

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
Master akademske studije, šk. 2016-2017.

**Metode i metodologija
fizičkohemijskih istraživanja (MMFHI)
-UVODNO PREDAVANJE-**

Prof. dr Gordana Ćirić-Marjanović

Sadržaj predavanja

- Upoznavanje sa sadržajem predmeta, predispitnim obavezama i načinom polaganja ispita
- Pojmovi metod i metodologija
- Opšti kvaliteti u metodologiji naučnih/fizičko-hemijskih istraživanja
- Pregled disciplina fizičke hemije i metoda fizičko-hemijskih istraživanja
- Proces naučnog istraživanja
- Pisanje naučnog rada
- Prezentacija naučnih rezultata
- Master rad

Sadržaj predmeta

R. br.	Datum predavanja	Nastavnik	Tema predavanja
1.	27.10. 2016.	Prof. dr Gordana Ćirić-Marjanović	Uvodno predavanje (Sadržaj predmeta, predispitne obaveze i način polaganja ispita. Opšti kvaliteti u metodologiji naučnih/ fizičkohemijskih istraživanja. Pregled disciplina fizičke hemije i metoda fizičkohemijskih istraživanja. Proces naučnog istraživanja. Pisanje naučnog rada. Prezentacija naučnih rezultata. Izrada master rada)
2.	03. 11. 2016.	Vanr. prof. dr S. Jerosimić Vanr. prof. dr Igor Pašti	Metode i metodologije u kvantnoj hemiji
3.	10. 11. 2016.	Doc. dr Mihajlo Etinski	Metode i metodologije u statističkoj termodinamici
4.	17. 11. 2016.	Vanr. prof. dr Igor Pašti	Metode i metodologije u elektrohemiji
5.	24. 11. 2016.	Prof. dr Dragomir Stanisavljev	Metode i metodologije u hemijskoj kinetici
6.	01. 12. 2016.	Prof. dr Gordana Ćirić-Marjanović	Metode i metodologije u fizičkoj hemiji materijala (polimeri, ugljeni materijali, kompoziti, nanomaterijali...)
7.	08. 12. 2016.	Doc. dr Bojana Nedić Vasiljević	Metode i metodologije u fizičkoj hemiji materijala (porozni neorganski materijali, kristalna jedinjenja...)
8.	15. 12. 2016.	Doc. dr Bojana Nedić Vasiljević	Metode i metodologije u fizičkoj hemiji koloidnog stanja
9.	22. 12. 2016.	Vanr. prof. dr Ljubiša Ignjatović	Metode i metodologije u fizičkoj hemiji životne sredine
10.	29. 12. 2016.	Vanr. prof. dr Miloš Mojović	Metode i metodologije u biofizičkoj hemiji
11.	12. 01. 2016.	Prof. dr. Borivoj Adnađević	Priprema studije opravdanosti i baznog tehno-ekonomskog projekta
12.	19.01. 2017.	Vanr. prof. dr Igor Pašti, Predavač po pozivu	Priprema naučno-istraživačkog projekta. Zaštita intelektualne svojine (patenti, tehnička rešenja...). Etički principi i problemi u naučnom istraživanju (plagijarizam, auto-plagijarizam, fabrikovanje rezultata...)

Ocena

Predispitne obaveze	Broj poena	Završni ispit	Broj poena
Aktivnost u toku predavanja	10	^b Pismeni	60
^a Domaći zadatak	30	Usmeni	-

^a**Domaći zadatak:** nakon ciklusa predavanja iz pojedinih oblasti fizičke hemije, tj. nakon 10-og predavanja (29. 12. 2016.), studenti će biti podeljeni prema azbučnom redu u grupe od po 3–5 studenata, svaka grupa studenata će dobiti po jednu od ponuđenih tema iz 9 oblasti fizičke hemije iz kojih su prethodno slušali predavanja (predavanja 2-10) i pisati **pregledni rad** iz te oblasti koji će oceniti odgovarajući nastavnik; student dobija od nastavnika polaznu literaturu/smernice; rok da student preda domaći zadatak nastavniku je 14 dana od dana dobijanja teme.

^b**Završni ispit (pismeni):** student izvlači i polaže **test iz jedne od 11 tematskih celina** (predavanja 1-12), test sadrži pitanja za koje se odgovor zaokružuje i/ili za koje se odgovor piše.

Pojmovi metoda i metodologija - razlika !

Ova dva pojma se često (pogrešno) poistovećuju ili se njihova značenja zamenjuju.

Metode (istraživačke metode) predstavljaju **instrumente, procese, tehnike pomoću kojih istraživač dobija, sakuplja podatke**, tj. **konkretna sredstva kojima se vrši istraživanje**.

Različite nauke koriste različite metode (npr. u društvenim naukama se koristi intervju kao metod).

Kako se dobijaju podaci u fizičkohemijским istraživanjima?

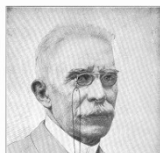
Korišćenjem različitih specifičnih tehnika (npr. spektroskopskim).

Reč **metodologija** je izvedena od reči **metod**, kojoj se dodaje nastavak **ology** koji znači disciplina koja se studira, grana znanja.

Metodologija u suštini znači *studiju/opis/analizu koje će se standardi, modeli, obrasci, pravila, principi, uzori, faze, postulati, kao i kvalitativne ili kvantitativne tehnike (metode) primeniti u odredjenom istraživanju, u odredjenoj naučnoj disciplini*.

Metodologija je generalna *istraživačka strategija* koja pored ostalog, *identifikuje i metode* koje će se koristiti u istraživanju, može se reći a je to analiza potrebna u *dizajniranju istraživanja*.

Opšti kvaliteti u metodologiji naučnih/fizičko-hemijskih istraživanja



Henry Le Chatelier

H. Le Chatelier

Journal of Chemical Education 7 (1930) 2584-2589

THE METHODOLOGY OF SCIENTIFIC RESEARCH*

HENRY M. LE CHATELIER, FACULTY OF SCIENCE, UNIVERSITY OF PARIS, PARIS, FRANCE

Opšti kvaliteti/elementi u metodologiji naučnog istraživanja (i razlozi za uspeh genijalnih naučnika):

1. Dar posmatranja

– sposobnost da se fokusira pažnja na činjenice koje se pojavljuju neočekivano; to je delom prirodan dar, ali se može razviti i odgovarajućim načinima edukacije; primer: Lord Rayleigh je primetio neslaganje između gustine azota dobijenog iz vazduha i azota dobijenog sintetski, ovo je vodilo otkriću retkih gasova u atmosferi.

2. Sposobnost spajanja ideja, sposobnost da se iskoriste i ujedine prethodno akumulirane činjenice

– sposobnost da se spoji u određeno vreme veliki broj činjenica koje su se akumulirale u memoriji istraživača

3. Sposobnost pravljenja korelacija između činjenica i izvođenja smislenih zaključaka

4. 'Zdrav razum' (zdravo razmišljanje) i kritičko mišljenje

– potrebni u a) odabiru oblasti istraživanja, b) u izboru hipoteza koje služe kao polazne tačke u istraživanju, c) u interpretaciji eksperimentalnih rezultata, d) u postavljanju novih naučnih teorija i izboru nove naučne terminologije potrebne za njih ...

– da bi neko postao uspešan naučnik nije dovoljno da bude odličan eksperimentator; suštinski je važno dobro odabrati oblast istraživanja kojoj ćemo se posvetiti, oblast istraživanja bi trebalo da bude od nekog opšteg značaja (sa aspekta napredne teorije ili sa aspekta generalne dobrobiti čovečanstva...)

– razumno/pravilno odabrane hipoteze dovešće brže, uz manje rada, do korisnih rezultata (mada nije isključeno da i apsurdna hipoteza može dovesti do interesantnih zaključaka)

– veoma je bitno kritičko mišljenje u tumačenju naučnih rezultata, pri tome treba posebno voditi računa o eksperimentalnim greškama koje su neizbežne (neretko se dešavalo da se rezultat koji je posledica eksperimentalne greške protumači kao novo svojstvo materije i sl).

NASTAVAK

5. Entuzijizam, marljivost, posvećenost u istraživanju; balans sa kritičkim mišljenjem.

6. Kreativno mišljenje -glavni elementi kreativnog mišljenja su **asocijacija, analogija i intuicija**

-asocijacija je jedan od najvažnijih elemenata kreativnog mišljenja, preduslov za asocijaciju je činjenično znanje

-intuicija se može posmatrati kao asocijacija između veoma udaljenih situacija; asocijacija i intuicija su međusobno blisko povezane

Samo kreativno mišljenje međutim nije dovoljno za otkriće ili pomak ka istini.

7. Kritička analiza pretpostavki, eksperimentalne (teorijske) postavke i rezultata

8. Ponavljanje merenja i eksperimenata.

Repetitio est mater studiorum - Ponavljanje je majka nauke.

9. Reproductivnost eksperimenata- osnova za sve eksperimentalne nauke.

Nereproduktivni rezultati mogu ukazivati na pravljenje trivijalnih grešaka, ali takođe rezultat koji odstupa može predstavljati i izazov i moguću naznaku značajnog otkrića. U svakom slučaju, razlog za nereproduktivnost mora da se pronadje, a pre donošenja validnih zaključaka mora se postići reproductivnost rezultata. Reproductivni rezultati su potreban ali ne i dovoljan uslov za smislene spekulacije i donošenje smislenih zaključaka.

NASTAVAK 

10. Relacija mentor (učitelj) – učenik

Student/mlađi istraživač uči u velikoj meri od svog mentora. Ali i mentor uči od studenta, tako da je reč često o sinergizmu.

11. Timski rad

Savremena fizička hemija traži timski rad, kojim se različite uže ekspertize ujedinjuju da bi se studija problema uradila što kompletnije i bolje. Na primer, u istom projektu mogu učestvovati stručnjaci za karakterizaciju materijala različitim fizičkohemijским metodama ali, s obzirom da je fizička hemija i multidisciplinarna nauka, u istraživanja mogu biti uključeni i stručnjaci iz drugih oblasti, npr. biolozi, farmaceuti (npr. ispitivanje antimikrobne aktivnosti novih materijala), iz oblasti medicine (primena zračenja ili NMR tehnike u terapiji i dijagnostici bolesti), itd.

12. Etički principi

Dva su osnovna etička pravila za naučnike: **istraživati zbog istine i istraživati za dobrobit društva**. Istraživački rad povezan je sa nizom etičkih pitanja, počev od izbora predmeta naučnog istraživanja, preko publikovanja rezultata, pa sve do primene rezultata u određene svrhe. Kod izbora teme istraživanja glavni etički problemi javljaju se u vezi sa potencijalnim opasnostima koje rezultat može da izazove.. Pravila naučne etike studenti pre svega uče od svojih nastavnika i mentora..

THE METHODOLOGY OF SCIENTIFIC RESEARCH*

HENRY M. LE CHATELIER, FACULTY OF SCIENCE, UNIVERSITY OF PARIS, PARIS, FRANCE

Common sense is a most rare mental quality and is most difficult to acquire. Its development is one of the most important objectives of those studies known as the classical humanities. A curriculum involving nothing but science is very likely to warp the judgment by blinding the pupil to the fallacy of pure logic; literary studies in general are much better in this regard because the diversity of moral and social phenomena which they present tend to familiarize the mind with the complexity of the possible points of view. Almost all eminent scientists received an education which was predominantly literary. This was the case with Pascal, Descartes, Huyghens, Lavoisier, the Carnots (father and son), Ampère, Claude Bernard, Berthelot, etc.

In conclusion, the writer wishes to stress the fact that the proper way to train scientists is not to overload the memory of students daily with information, in the belief that to develop a taste for science it is necessary above all to endow their intellectual faculties with a certain orientation and a certain diligence. This is an opinion formulated by the Greeks, for Plutarch said long ago, "The child's mind is not a vessel to be filled, but a fire to be kindled." Recently the American efficiency engineer, F. W. Taylor, re-

Scientific Methodology and Ethics in University Education

A popular dictum is that schools should not teach factual knowledge but only effective ways of thinking—how to make correlations and meaningful conclusions. According to this view, it is superfluous to learn “facts” because it is easy to find them in books. This argument is naive and dangerous. First, it is theoretically possible to make correlations by knowing only two facts, but in reality a great number of facts are needed to discover whether there is any correlation among them. Scientific thinking does not occur in vacuo. Its essence is to clarify whether a “fact” is, indeed, a fact and to analyze facts to discover laws that govern the changes in facts as a consequence of changes in certain conditions. Second, considerable factual knowledge is necessary to carry out any experimental work. Without this knowledge experimentation would be meaningless as well as dangerous.

Suština naučnog mišljenja/istraživanja je da razjasni da li je pretpostavljena ‘činjenica’ zaista činjenica i da analizira činjenice (rezultate merenja) kako bi se otkrili zakoni koji upravljaju promenama u činjenicama (merenim veličinama), nastalim kao posledica promena određenih uslova.

Značajno činjenično znanje je potrebno da bi se sprovodio bilo kakav eksperimentalan rad. Bez ovog znanja eksperimentisanje bi bilo besmisleno i čak opasno.

Fizička hemija...

M. V. Lomonosov: Fizička hemija je nauka koja koristi zakone i eksperimente fizike da bi objasnila šta se dešava u smeši supstancija za vreme hemijske reakcije.

Физичка хемија примењује физичке концепте и методе (математички оквир и квантитативни приступ, инструменте и технике мерења) на хемијске проблеме и карактеризацију система на себи својствен начин.

Fizička hemija je **interdisciplinarna nauka**, koja popunjava prazninu izmedju fizike i hemije i povezuje ih, to je oblast koja se razvila iz kombinacije fizike i hemije.

Fizička hemija koristi principe i metode i hemije i fizike, proučava **kako hemijska struktura utiče na fizička svojstva materije**.

Fizikohemičar

- koristeći teorije fizike i matematičke metode dolazi do razumevanja hemijskih svojstava materije (jedinjenja, materijala) i procesa na nivou atoma i molekula
- sprovodi simulacije, molekulski modelovanja, razvija matematičke jednačine, za analizu/objašnjeње i predviđanje pojava i procesa,
- proučava interakcije atoma i molekula sa zračenjem i dolazi do informacija o strukturi materije i svojstvima materije...
- proučava veze izmedju električne energije i hemijske promene
- proučava veze izmedju toplote i hemijskih reakcija...
- na osnovu promene određenih fizikohemijskih svojstava prati/predviđja brzinu hemijskih reakcija...

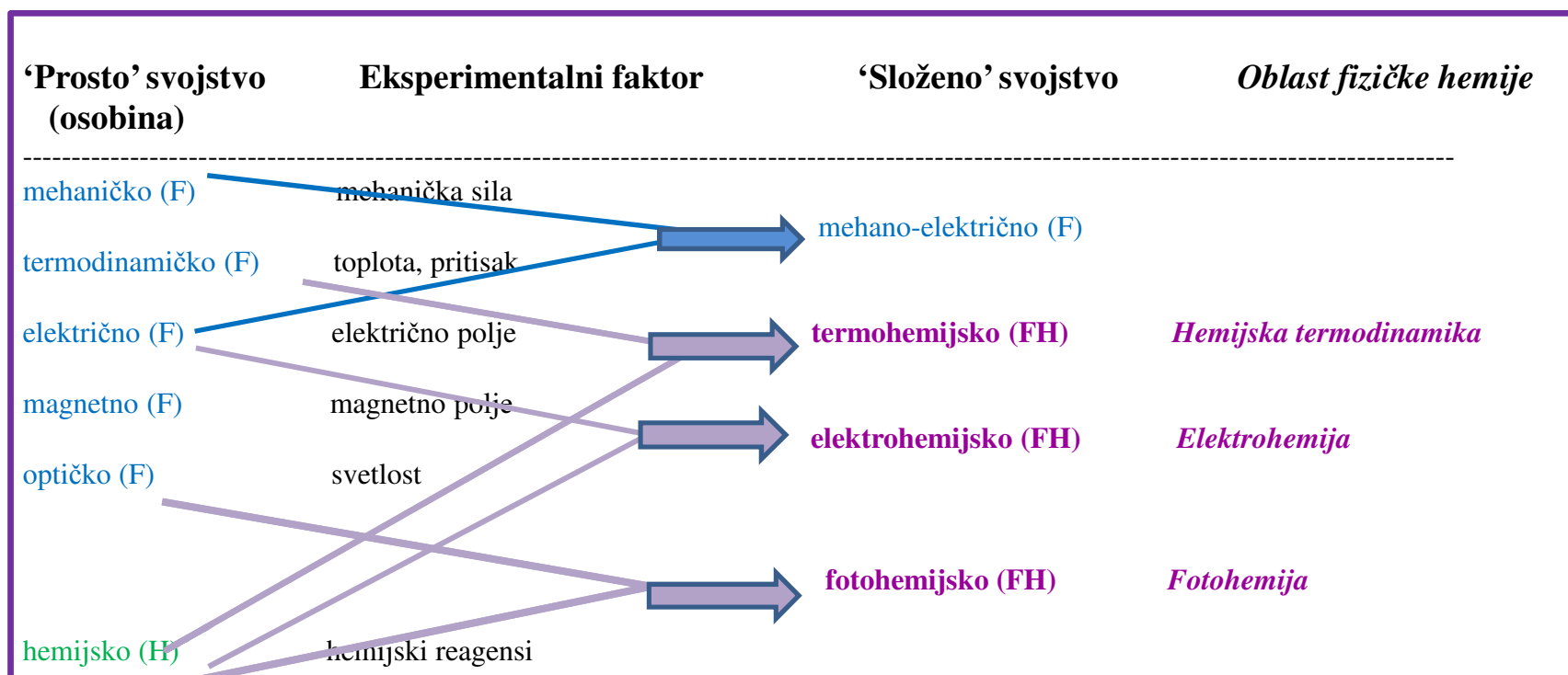
Pregled glavnih disciplina (grana) fizičke hemije

- **Elektrohemija** (studira interakcije atoma, molekula, jona i električne struje)
- **Hemijska kinetika** (studira brzine hemijskih reakcija)
- **Hemijska termodinamika/Termohemija** (studira kako je toplota povezana sa hemijskom promenom)
- **Kvantna hemija/Molekulska kvantna mehanika** (kvantna mehanika primenjena na hemijske sisteme-proučavanje strukture i spektara molekula kvantnohemijskim metodama)
- **Spektrohemija** (studira strukturu atoma i molekula pomoću spektara)
- **Fotohemija** (hemijski efekti svetlosti, fotohemijske reakcije)
- **Hemija površina** (hemijske reakcije na površinama)
- **Biofizička hemija** (fizička hemija bioloških sistema i fenomena)
- **Fizička hemija čvrstog stanja** (struktura i fizičkohemijska svojstva kristalnih jedinjenja, fazni prelazi)
 - **Fizička hemija makromolekula** (struktura i fizičkohemijska svojstva makromolekula)
- **Statistička termodinamika** (zračunavanje termodinamičkih veličina sistema na osnovu dinamičkog ponašanja njegovih mikroskopskih konstituenata)
- **Radiohemija i nuklearna hemija** (hemija radioaktivnih materijala, primena radioaktivnosti u studiji hemijskih reakcija, nuklearne reakcije...)
- **Fizička hemija životne sredine** (fizička hemija u studiji vode, vazduha, zemljišta, zagađujućih supstancija..)
- **Fizička organska hemija** (veza strukture i reaktivnosti organskih molekula, primena fizičkohemijskih metoda u studiji organskih molekula)

Физичкохемијска својства

Да би се говорило о **физичкохемијском својству**, **хемијски фактор** (тј. хемијски реагенс, супстанција, хемијска промена) мора бити укључен, поред осталих, као један од релевантних фактора.

На пример, у науци о материјалима, може се направити јасна разлика између **хемијских (X)**, **физичкохемијских (ФХ)** и **физичких (Ф)** својстава материјала :



Fizičkohemijske metode

eksperimentalne

računske

Ab initio , semi-empirijske , DFT kvantnohemijske metode,
Molekulska dinamika, Monte Karlo metoda...

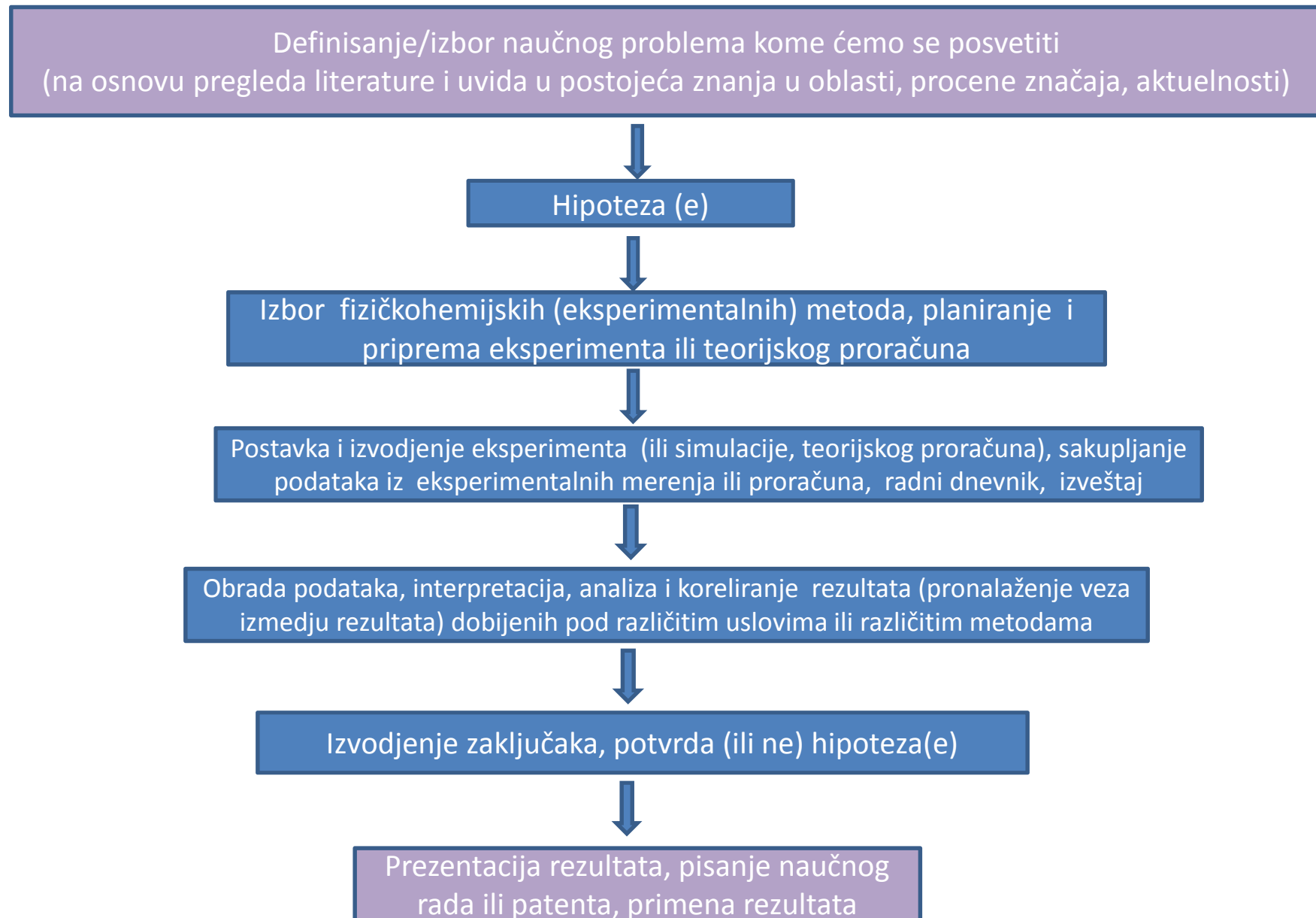
Elektrohemija: potenciodinamičke (ciklovoltometrija), potenciostatske, galvanostatske, elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS), polarografija..

Spektroskopija: FTIR , Raman, UV-Vis, EPR, NMR, XPS (fotoelektronska spektroskopija rendgenskih zraka), fluorescentna spektroskopija , AES (Auger-ova elektronska spektroskopija), EDS (energijski disperzivna spektroskopija), AAS, ...

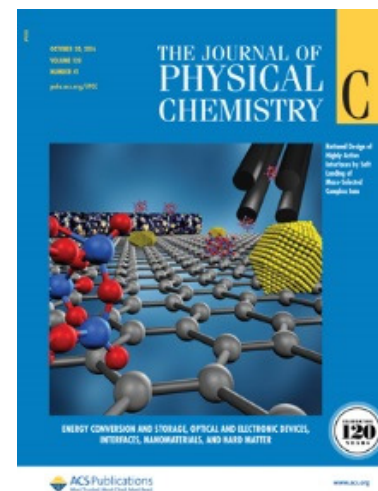
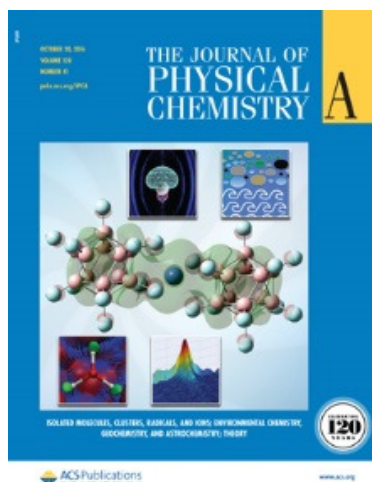
Fizička hemija čvrstog stanja, makromolekula, materijala: XRD, SAXS (Small-angle X-ray scattering), mikroskopije (SEM, TEM, STM, AFM...), masena spektrometrija, GPC (gelpropusna hromatografija), TGA, DTA, DSC, + spektroskopske, elektrohemijske...

Hemija površina: DLS, merenje zeta potencijala (zetasiser), mikroskopske tehnike, FCS (fluorescentna korelaciona spektroskopija), SERS (surface enhanced Raman spectroscopy), CD (cirkularni dihiroizam)... i druge.

Proces (glavne faze) fizičkochemijskog istraživanja



Pisanje naučnog rada



Tip naučnog rada publikovanog u časopisu

Article (originalan naučni rad)- prikazuje originalnu naučnu studiju, istraživanje

Review article (pregledni, revijalni rad)- daje pregled najvažnijih rezultata i najuticajnijih radova u datoj oblasti, daje smernice daljem razvoju oblasti; **mini-review** article

Letter- kratak rad sa značajnim novim rezultatima koji zahtevaju brzo publikovanje

Comments (komentari) - u takvoj publikaciji daju se kritike, primedbe, komentari na nečiji prethodno publikovani rad. Često se publikuje i odgovor autora originalnog rada na te komentare, takodje kao Comments.

Originalan naučni rad (Article) publikovan u naučnom časopisu sadrži sledeće celine:

Naslov rada (treba da bude specifičan i informativan)

Imena autora, naziv i adresa njihove ustanove, informacija o corresponding autoru

Izvod /Abstract (to je sažet pregled rada; daje predmet rada, eksperimentalni ili teorijski pristup, najznačajnije rezultate i glavne zaključke- treba da bude što informativniji, obično 100-200 reči)

Ključne reči /Key words

Uvod /Introduction (opisuje vezu te studije sa prethodno publikovanim radovima, navodi predmet, razloge/značaj, originalnost, cilj istraživanja, doprinos novom znanju u oblasti – novelty)

Eksperimentalni deo (Materijali i metode)/Experimental (Materials and methods)

Rezultati i diskusija/Results and discussion

- slike (grafici, fotografije, sheme)
- tabele
- jednačine
- hemijske reakcije

Zaključak/Conclusions

Dodatni materijal /Supporting information

Zahvalnica /Acknowledgments

Literatura/References

Struktura rukopisa rada (manuscript) data je u **Guide for authors (Author Guidelines)** časopisa.

Svaki naučni časopis ima svoje zahteve, koji se odnose na tematiku radova (scope), strukturu rukopisa, tehničke detalje, nomenklaturu, etička pravila...

Uputstvo za autore rada /Guidelines for authors

http://pubs.acs.org/paragonplus/submission/jpchax/jpchax_authguide.pdf



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

THE JOURNAL OF
**PHYSICAL
CHEMISTRY**

Information for Authors of Papers (Revised May 2016)

CONTENTS (click on the topic)

Journal Scope | Manuscript Types

Manuscript Preparation – Manuscript Format – Title – Authorship – Abstract – Introduction – Experimental and/or Theoretical Methods – Results/Discussion – Conclusions – Appendices – Acknowledgment/Dedication – Supporting Information Paragraph – References – Tables – Figure Captions – Figures – Table of Contents (TOC) Image – Author Biographies – Preparing and Submitting Manuscripts Using TeX/LaTeX – ORCID – Data Management and Reporting of Raw Data

Artwork – General Considerations – Quality – Resolution – Size – Color – Chemical Structures – Schemes – Charts – Cover Art – Web-Enhanced Objects

Assistance with Improving Your Manuscript | Submission of Manuscripts | Ethics | Editorial Peer Review Process | Just Accepted Manuscripts | ASAP Publication | Supporting Information

General Information – Guidelines for Structural Data – Nomenclature | **ACS Paragon Plus Tips | Revisions and Resubmissions | Journal Publishing Agreement | Permissions and Credit Lines | Proofs and Reprints** – Proofs – ACS Policies for E-prints, ACS AuthorChoice Open Access, and Reprints

Appendix: Examples of Abstracts

JOURNAL SCOPE

The Journal of Physical Chemistry A/B/C is devoted to reporting new and original experimental and theoretical basic research of interest to physical chemists, biophysical chemists, and chemical physicists. Review and Feature Articles, which include extensive discussions on previously published literature, are by invitation only (please refer to the next section on Manuscript Types).

An essential criterion for acceptance of research articles in the journal is that they provide **new physical insight**. Manuscripts that are essentially reporting data or applications of data are, in general, not suitable for publication in *JPC A/B/C*.

***JPC A* (Isolated Molecules, Clusters, Radicals, and Ions; Environmental Chemistry, Geochemistry, and Astrochemistry; Theory)**

- A1 Kinetics and Dynamics
- A2 Spectroscopy, Photochemistry, and Excited States
- A3 Environmental, Combustion, and Atmospheric Chemistry; Aerosol Processes, Geochemistry, and Astrochemistry
- A4 Molecular Structure, Quantum Chemistry, and General Theory

***JPC B* (Biophysical Chemistry, Biomaterials, Liquids, and Soft Matter)**

- B1 Biophysical Chemistry and Biomolecules
- B2 Biomaterials, Surfactants, and Membranes
- B3 Liquids; Chemical and Dynamical Processes in Solution
- B4 Glasses, Colloids, Polymers, and Soft Matter

***JPC C* (Energy Conversion and Storage, Optical and Electronic Devices, Interfaces, Nanomaterials, and Hard Matter)**

- C1 Energy Conversion and Storage; Energy and Charge Transport
- C2 Surfaces, Interfaces, Porous Materials, and Catalysis
- C3 Plasmonics, Optical Materials, and Hard Matter
- C4 Physical Processes in Nanomaterials and Nanostructures

Guidelines for Nanomaterial Papers

To be appropriate for publication in *JPC A/B/C*, nanomaterial papers should demonstrate an improved understanding of a physical process. Papers that emphasize nanomaterial synthesis and characterization are not appropriate for the Journal.

Guidelines for Theory Papers

To be appropriate for publication in *JPC A/B/C*, theory papers must satisfy at least one of the following criteria:

1. provide significant new physical insight into an experimentally relevant system or process
2. present a new theoretical or computational methodology of general interest



Contents lists available at ScienceDirect

Synthetic Metals

journal homepage: www.elsevier.com/locate/synmet



Influence of synthetic conditions on the structure and electrical properties of nanofibrous polyanilines and their nanofibrous carbonized forms



Aleksandra Janošević Ležaić^a, Danica Bajuk-Bogdanović^b, Marija Radoičić^c,
Vladimir M. Mirsky^d, Gordana Ćirić-Marjanović^{b,*}

^a University of Belgrade-Faculty of Pharmacy, Department of Physical Chemistry and Instrumental Methods, Vojvode Stepe 450, 11221 Belgrade, Serbia

^b University of Belgrade-Faculty of Physical Chemistry, Studentski trg 12-16, 11158 Belgrade, Serbia

^c Vinča Institute of Nuclear Science, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia

^d Institute of Biotechnology, Department of Nanobiotechnology, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, 01968 Senftenberg, Germany

Prvi autor je obično istraživač koji je uradio najveći deo eksperimentalnih merenja, i/ili je odgovoran u velikoj meri za analizu podataka i pripremu prve verzije rukopisa, često je to mlađi istraživač ili student-doktorant.

Corresponding autor (označen zvezdicom *) je obično stariji (senior) istraživač, rukovodilac, koji je dao glavnu ideju za dato istraživanje i intelektualni doprinos radu, dizajnirao i odobrio procedure i metode koje su primenjene u datom istraživanju, odgovoran je za celokupnu korespondenciju sa uredništvom časopisa tokom procesa publikovanja rada, korekcije i revidiranje rukopisa kao odgovor na recenziju, sve do prihvatanja rukopisa za štampu i probnog primerka (proof-a).

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2015

Received in revised form 9 January 2016

Accepted 21 January 2016

Available online xxx

Keywords:

Nanofibers

Carbonization

Conductivity

Polyaniline

Zeta-potential

Isoelectric point

ABSTRACT

Nanofibrous polyanilines (PANIs) were synthesized by several oxidative polymerization pathways that have in common *the presence of excess oxidant(s)* (ammonium peroxydisulfate and its mixture with hydrogen peroxide), *the absence of added acid*, and *the absence of external template (self-assembly process)*. Conducting forms of the synthesized PANI nanofibers (re)doped with various acids were further used as precursors for carbonization process to obtain nanofibrous carbonaceous materials (Carb-PANIs). Morphology, molecular structure, surface properties and electrical characteristics of PANI nanofibrous precursors and their carbonized counterparts were studied by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, by measurements of ζ -potential and determination of isoelectric points, as well as by measurements of electrical conductivity.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

2. Experimental

2.1. Syntheses of nanofibrous PANIs

Aniline (p.a., >99.5%, Centrohem, Serbia) was distilled under reduced pressure prior to use. APS (p.a., Centrohem, Serbia) has been used as received. PANI samples were synthesized by using three different procedures.

- 1) *Procedure 1*: PANI hydrochloride, denoted hereafter as PANI1-HCl, was prepared by template-free procedure reported in [15]

2.2. Deprotonation and redoping of PANI samples

A part of the synthesized PANI samples (PANI1-HCl and PANI2-H₂SO₄) was deprotonated. 1 g of sample was suspended in 5% NH₄OH and incubated for 24 h. The formed PANI base was filtered, rinsed with 1 L of distilled water and dried. Deprotonated samples PANI1-HCl-dedop and PANI2-H₂SO₄-dedop were treated (redoped) with H₃PO₄ and H₃BO₃: 1 g of the deprotonated sample was suspended in 100 mL of 1 M H₃PO₄ (aq) or in 200 mL of 0.5 M H₃BO₃ (aq) and incubated for 24 h. Redoped sample was filtered and rinsed with 100 mL of aqueous solution of corresponding acid (1 M H₃PO₄ (aq) or 0.5 M H₃BO₃ (aq)) and 100 mL ethanol. Redoped samples derived from PANI1-HCl are denoted hereafter as PANI1-H₃PO₄ and PANI1-H₃BO₃. Redoped samples derived from PANI2-H₂SO₄ are denoted hereafter as PANI2-H₃PO₄ and PANI2-H₃BO₃.

2.4. Characterization techniques and procedures

Samples morphology was characterized by scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-6610 LV (JEOL Ltd., Japan). The conductivity of powdered PANI and Carb-PANI samples pressed into pellets was measured between two stainless pistons at room temperature using ac bridge (Wayne Kerr Universal Bridge B 224) at 1.0 kHz. During the measurement the pressure was maintained at the 375 MPa. Raman spectra, excited with a 532 nm diode solid state laser, were collected on a Thermo Scientific DXR Raman microscope, equipped with research optical microscope and CCD detector. The laser beam was focused on the sample placed on X-Y motorized sample stage using objective magnification $\times 50$.

3.2. Electrical conductivity and morphology of PANI and Carb-PANI samples and the yield of the carbonization

Electrical conductivities of the synthesized PANI precursors and corresponding carbonized samples are shown in Table 1.

The conductivity of PANI1-HCl ($1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) prepared by procedure I is comparable to the conductivity of PANI nanofibers reported in Ref. [15] ($4.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). The conductivity of the sample doped with sulfuric acid, synthesized by procedure II (PANI2-H₂SO₄), is lower than the conductivity of PANI sample

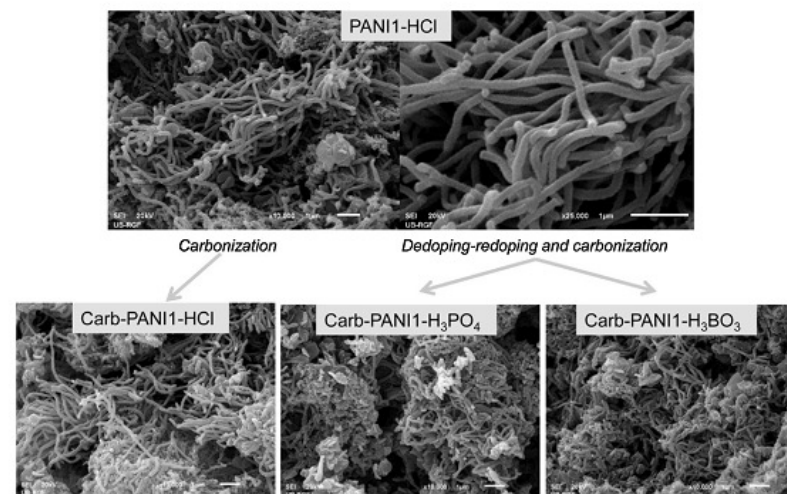


Fig. 2. SEM images of the samples PANI1-HCl, Carb-PANI1-HCl, Carb-PANI1-H₃PO₄ and Carb-PANI1-H₃BO₃.

obtained temperature-time profiles have similar shape to that observed during oxidation of aniline in water with initial molar ratio APS/aniline 1.25. In that case the first and the second exothermic phases were proved to be oligomerization and polymerization processes, respectively [6,7]. Type of the oxidant and the mole ratio oxidant/monomer has significant influence on kinetics and thermochemistry of aniline polymerization. The overall reaction is completed much faster for the procedures I and II compared to the procedure III. Decrease of the mole ratio APS/aniline from 3.67 (procedure I and II) till 1 (procedure III) leads to

significant prolongation of the athermal period. Probably it is caused by stronger oxidative properties of APS in comparison with H₂O₂. Also the slope of the temperature profile during both exothermic phases in the procedures I and II is higher. The samples PANI1-HCl, PANI2-H₂SO₄ and PANI3a-H₂SO₄ were isolated from the reaction mixture during the second exothermic phase, while sample PANI3b-H₂SO₄ was isolated after the second exothermic phase when temperature of the reaction mixture started to decrease.

3.3. Molecular structure: Raman spectroscopy

The characteristic bands of emeraldine salt were observed in the Raman spectra of all PANI samples. These bands are positioned at following wavenumbers: 1607–1596 cm⁻¹ (C–C stretching vibrations of the semiquinonoid (SQ) rings), 1540–1538 cm⁻¹ (N–H deformation vibration), 1495–1490 cm⁻¹ (C=N stretching vibration in quinonoid units), 1346–1340 cm⁻¹ (C–N⁺ stretching vibration of delocalized polaronic structures) and 1186–1173 cm⁻¹ (C–H bending in-plane vibrations of SQ rings) [44–46] (Fig. 5). The most prominent band in the Raman spectra of the deprotonated

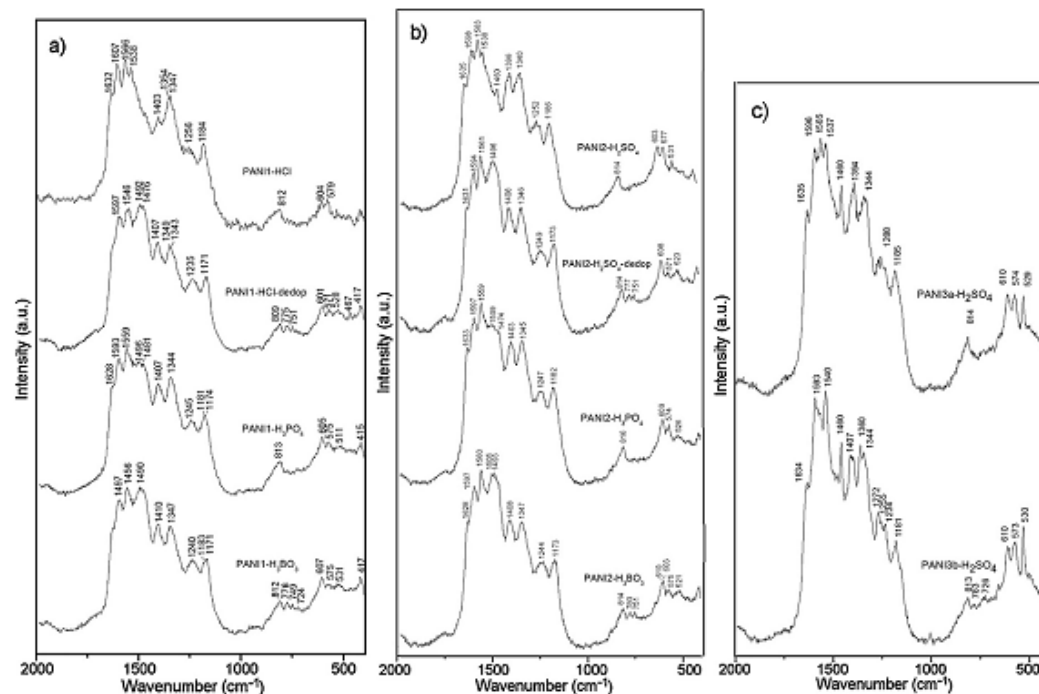


Fig. 5. The Raman spectra of samples (a) PANI1-HCl, PANI1-HCl-dedop, PANI1-H₃PO₄, and PANI1-H₃BO₃, (b) PANI2-H₂SO₄, PANI2-H₂SO₄-dedop, PANI2-H₃PO₄, and PANI2-H₃BO₃, (c). PANI3a-H₂SO₄ and PANI3b-H₂SO₄. Excitation wavelength: 532 nm.

3.5. ζ -potentials of Carb-PANI samples

The values of ζ -potentials of Carb-PANIs measured in 10 mM KCl aqueous sample dispersion are negative (Table 3), showing that Carb-PANI samples are negatively charged. This was the reason that the starting pH value for titrations was 9.

Fig. 9 shows pH influence on ζ -potentials of various Carb-PANI samples during titration from pH 9 till pH 3.

Although PANI2-H₂SO₄, which is the precursor of Carb-PANI2-H₂SO₄, has the mostly acidic value of IP, the IP of the carbonized

Table 3

The values of ζ -potential of dispersions of various Carb-PANIs in 10 mM KCl.

Sample	ζ -potential (mV)
Carb-PANI1-HCl	-50
Carb-PANI2-H ₂ SO ₄	-29
Carb-PANI3a-H ₂ SO ₄	-23
Carb-PANI3b-H ₂ SO ₄	-32

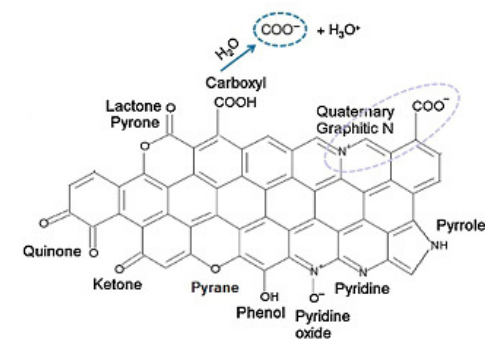


Fig. 10. Possible N- and O-containing functional groups in Carb-PANIs (scheme based on previous works [16,17,20–24]).

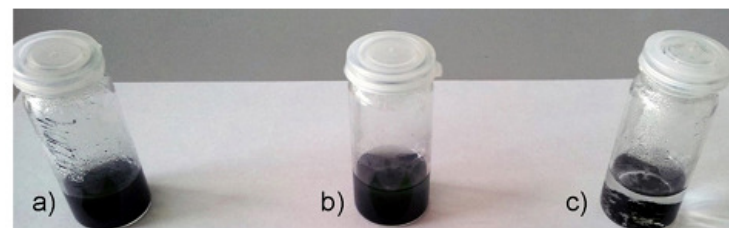


Fig. 8. Photographs of dispersions of PANI samples taken in 24 h after their preparation: (a) PANI2-H₂SO₄, (b) PANI2-H₃PO₄, (c) PANI2-H₃BO₃. The dispersions were prepared by homogenization in an ultrasonic bath for 10 min of 1 mg of sample at pH 4 in 10 mL of solution consisting of 1 mM MES, 1 mM TRIS, 1 mM sodium acetate, 10 mM KCl.

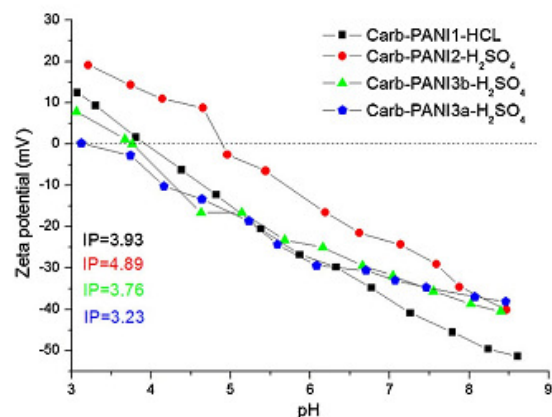


Fig. 9. pH influence on ζ -potential of different Carb-PANI samples in the aqueous solution 1 mM MES, 1 mM TRIS, 1 mM sodium acetate, 10 mM KCl. Titration was started at pH 9. nanofibers during the carbonization of PANI, Fig. 10.

4. Conclusions

Morphology, structure and electrical characteristics of different types of nanofibrous carbonized PANIs and their PANI precursors were studied. Electrical conductivity of nanofibrous carbonaceous materials produced by carbonization is higher ($0.4\text{--}4.5\text{ S cm}^{-1}$) than that of PANI precursors ($2 \times 10^{-4}\text{--}1.6 \times 10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$). SEM images of the nanofibrous PANI precursors doped with various acids and resulting Carb-PANI samples show that the morphology of PANI was preserved after carbonization and that the average diameter of observed nanofibers ($100\text{--}150\text{ nm}$) and their length (up to $5\text{ }\mu\text{m}$) is not significantly changed after carbonization. The disordered graphitic structure of synthesized nitrogen-containing carbon nanofibers was proved by Raman spectroscopy. It was found that the values of ζ -potentials and

Acknowledgements

The present work was supported by German Federal Ministry of Education and Research (Grant IWINDOR 040, Danube States R&D network project: 'New materials and devices based on conducting polymers and their composites – POLYCON'), and Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (project OI172043). The authors are grateful to Dr. K. Tonder and Mrs. F. Klemm for the assistance during ζ -potential measurements.

References

- [1] G. Ćirić-Marjanović, *Synth. Met.* 177 (2013) 1–47.
- [2] N. Gospodinova, I. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1443–1484.
- [3] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277–324.
- [4] J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pure. Appl. Chem.* 74 (2002) 857–867.
- [5] K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Nature* 441 (2006) 65.
- [6] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokeš, *Polym. Int.* 55 (2006) 31–39.
- [7] M. Trchová, I. Šeděnková, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9461–9468.
- [8] G. Ćirić-Marjanović, E.N. Konyushenko, M. Trchová, J. Stejskal, *Synth. Met.* 158 (2008) 200–211.
- [9] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, *Macromolecules* 41 (2008) 3530–3536.

Journal references should contain author names, article title (preferably in Title Case), abbreviated journal title, year, volume, and pages (first–last):

McMahon, D. P.; Cheung, D. L.; Troisi, A. Why Holes and Electrons Separate So Well in Polymer/Fullerene Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2737–2741.

Book references should contain author names, book title (written in title case), publisher, city, and year:

Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1995.

Prezentacija naučnih rezultata

- Usmena + video bim prezentacija (Power point i sl.)
- Posterska prezentacija (konferencije...)
- Film, video prikaz eksperimenta

Glavni delovi usmene i posterske prezentacije:

- Naslov
- Autori sa afilijacijom
- Sadržaj prezentacije
- Uvod
- Cilj rada
- Eksperimentalne ili teorijske metode i materijali
- Rezultati i diskusija
- Zaključak
- Zahvalnica

Master rad

Izrada rada (eksperimentalni i/ili teorijski rad), pisanje i usmena odbrana završnog rada.

Glavne celine:

- Naslov rada
 - Ime i prezime studenta
 - Naziv visokoškolske ustanove
 - Godina odbrane rada
- } *Naslovna strana*
- Uvod (Pregled literature iz oblasti)
 - Cilj rada
 - Eksperimentalne i/ili teorijske metode i materijali
 - Rezultati i diskusija
 - Zaključak
 - Literatura