trajanja anodnog pulsa dolazi do elektrohemijске polimerizacije EPP, dok se tokom katodnog pulsa nastali EPP dedopuje. Parametri ove tehnike su, katodni (donji), anodni (gornji) potencijal, vreme trajanja i broj ano-

dnih i katodnih pulseva. Ova tehnika je primenjena za formiranje nanočestica čije su dimenzije i površinska koncentracija bile zavisne od pomenutih parametara potenciodinamičke sinteze [22].

Galvanostatska tehnika sinteze podrazumeva odigravanje polimerizacije konstantnom gustinom struje, tj. konstantnom brzinom. Tokom primene konstantne gustine struje na elektrodi dolazi do formiranja i rasta polimernog filma istovremeno sa dopovanjem jonima prisutnim u elektrolitu. Na kraju sinteze formirani EPP je u svom dopovanom (provodnom) obliku. Uspešna primena galvanostatske tehnike sinteze podrazumeva pravilan izbor gustine struje polimerizacije, imajući u vidu da tokom reakcije dolazi do povećanja potencijala koja je posledica povećanja otpornosti usled rasta debljine filma nastalog polimera, ovo povećanje potencijala pogoduje odvijanju sporednih reakcija koje smanjuju efikasnost polimerizacije a može doći i do prekomerne oksidacije nastalog EPP. Galvanostatska tehnika je vrlo jednostavna sa aspekta izvođenja, a oslanjajući se na Fareadejev zakon pruža mogućnost za procenu mase i debljine formiranog EPP [11]. Primenom galvanostatske tehnike moguće je dobiti mrežu nanovlakana polianilina (PANI), bez upotrebe template kao što je to prikazano na slici 1.



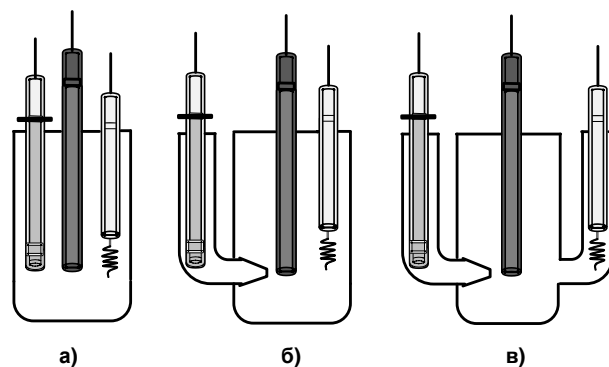
Slika 1 - Nanovlakna PANI dobijena galvanostatskom sintezom, $j = 2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ na grafitnoj elektrodi iz vodenog rastvora $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ anilina i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl, tokom 1000 s.

2.2. Elektrohemijske ćelije

Elektrohemijсka sinteza EPP se najčešće izvodi u elektrohemijсkoj ćeliji sa tri elektrode. Na radnoj elektrodi koja se u slučaju oksidativne polimerizacije povezuje kao anoda, odvija se polimerizacija i taloženje željenog EPP. Na kontra elektrodi se odvijaju reakcije redukcije rastvarača, rastvorenog kiseonika ili neke druge molekulske vrste prisutne u vodenom elektrolitu. Za kontrolu potencijala tokom sinteze koristi se referentna elektroda.

Ove tri elektrode mogu da budu smeštene zajedno, u istom odeljku a moguće je koristiti ćelije sa dva ili tri odeljka kako što je to prikazano na Slici 2.

Kada su radna elektroda na kojoj se odvija elektrohemijсka polimerizacija i kontra elektroda smeštene zajedno u istom odeljku, što odgovara situaciji levo i u sredini Slike 2. reakcije na kontra elektrodi ne mogu da se zanemare. Iako je najšea elektrohemijсka reakcija redukcija ili oksidacija vode (kada se koristi vodeni elektrolit), moguće je da dođe i do reakcije prisutnih aditiva čime se elektrolit osiromašuje u ovim komponentama, tako da se često probegava korišćenju trodelne elektrohemijсke ćelije (desno na Slici 2).



Slika 2 - Elektrohemijske ćelije za sintezu EPP: levo-jednodelna, sredina-dvodelna i desno-trodelna ćelija

Osim standardnih elektrohemijсkih ćelija razvijene su i protočne elektrohemijсke ćelije namenjene dobijanju koloidnih rastvora EPP [9,23,24].

2.3. Elektrolit

Sastav elektrolita je vrlo važan za svojstva nastalog nanostrukturiranog EPP. Elektrolit pored rastvarača i monomera koji ima uticaj na mehanizam procesa polimerizacije, sadži i dopante i neretko dodatke čije prisustvo diktira efikasnost procesa polimerizacije, morfologiju, provodljivost, rastvorljivost i sl. [4,7,9,17,25-29].

Rastvarač korišćen za pripremanje elektrolita, pored zahteva da monomeri ili kiseline i soli korišćeni kao izvori dopanta budu u potrebnoj koncentraciji u njemu rastvorni, treba da bude stabilan na potencijalima na kojim se odvija elektrohemijсka sinteza EPP. Intenzitet interakcija rastvarača, monomera i materijala ne može se zanemariti i one čak i pre otpočinjanja polimerizacije određuju u kojoj meri će doći do adsorpcije monomera na anodi. Kada počne elektrohemijсka polimerizacija, svojstva rastvarača imaće uticaj na rastvorljivost željenog polimera. Nukleofilnost rastvarača ima uticaj na mehanizam polimerizacije, tako da će isuviše nukleofilan rastvarač stupiti u reakciju sa katjon radikalima čime će normalno odvijanje polimerizacije biti sprečeno. Elektrohemijсka sinteza

EPP se najčešće izvodi u vodenom elektrolitu, pored niske cene, vodeni elektroliti su netoksični i ekološki prihvatljiviji. Nanostrukturirani EPP se mogu dobiti i korišćenjem jonskih tečnosti, ovako nastali polimeri imaju drugačiju morfologiju i svojstva u odnosu na polimere dobijene u konvencionalnim elektrolitima [30].

Dopanti ili tzv. kontra joni koji se nalaze u elektrolitu a potiču iz kiselina i soli ugrađuju se tokom elektrohemijske polimerizacije u strukturu EPP, time kompenzujući pozitivno naelektrisanje na anodi. Neophodno je da dopanti budu hemijski i elektrohemijski stabilni jer u suprotnom negativno utiču na efikasnost polimerizacije. Kako je koncentracija dopanta na stehiometrijskom nivou, njihovo prisustvo ima veliki uticaj na svojstva EPP [4,9,17]. Do sada je ispitivan veliki broj različitih dopanata, uključujući tu i polielektrolite, hiralna i biološki aktivna jedinjenja.

2.4. Materijal elektrode

Iako je elektrohemijском sintezom upravo korišćenjem elektroda, tj anoda izbegnuta upotreba oksidacionog sredstva, materijal elektrode na kojoj se odvija polimerizacija i taloženje unosi izvesna ograničenja. Naime, potencijali koji su potrebni da bi se inicirala reakcija polimerizacije i formiranje primarnih katjon radikala oksidacijom monomera, obično su vrlo visoki a mnogi metali se na ovim potencijalima ili aktivno rastvaraju (gvožđe, bakar većina čelika) ili stvaraju slabo provodne ili neprovodne pasivne filmove (aluminijum i njegove legure). Ipak na tzv. inertnim elektrodama (platina, zlato, grafit, staklasti ugljenik, ito staklo i sl.) elek-

trohemijска polimerizacija se lako odvija uz pravilan odabir sastava elektrolita i ostalih elektrohemijских parametara. Ukoliko se elektrohemijска polimerizacija odvija sa upotrebom šablona (template), tada se ona odvija na modifikovanim elektrodama, o čemu će biti reči u tekstu koji sledi.

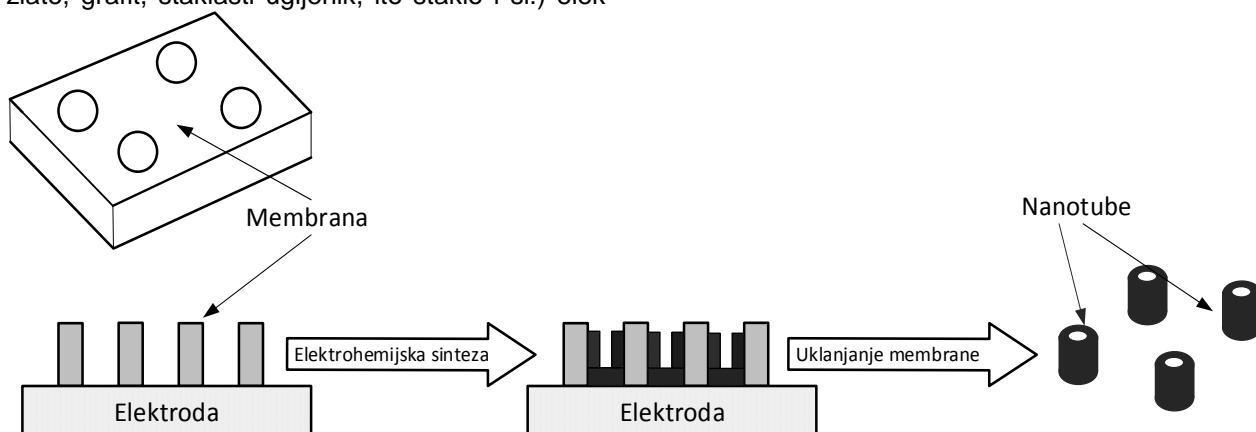
2.5. Način izvođenja elektrohemijske sinteze

Slično kao i kod formiranja nanostrukturiranih EPP hemijском sintezom, elektrohemijски postupak se izvodi sa upotrebom šablona (od eng. Template) ili bez upotrebe šablona (od eng. template-free) [6-8].

2.5.1. Sinteza sa upotrebom šablona

U odnosu na vrstu šablona (template) sinteza se može ostvariti sa čvrstim i mekim šablonom (od eng. hard i soft template) [6-8,31-33].

Sinteza sa čvrstim šablonom (hard template) podrazumeva da su elektrode modifikovane membranama koje imaju pore nano dimenzija. Pore u membrani treba da budu takve da se kroz njih nesmetano ostvaruje kontakt površine elektrode i elektrolita za sintezu kako bi se omogućila polimerizacija i rast EPP unutar pora. Osnovna prednost ovog postupka je što dimenzije i oblik pora u membranama imaju uticaja na formiranje nanostrukture EPP. Pored toga, na formiranje nanostrukture može se uticati i podešavanjem elektrohemijских parametara sinteze, kao što su: struja potencijal i vreme trajanja elektrohemijske sinteze. Na Slici 3. Shematski je prikazan način formiranja nanostrukturiranih EPP primenom hard template procedure.



Slika 3 - Shematski prikaz sinteze sa upotrebom čvrstog šablona-membrane (hard template) elektrohemijske sinteze nanostrukturiranih EPP.

Mana postupka sa upotrebom čvrstog šablona (hard template) je u tome što je potreban dodatni korak u kome dolazi do uklanjanja membrane. Membrane koje se koriste za elektrohemijскую sintezu nanostrukturiranih EPP su i komercijalno do-

stupne, a najpopularnije su membrane na bazi alumine i tzv. track-edged polikarbonatne membrane.

Procedura sa upotrebom mekog šablona (soft template) se uspešno koristi u hemijскоj sintezi nanostrukturiranih EPP [4,8].

Ovaj pristup se zasniva na interakcijama na molekulskom nivou, kao što je stvaranje vodoničnih veza, van der Waals-ovih interakcija, vezivanje kordinacionim vezama i sl. na ovaj način se lako kontrolišu nastale nano struktura. U literaturi se mogu naći podaci za različite meke šablone (soft template) kao što su upotreba površinski aktivnih substancija, koloidnih čestica i sl. Ukoliko se razmatra elektrohemijска sinteza EPP, imajući u vidu da se tokom sinteze polimer dopuje jonima, postoje navodi da se neki od dopanata mogu tretirati kao meki šablone (soft template) [9,23,23,34].

2.5.2. Sinteza bez upotrebe šablona

Formiranje nanostrukture postupkom bez upotrebe šablona (template-free), uopšteno gledajući omogućava jednostavno dobijanje čistih materijala. U slučaju elektrohemijсke sinteze, imajući u vidu da veliki broj parametara ima uticaj na svojstva željenog polimera: izbor tehnike i parametara sinteze, vrsta i svojstva dopanta, elektrolit i sl., moguće je dobiti različite nanostrukture [6,7-9,33,35,36]

3. POLIPIROL I POLIANILIN

Polipirol (PPY) i polianilin (PANI) su svakako najintenzivnije proučavani EPP kako u teorijskom tako i u praktičnom smislu. U literaturi postoji dosta radova vezanih za formiranje nanostrukture i nanokompozitna na bazi ovih polimera [6,9,17]. Iako su postupci i mehanizam elektrohemijсke sinteze PPY i PANI slični, ovi polimeri se prilično razlikuju [37].

3.1. Polipirol

Polipirol je EPP koji u svom polimernom lancu sadrži heteroatomski sistem konjugovanih dvostrukih veza, čime se i objašnjava visoka električna provodljivost i hemijска stabilnost PPY. Kao što se i očekuje ovakva molekulska struktura nije dovoljna za postojanje električne provodljivosti, a provodljivost postignuta dopovanjem u velikoj meri prevazilazi provodljivost ostalih EPP, što PPY čini interesantnim za praktičnu primenu [38,39].

Elektrohemijска sinteza PPY se uspešno sprovodi iz neutralnih vodenih elektrolita, ali i iz drugih organskih rastvarača i jonskih tečnosti [29]. Mehanizam elektrohemijсke polimerizacije uključuje već pomenuto stvaranje primarnog katjon radikala, nesporeni elektron i pozitivno naelektrisanje su delokalizovani, a shodno kvantno-mehaničkim proračunima, najreaktivniji je *o*-položaj pa do kuplovanja dolazi na ovom mestu [11,16]. Kuplovanjem dva primarna katjon radikala nastaje pozitivno naelektrisan dimer, nakon čega dolazi do gubitka dva protona i do rearomatizacije i formiranja neutralnog dimera, koji se u narednom stupnju oksiduje na anodi formirajući novi katjon radikal. Oksidacija dimera se, kao što je već bilo reči, odvija na nižem potencijalu u odnosu na oksidaciju monomera. U

stupnjevima koji slede, dolazi do kuplovanja prvo dimera i katjon radikala a posle i oligomernih katjon radikala i primarnog katjon radikala, što vodi propagaciji lanca i formiranju PPY.

3.1.1. Sinteza sa upotrebom šablona

Kao što je bilo reči u prethodnom poglavlju, sinteza sa upotrebom šablona (template) se često sprovodi korišćenjem membrane na bazi alumine. Na ovaj način, elektrohemijсkom sintezom, moguće je dobiti i nanotube i nanožice PPY na površini elektrode unutar pora čvrstog šablona (hard template) [7]. Joo i saradnici ispitivali su elektrohemijсko formiranje nanostrukturiranog PPY korišćenjem membrane na bazi alumine na površini anode od nerđajućeg čelika. Za sintezu koristili su različite rastvarače: vodu, acetonitril i *n*-metil-2-pirolidon uz variranje više različitih dopanata. Zaključeno je da dužina nano žica i nanotuba kao i njihov prečnik mogu kontrolisati variranjem vremena polimerizacije, strujom i izborom dopanata [40]. Li i saradnici su kao šablon za elektrohemijсku polimerizaciju pirola koristili nanožice cink-oksida kojim je bila prevučena elektroda od Si. Uočili su anizotropiju nanostrukture ovako formiranog PPY. Jedna površina PPY koja je bila u kontaktu sa anodom bila je porozna sa dijametrima koji su varirali između 80 i 200 nm. Ove strukture su imale zadovoljavajuću provodljivost [41]. Za formiranje nanostrukturiranog PPY u template proceduri korišćene su i track-etched membrane [7,38]. Pokazano je da na elektrohemijсko formiranje nanostrukture PPY primenom potencijalske tehnike uticaj imaju priroda i koncentracija elektrolita i dijametar pora u membrani [42].

Mada ne tako zastupljena elektrohemijска sinteza sa upotrebom mekog šablona (soft-template) može da se iskoristi za dobijanje PPY nanostrukture [7,8,43]. Tako su Lu i saradnici elektrohemijски formirali mikro i nanožice PPY pomoću molekulske šablona. Oni su to postigli korišćenjem elektrolita koji je pored monomera pirola sadržavao i 1-pirensulfonsku kiselinu koja je služila i kao izvor dopanata ali i kao molekulska template. Pored uspešne sinteze, autori su uočili i povećanju elektrohemijсku aktivnost nanožica PPY koju su objasnili razvijenom površinom nastale nanostrukture.

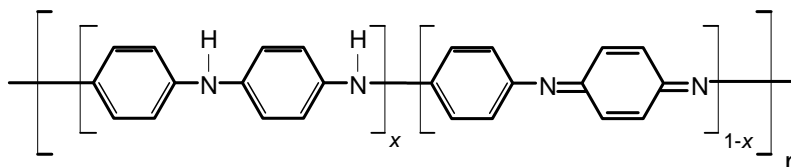
3.1.2. Sinteza bez upotrebe šablona

Zang i saradnici su ispitivali elektrohemijсku sintezu bez upotrebe šablona (template-free) sintezu PPY u potencijalskim uslovima iz rastvora fosfatnog pufera koji je sadržavao pirol i LiClO₄. Da bi utvrdili i predložili mehanizam formiranja nanovlakana PPY varirali su uslove sinteze: pH vrednost, potencijal polimerizacije, koncentraciju pirola, pufera i LiClO₄. Došli su do zaključka da je prisustvo

fosfata ključno za dobijanje jednodimenzionih nanovlakana PPY zbog formiranja vodoničnih veza između oligomera i fosfata [20]. Wang i saradnici su takođe razmatrali uticaj različitih eksperimentalnih parametara: temperature, potencijala, dopanata, stanja elektrode na morfologiju nanostrukturiranog PPY dobijenog u elektrohemijском postupku bez upotrebe šablona [44].

3.2. Polianilin

PANI je jedinstven EPP, u čijem konjugovanom sistemu dvostrukih veza se nalazi azot, pa njegova provodljivost zavisi i od stepena oksidacije i od stepena protonovanja [46,47]. PANI je specifičan i po tome što može postojati u više oblika različitog oksidacionog stanja u skladu sa opštom shemom datoj na Slici 4. [4,9,11,13,15].



Slika 4 - Opšta shema polianilina.

Potpuno redukovanom obliku odgovara stanje leukoemeraldin baze ($x=1$), poluoksidovani oblik stanju emeraldin baze ($x=0,5$) dok je potpuno oksidovani oblik pernigranilin baza ($x=1$). Nijedan od pomenutih oblika nije provodan. Jedini provodni oblik PANI zove se emeraldin so, a dobija se dopovanjem ili protonovanjem emeraldin soli. Važno svojstvo PANI je i međusobna hemijska ili elektrohemijska konverzija između pomenutih oksidacionih formi, koje prati promena boje i električne provodljivosti.

Prilikom hemijske i elektrohemijske sinteze PANI u jako kiselj sredini dolazi do formiranja zelene provodne emeraldin soli. I za hemijsku i za elektrohemijsku sintezu PANI neophodan je uslov jako kisele sredine jer na pH vrednostima višim od 2 dolazi do formiranja oligomera, što uvodi ograničenja u postupke sinteze [47,48].

Mehanizam elektrohemijske polimerizacije anilina sličan je kao i kod polimerizacije pirola, sa razlikom što do formiranja primarnog katjon radikala dolazi na atomu azota. Formiranje primarni katjon radikala tzv. anilinium katjon radikala se odvija na relativno visokom potencijalu od oko 0,9 V prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi, što je značajno veći potencijal od redoks potencijala PANI [4]. Nakon ovog stupnja, koji je stupanj koji diktira brzinu polimerizacije, dolazi do kuplovanja radikala u *N* i *p*- položajima i formiranja dimera uz gubitak protona i rearomatizaciju. Slično kao kod mehanizma elektrohemijske sinteze PPY, dolazi do daljeg kuplovanja radikal katjona veće konjugacije i katjon radikala anilina, što vodi propagaciji lanca PANI. Ono što je karakteristično za elektrohemijsku sintezu PANI je da je to tzv. autokatalitički proces što znači da je dalje formiranje polimera na polimeru već deponovanom na elektrodi brže u odnosu na formiranje na čistoj elektrodi [49,50].

3.2.1. Sinteza sa upotrebom šablona

Slično kao i kod PPY nanostrukturirani PANI može se dobiti elektrohemijским postupkom sa upotrebom šablona (template). Cao i Mallouk su is-

pitivali različite parametre: koncentraciju sumporne kiseline u elektrolitu, koncentraciju anilina, potencijal i vreme polimerizacije pri potenciostatskom formiranju nanožica PANI korišćenjem aluminijum oksida kao čvrstog šablona (hard template) [51]. Oni su ukazali na izraženi uticaj koncentracije sumporne kiseline na morfologiju dobijenih nanožica PANI. Za manje koncentracije kiseline predložili su progresivnu nukleaciju, dok je rastom koncentracije sumporne kiseline predložen prelaz iz progresivne u primarnu nukleaciju. Pored toga, uočili su da sa smanjenjem potencijala na anodi vodi formiranju gušće strukture nanožica. Pored toga oni su snimanjem hronopotenciometrijskih krivih punjenja/praznjenja ispitivali uticaj morfologije PANI na kapacitet i utvrdili da otvorenija morfologija vodi većem specifičnom kapacitetu. Delvaux i saradnici su ispitivali potenciostatsku sintezu nanostrukturiranog PANI unutar pora track-etched membrane sa različitim dijametrom pora u opsegu od 20-220 nm. Na ovaj način dobijene su nanotube PANI. Na osnovu Raman spektroskopije utvrđeno je da su sve strukture električno provodne a da je električna provodljivost zavisna od spoljnog dijametra nanotube [52].

Slično PPY i PANI nanostrukture moguće je dobiti korišćenjem molekulskih šablona (od eng. molecular template). Tako su Cho i Park primenjujući galvanostatsku i potenciodinamičku tehniku dobili nanostrukturirani PANI na zlatnoj elektrodi korišćenjem molekulskog šablona. Primenom galvanostatske tehnike dobili su nanožice PANI dijametara oko 70 nm i dužine oko 1,5 μm . Morfologija potenciodinamički formiranog PANI nije bila bitno različita ali su dužine nanožica bile nešto veće i sa manje defekata [34].

3.2.2. Sinteza bez upotrebe šablona

Različite PANI nanostrukture moguće je dobiti i sintezom bez upotrebe šablona (template free), korišćenjem različitih elektrohemijških tehnika. Tang i saradnici su korišćenjem pulsne potenciostatske

tehnike dobili nanostrukture PANI oblika diska na elektrodi od pirolitičkog grafita. Utvrdili su da su dimenzije nanodiskova zavisne od količine naelektrisanja polimerizacije sa dijametrima u opsegu od 200 do 600 Å. Eksperimentima FTIR i XPS potvrđeno je postojanje provodnog oblika emeraldin soli [22].

Zhang i saradnici u na platinskoj elektrodi formirali nanostrukture sulfonovanog PANI. Dijametralna nanovlakana je bio oko 60nm a mreža nanovlakana je bila organizovana kao dvodimenzionalna i trodimenzionalna [53].

Mu i Yang su primenom tehnike ciklične voltametrije dobili nanovlakna PANI čije su dimenzije zavisile od brzine promene potencijala. Variranjem brzine promene potencijala u opsegu od 6 do 60 mV/s uslovalo je smanjenje dijametra od 130 do 80 nm [18].

Li i saradnici su ispitivali mehanizam formiranja nanobelts PANI primenom galvanostatske tehnike. Dobili su naobelts sa prosečnom širinom od 2 μm i debljinom od 50nm. Ove nanostrukture posedovale su bolji kapacitet u poređenju sa nanosferama usled veoma povećane specifične površine [54].

4. ZAKLJUČAK

Superiorna svojstva materijala nano dimenzija uslovljavala su intenzivan i brz razvoj postupaka za njihovo dobijanje. Sa druge strane, četrdesetak godina nakon otkrića, elektroprovodni polimeri ne prestaju da budu osnov istraživanja pogotovo u oblasti njihove nanostrukturizacije. Elektrohemijski postupci sinteze pružaju jednostavan i lako kontrolisan način za formiranje nanostrukturiranih elektroprovodnih polimera i uspešno se mogu primenjivati u procedurama sa i bez upotrebe šablona (template).

Zahvalnica

Ovaj rad je rezultat projekta OI 172046 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5. LITERATURA

- [1] S. Jovanović, G. Nestorović, and K. Jeremić, (2003) Elektroprovodni polimerni materijali, *Hem. Ind.*, 57, 511–525.
- [2] A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers*, Nobel Lecture, 2001.
- [3] R. J. R. Skotheim A., Ed., (2007) *Conducting Polymers-Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. New York: CRC-Press, Teyor& Francis Group.
- [4] Inzelt, *Conducting Polymers-A New Era in Electrochemistry* (2008) Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag.
- [5] A. McDiarmid, J. Chiang, M. Halpern, W. Huang, S. Mu, N. Somasiri, W. Wu, S. Yaniger (1985) *Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173–180.
- [6] J. Jyongsik (2006) *Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications*, *Adv. Polym. Sci.*, 199, 189–259.
- [7] A. Malinauskas, J. Malinauskiene, A. Ramanavičius (2005) *Conducting Polymer-based Nanostructured Materials: Electrochemical Aspects*, *Nanotechnology*, 16 (10), R51–62.
- [8] M. Wan (2008) *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. Beijing, Berlin, Heidelberg: Tsingua University Press and Springer Verlag GmbH.
- [9] G. Wallace, G. Spinks, L. Kane-Meguire, P. Teasdale (2009) *Conductive Electroactive Polymers*, 3rd. ed. Boca Raton, London, New York, Telyor& Francis Group.
- [10] A. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. Gardini, J. Torrence (1981) *Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 121, 355–361.
- [11] J. Kankare (1998) *Conducting polymers: Basic Methods of Synthesis and Characterization*, in *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods and Applications*, Wise D.; Wnek G.; Trantolo D.; Cooper J.; Gresser D., Eds. New York, p. 167–199.
- [12] S. Bialozor, A. Kupniewska (2005) *Conducting polymers electrodeposited on active metals*, *Synth. Met.*, 155, 443–449.
- [13] N. Gospodinova, L. Terlemezyan (1998) *Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline*, *Prog. Polym. Sci.*, 23, 1443–1484.
- [14] Ćirić-Marjanović (2013) *Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications*, *Synth. Met.*, 177, 1–47.
- [15] M. Gvozdenović, B. Jugović, J. Stevanović, B. Grgur (2014) *Electrochemical synthesis of electroconducting polymers*, *Hem. Ind.*, 68 (6), 673–684.
- [16] K. Matyjaszewski, T. Davys, Eds. (2002) *Handbook of Radical Polymerization*. Hoboken, John Wiley & Sons.
- [17] J. Heinze, B. Frontana-Urbe, S. Ludwigs (2010) *Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts*, *Chem. Rev.*, 110, 4724–4771.
- [18] Mu, Y. Yang (2008) *Spectral Characteristics of Polyaniline Nanostructures Synthesized by Using Cyclic Voltammetry at Different Scan Rates*, *J. Phys. Chem. B*, 112 (37) 11558–11563.
- [19] V. Gupta, N. Miura (2005) *Large-area Network of Polyaniline Nanowires Prepared by Potentiostatic Deposition Process*, *Electrochem. Commun.*, 7(10) 995–999.
- [20] J. Zang, M. Chang, B. Shu-Juan, C. Xiaoqiang, B. Qiaoliang, S. Chang (2008) *Template-Free Electrochemical Synthesis of Superhydrophilic Polypyrrole Nanofiber Network*, *Macromolecules*, 41(19) 7053–7057.

- [21] J. Wang, S. Chan, R. Carlson, Y. Luo, G. Ge, R. Ries, J. Heath, H. Tseng (2004) Electrochemically Fabricated Polyaniline Nanoframework Electrode Junctions That Function as Resistive Sensors, *Nano Lett.*, 4 (9) 1693–1697.
- [22] Z. Tang, L. Shaoqin, Z. Wang, S. Dong, E. Wang (2000) Electrochemical Synthesis of Polyaniline Nanoparticles, *Electrochem. Commun.*, 2 (1) 32–35.
- [23] P. Innis, I. Norris, L. Kane-Maguire, G. G. Wallace (1998) Electrochemical Formation of Chiral Polyaniline Colloids Codoped with (+) - or (-) -10-Camphorsulfonic Acid and Polystyrene Sulfonate, *Macromolecules*, 92 6521–6528.
- [24] V. Aboutanos, L. Kane-Maguire, G. Wallace (2000) Electrosynthesis of polyurethane-based core-shell PAN (+)/ -HCSA colloids, *Synth. Met.*, 114 313–320.
- [25] H. Okamoto, T. Kotaka (1998) Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: Effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films, *Polymer*, 39 4349–4358.
- [26] H. Okamoto, T. Kotaka (1999) Effect of counter ions in electrochemical polymerization media on the structure and responses of the product polyaniline films III . Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization, *Polymer*, 40 407–417.
- [27] J. Lippe, R. Holze (1992) The anion-specific effect in the overoxidation of polyaniline and polyindoline, *J. Electroanal. Chem.*, 339 411–422.
- [28] V. Kertez, G. Inzelt, S. Pruneanu, E. Csaho, È. Lora (1998) Electrochemical quartz crystal microbalance study of the influence of the solution composition on the behaviour of poly(aniline) electrodes, *Electrochem. Commun.*, 43 2305–2323.
- [29] J. Giz, S de Albuquerque Maranhão, R. Torresi (2000) AFM Morphological Study of Electropolymerised Polyaniline Films Modified by Surfactant and Large Anions, *Electrochem. Commun.*, 2(6) 377–381.
- [30] M. Deepa, S. Ahmad (2008) Polypyrrole films electropolymerized from ionic liquids and in a traditional liquid electrolyte: A comparison of morphology and electro-optical properties, *Eur. Polym. J.*, 44(10) 3288–3299.
- [31] D. Zhang, Y. Wang (2006) Synthesis and Applications of One-dimensional Nano-structured Polyaniline: An Overview, *Mat. Sci. Eng. B*, 134 (1) 9–19.
- [32] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M. Sangaranarayanan (2013) Conducting Polymers-based Electrochemical supercapacitors—Progress and Prospects, *Electrochimica Acta*, 101(7) 109–129.
- [33] Y. Long, M.M. Li, G. Changzhi, M. Wan, J.L. Duvail, L. Zongwen, Z. Fan. (2011) Recent Advances in Synthesis, Physical Properties and Applications of Conducting Polymer Nanotubes and Nanofibers, *Prog. Polym. Sci.*, 36 (10) 1415–1442.
- [34] S. Choi, S. Park (2010) Electrochemical Growth of Nanosized Conducting Polymer Wires on Gold Using Molecular Templates, *Adv. Mater.*, 20 1547–1549.
- [35] T. Ahuja, D. Kumar (2009) Recent Progress in the Development of Nano-structured Conducting Polymers/nanocomposites for Sensor Applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136 (1) 275–286.
- [36] D. Jambrec, M. Gvozdenović, M. Antov, B. Grgur, B. Jokić, J. Stevanović, B. Jugović (2011) Electrochemically deposited nanofibrous polyaniline for amperometric determination of glucose, *Dig. J. Nanomater. Bios.*, 7, 785–794.
- [37] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, M. Omastová, (2007) Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation, *Eur. Polym. J.*, 43, 2331–2341.
- [38] S. H. Cho, S. K. Tae, L. J. Ypoung (2007) Recent Advances in Polypyrrole in Conducting Polymers-Theory, Synthesis, Properties and Characterization, T. Skotheim and J. Reynolds, (Eds.), *Teyor& Francis Group*, p. 1–87.
- [39] T. Vernitskaya, O. Efimov, Polypyrrole : a conducting polymer ; its synthesis , properties and applications (1997) *Russ. Chem. Rev.*, 66, 443–457.
- [40] J. Joo, K. Park, B. Kim, M. Kim, S. Lee, C. Jeong, J. Lee (2003) Conducting Polymer Nanotube and Nanowire Synthesized by Using Nanoporous Template: Synthesis, Characteristics, and Applications, *Synth. Met.*, 135-136 (4), 7–9.
- [41] M. Li, Y. Jinying, G. Shi (2008) Electrochemical Fabrication of Nanoporous Polypyrrole Thin Films, *Thin Solid Films*, 516 (12), 3836–3840.
- [42] S. Demoustier-Champagne, P.Y. Stavaux (1999) Effect of Electrolyte Concentration and Nature on the Electropolymerized Polypyrrole Nanotubules, *Chem. Mater.*, 11(3), 829–834.
- [43] G. Lu, C. Li, G. Shi (2006) Polypyrrole Micro- and Nanowires Synthesized by Electrochemical Polymerization of Pyrrole in the Aqueous Solutions of Pyrenesulfonic Acid, *Polymer*, 47 (6), 1778–1784.
- [44] J. Wang, X. Mo, D. Ge, Y. Tian, Z. Wang, S. Wang (2006) Polypyrrole Nanostructures Formed by Electrochemical Method on Graphite Impregnated with Paraffin, *Synth. Met.*, 156 (7-8), 514–518.
- [45] P. Fedorko, M. Trznadel, A. Pron, D. Djurado, J. Planès, J. P. Travers (2010) New analytical approach to the insulator–metal transition in conductive polyaniline, *Synth. Met.*, 160, 1668–1671.
- [46] A. Pron, P. Rannou (2002) Processible conjugated polymers : from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 135–190.
- [47] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová (2010) Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 1420–1481.
- [48] J. Stejskal, I. Sapurina (2005) Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 77, 815–826.
- [49] S. Mu, J. Kan (1996) Evidence for the autocatalytic polymerization of aniline, *Electrochim. Acta*, 41, 1593–1599.

- [50] S. Mu, C. Chen, J. Wan (1997) The kinetic behavior for the electrochemical polymerization of aniline in aqueous solution, *Synth. Met.*, 88, 249–254.
- [51] Y. Cao, T. Mallouk (2008) Morphology of Template-Grown Polyaniline Nanowires and Its Effect on the Electrochemical Capacitance of Nanowire Arrays, *Chem. of Mater.*, 20 (11), 5260–5265.
- [52] M. Delvaux, J. Duchet, P.-Y. Stavaux, R. Legras, S. Demoustier-Champagne (2000) Chemical and Electrochemical Synthesis of Polyaniline Micro- and Nano-tubules, *Synth. Met.*, 113 (3), 275–280.
- [53] L. Zhang, X. Jiang, L. Niu, S. Dong (2006) Syntheses of Fully Sulfonated Polyaniline Nano-networks and Its Application to the Direct Electrochemistry of Cytochrome C." *Biosens. Bioelectron.*, 21 (7), 1107–1115.
- [54] G. Li, Z. Feng, J. Zhong, Z. Wang, Y. Tong (2010) Electrochemical Synthesis of Polyaniline Nanobelts with Predominant Electrochemical Performances, *Macromolecules*, 43 (5), 2178–2183.

ABSTRACT

NANOSTRUCTURED INTRINSICALLY CONDUCTING POLYMERS FORMED BY ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS

Due to unique properties of intrinsically conducting polymers (ICP) such as: electrical conductivity, reversible electrochemistry, optical activity, biocompatibility, environmental and corrosion stability, they still represent a base for both theoretical and practical studies. The mentioned properties open up possibilities for practical application in the field of electrochemical systems for energy storage and conversion, sensors, biosensors, antistatic coatings, magnetic shielding, active corrosion protection etc. Bearing in mind that nanostructurization of materials lead to improvement of physical and chemical properties, there is a growing interest in the development of nanosized ICP. Nanosized ICP can be prepared by both chemical and electrochemical procedures. Although chemical synthesis is a common approach, there are also not a few studies of electrochemical synthesis of ICP. The aim of this paper is to review literature dedicated to electrochemical formation of nanostructured ICP with special attention dedicated to polyaniline and polypyrrole as the most popular ICPs.

Keywords: *Intrinsically conducting polymers, electrochemical synthesis, polypyrrole, polyaniline.*

Review paper

Paper received: 15. 11. 2015.

Paper accepted: 25. 12. 2015.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis