



**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ “АКАД. РОСТИСЛАВ КАИШЕВ”**

Мария Стефанова Илиева

**ОТЛАГАНЕ НА МЕТАЛНИ ЧАСТИЦИ В ЕЛЕКТРОХИМИЧНО
СИНТЕЗИРАНИ СЛОЕВЕ ОТ
ПОЛИ – 3,4 – ЕТИЛЕНДИОКСИТИОФЕН**

АВТОРЕФЕРАТ

НА ДИСЕРТАЦИЯ

ЗА

ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА И НАУЧНА СТЕПЕН “ДОКТОР”

01.05.05 – Физикохимия

Научен консултант: проф. дхн Весела Цакова

Председател на НЖ: проф. дхн Александър Милчев

**Рецензенти: проф. дхн Александър Милчев
проф. дхн Асен Гиргинов**

**Членове на НЖ: проф. дхн инж. Райчо Райчев
проф. дхн Дария Владикова
проф. дхн Весела Цакова**

София 2012

Дисертационният труд е написан на 103 машинописни страници и съдържа 48 фигури, 6 таблици и 141 цитирани литературни източника. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съвпадат с тези в дисертацията.

В дисертацията са включени 8 труда, 6 от трудовете са публикувани в международни списания с импакт фактор и 2 – в рецензирани материали от конференции.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Колоквиума по фазообразуване, кристални и аморфни материали при ИФХ – БАН, състоял се на 10 юли 2012 г.

Докторантката работи в секция “Фазообразуване, кристални и аморфни материали” в ИФХ – БАН. Дисертационният труд е изработен в същия институт.

Защитата ще се състои на 1 ноември 2012 г. от 16 часа в Заседателната зала на блок 11 на БАН, ул. “Акад. Г. Бончев”, II-ри етаж, на открито заседание на Научното жури.

Материалите са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по физикохимия, стая 402, както и на интернет – страницата на ИФХ – БАН.
(<http://www.ipc.bas.bg/PhD/index.html/>)

УВОД

Дълги години отсъствието на електрическа проводимост се е разглеждало като едно от важните достойнства на полимерите, определящо и многобройните им практически приложения. Фундаменталното откритие на MacDiarmid, Shirakawa и Heeger с техни сътрудници през 1977 г., показващо, че частично окисленият с йод полиацетилен увеличава проводимостта си 10^9 пъти, бележи началото на ерата на електронно проводящите органични полимери като пластични “интелигентни” материали.

Най-широко изследваните проводящи полимери са полипирол, полианилин, политиофен и техните производни. Те имат собствена електронна проводимост и се наричат синтетични метали, защото притежават електрични, електронни, магнитни и оптични свойства, присъщи на металите или полупроводниците, запазвайки същевременно механичните свойства на обикновените полимери. Това са полимери с конюгирани връзки, които при дотиране (химично, киселинно третиране, фотовъзбуждане, електрохимично окисление) повишават на порядъци проводимостта си.

Една област на приложение на проводящите полимери, свързана с електронната им проводимост, е получаването на електрокаталитично активни материали. Само в някои случаи проводящият полимер има каталитична активност, в други се използва само като проводяща матрица за диспергиране на метални частици със специфична каталитична активност.

Проблем в областта на електрокатализа, както от фундаментална, така и от практическа гледна точка, е да се намерят начини и условия за контрол на броя, размера и локализацията на отложените метални частици.

Настоящата работа се отнася до електрохимично и химично (безтоково) отлагане на метални частици в един от най-интензивно изследваните в последните години проводящи полимери от тиофенов тип: поли-3,4-етилендиокситиофен (PEDOT). Този полимер притежава редица уникални свойства в сравнение с другите политиофенови производни: съчетават се нисък окислителен потенциал и малка ширина на забранената зона (~ 1.7 eV), висока проводимост ($400\text{--}600$ S cm^{-1}) и много добра стабилност (термична и химична) в окислено състояние.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Основната цел на дисертацията е да се изследват различни експериментални подходи за отлагане на метални частици в електрохимично синтезирани слоеве от PEDOT, позволяващи да се влияе върху техния брой, разположение и размер.

Във връзка с тази цел в дисертацията са решавани следните конкретни задачи:

1. Да се изследва електрохимичната редукция на медни йони в слоеве от PEDOT в галваностатични и потенциостатични условия.

2. Да се изследват възможностите за съвместно отлагане на мед и паладий и би–метално модифициране на слоеве от PEDOT. Да се тества полученият композит за реакцията на електроредукция на нитратни йони.

3. Да се изследва ефектът на ултравиолетово лазерно облъчване върху повърхностните и обемни свойства на слоеве от PEDOT. Да се установи ролята на лазерното лъчение върху процесите на електрокристализация на мед и химично (безтоково) отлагане на сребро.

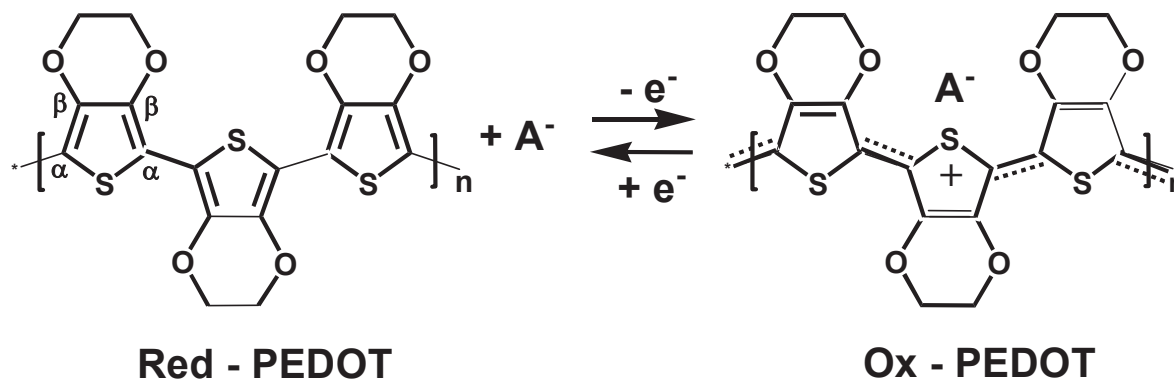
Металите (мед, паладий и сребро), чието токово (Cu, Pd) и безтоково (Pd, Ag) отлагане се изследва в дисертацията, са избрани по следните причини:

1. Медните йони съществуват в две различни окислителни състояния – купро йони (Cu^+) и купри йони (Cu^{2+}) и имат склонност към образуване на координационни връзки с богати на електрони частици, каквито са сярата и кислорода в PEDOT. Освен това, медта се оказва подходящ електрокаталитичен материал за реакции на окисление на редица органични вещества и редукция на нитратни йони.

2. Благородните метали Ag и Pd са удобни за изследване на процеси на безтоково отлагане на метални частици в предварително редуциран слой от PEDOT. Тези метали са известни с каталитичните си свойства.

ГЛАВА 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

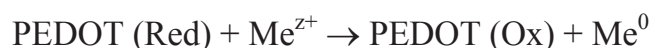
На Фиг. 1 е представена химичната структура на PEDOT в редуцирано (Red) – ниско проводимо и окислено (Ox) – високо проводимо състояние. Редуцираното състояние на PEDOT е нестабилно, тъй като полимерът се окислява лесно на въздух.



Фиг. 1. Химична структура на PEDOT в редуцирано (Red) и окислено (Ox) състояния. С A^- са означени компенсиращите заряда аниони.

Синтезът на полимерните слоеве от PEDOT, редукцията на металните йони и електрохимичните оксиредукционни изследвания са извършвани в триелектродни стъклени клетки. За работни електроди са използвани платинов фасетиран монокристал с площ $S = 0.02 \text{ cm}^2$ и платинови пластини или стъклени пластини, покрити от едната страна с индиево калаен оксид (ITO). Противоелектроди са платинови пластини с площ $S = 4 \text{ cm}^2$. Като сравнителни електроди са използвани живачно-сулфатни електроди, напълнени с кисел ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) или неутрален ($0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$) разтвор в зависимост от киселинността на работния електролит. Всички потенциали в текста са нормирани спрямо Стандартен водороден електрод (SHE). Водната микроемулсия за електрополиметизация е съставена от 3,4-етиленидиокситиофен (EDOT), полиетилен-10-лаурилетер $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$, използван като мицеларен нейонен сърфактант, и литиев перхлорат LiClO_4 .

Като редуктор за безтоково отлагане на металните частици се използва самият полимерен слой и процесът се извършва по механизма:



Синтезираните полимерни слоеве и метал-полимерните композити са изследвани чрез циклична волтаперометрия (CV), сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийно дисперсивен рентгенов микроанализ (EDX), електронен парамагнитен резонанс (EPR), рентгенова фотоелектронна микроскопия (XPS) и статистически анализ.

Облъчването на синтезираните слоеве от PEDOT е извършено чрез ултравиолетов меден йонен лазер UV Cu⁺ с дължина на вълната $\lambda = 248.6 \text{ nm}$ и хомогенно разпределение на интензитета на лазерния лъч. Времето на облъчване е няколко минути с доза на експозиция от 40 J cm^{-2} .

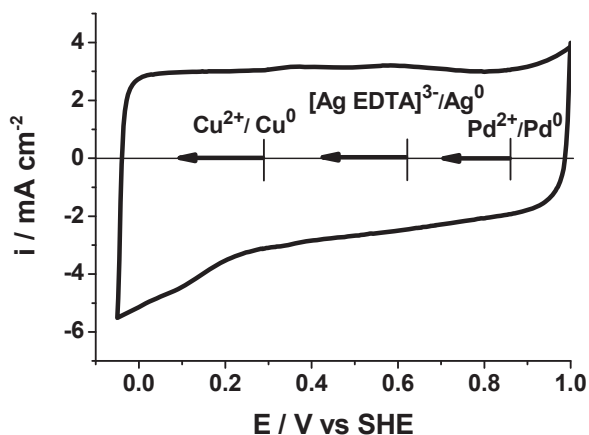
В Таблица 1 са представени данни за разтвори и експериментални методи, използвани в различни етапи от експеримента.

Таблица 1

Процес	Разтвор	Метод	Приложен потенциал (E, V vs SHE) или плътност на тока (i, mA cm ⁻²)
Полимеризация	0.068 M EDOT 0.04 M C ₁₂ E ₁₀ , 0.5 M LiClO ₄	потенциостатичен	E = 1.03
Оксиредукционно характеризиране	0.5 M H ₂ SO ₄	циклична волтаперометрия	E = 0.04 – 1.4 за Pt E = -0.05 – 1.0 за PEDOT E = 0.08 – 0.68 за Cu
Стабилизация на медни йони	0.033 M CuSO ₄ 0.5 M H ₂ SO ₄	потенциостатичен	E ≥ 0.25
Кристализация на мед	0.033 M CuSO ₄ 0.5 M H ₂ SO ₄	потенциостатичен галваностатичен	E = 0.21 i = - 0.1
Разтваряне на мед	0.5 M H ₂ SO ₄	циклична волтаперометрия	E = 0.08 – 0.68
Редукция на полимерен слой	0.5 M H ₂ SO ₄	потенциостатичен	E = - 0.05 t = 15 min
Електрокристализация на паладий	0.002 M PdSO ₄ 0.5 M H ₂ SO ₄	потенциостатичен	E = 0.28 E = 0.38
Безтоково (химично) отлагане на паладий	0.002 M PdSO ₄ 0.5 M H ₂ SO ₄		
Безтоково (химично) отлагане на сребро	0.010 M Ag-EDTA		
Електроредукция на нитратни йони	0.02 M NaNO ₃ 0.1 M NaClO ₄	циклична волтаперометрия	E = 0 – (-1.1)

На Фиг. 3 е показана типична циклична волтаперограма на синтезиран полимерен слой върху платинов електрод, измерена в отсъствие на мономер. В цялата

потенциална област PEDOT е във високо проводимо състояние. Маркирани са стандартните равновесни потенциали на мед, сребро и паладий, както и областите на метално електроотлагане.



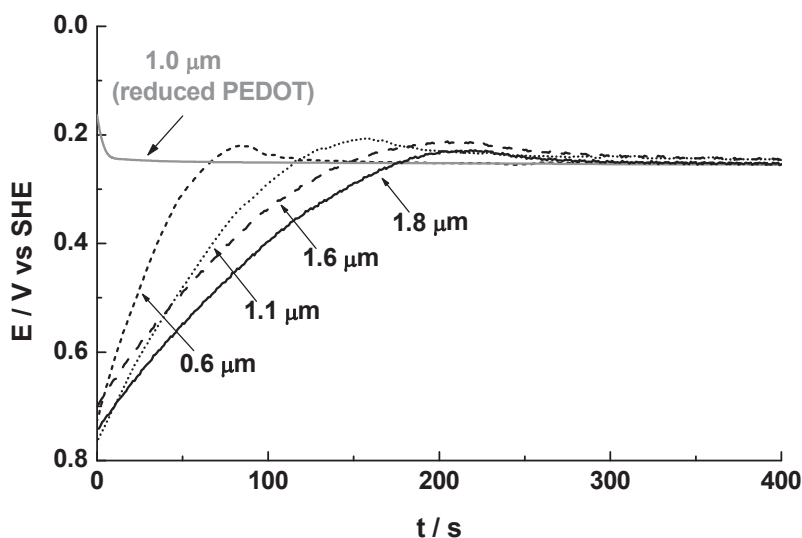
Фиг. 3.

Циклична волтампереграма на слой от PEDOT, измерена във фонов електролит (0.5 M H₂SO₄) и потенциални интервали за електроотлагане на Cu, Ag и Pd.

ГЛАВА 3. ЕЛЕКТРОХИМИЧНА РЕДУКЦИЯ НА МЕД

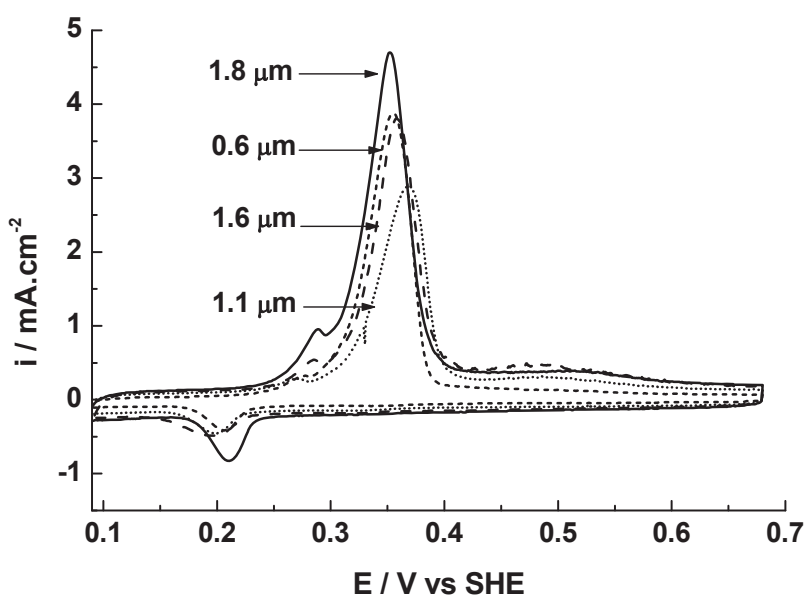
3.1. Галваностатично отлагане на мед

Върху слоеве от PEDOT с различна дебелина, намиращи се в окислено състояние, е проведена електрохимична редукция при галваностатични условия из разтвор на медни катиони (Фиг. 5).



Фиг. 5. Галваностатични криви на редукция на медни йони върху окислени слоеве от PEDOT с различна дебелина, $i = -0.1 \text{ mA cm}^{-2}$. Сивата линия е получена при слой от PEDOT, редуциран преди поставянето му в медния разтвор.

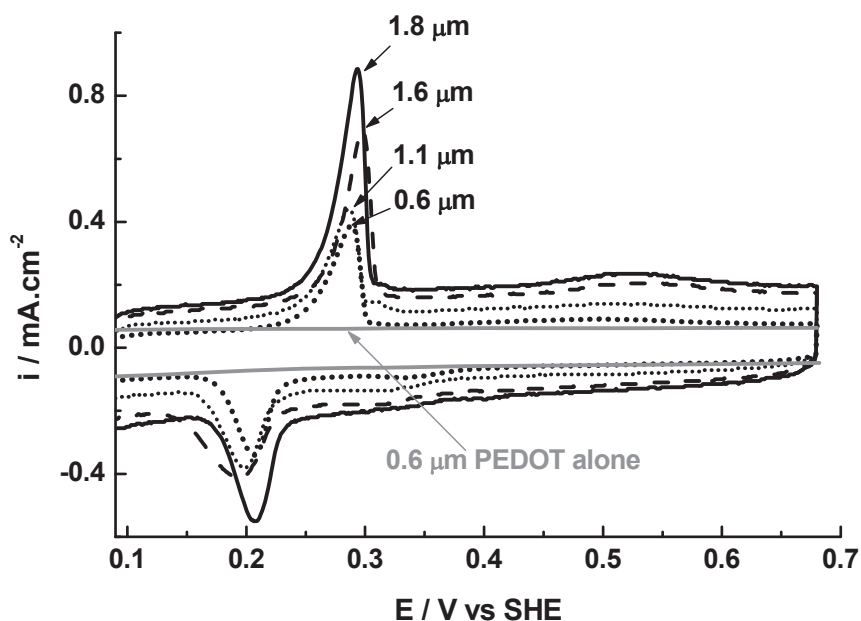
Установено е, че галваностатичните криви на редукция на медни йони върху окислените слоеве от PEDOT показват минимум в потенциала, индикация за процес на зародишообразуване и кристален растеж. Трябва да се подчертае, че тези потенциални транзienti са резултат от два процеса, протичащи в области от потенциали, които частично се припокриват - редукцията на медните йони и редукцията на самия полимерен слой. Тъй като равновесният потенциал на медта в този разтвор е $E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.28 \text{ V}$ ясно е, че колкото е по-дебел слой от PEDOT, толкова по-големи са приносът на процеса на полимерна редукция и степента на припокриване на двата процеса - полимерна и медна редукция.



Фиг. 6. Първи потенциодинамичен скен в 0.5 M H_2SO_4 след галваностатична редукция на медни йони върху окислени слоеве от PEDOT с различна дебелина. Скорост на сканиране $v = 0.005 \text{ V s}^{-1}$.

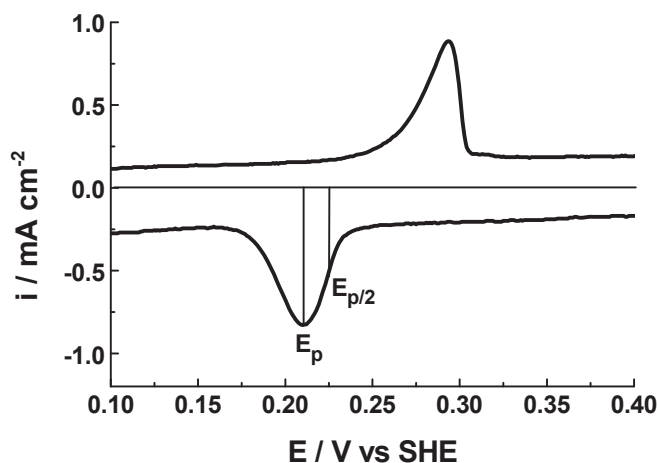
Първите и втори потенциодинамични скенове във фонов електролит след галваностатична редукция, извършена в разтвор на медни йони, са показани на Фиг. 6 и Фиг. 7. В първия скен (Фиг. 6) се наблюдава малка пред-вълна на окисление при потенциал около 0.28 V, следвана от голям пик на окисление, съответстващ на разтварянето на метална мед. Произходът на втория окислителен пик е потвърден чрез измерване на вълната на разтваряне на мед, отложена директно върху платинов електрод. В обратния скен се появява добре изразен редукционен пик, който не е характерен за самия PEDOT (вж. сива линия на Фиг. 7). Във втория скен (Фиг. 7),

след като по-голяма част от медта се е разтворила по време на първия скен, се появява добре изразена оксиредукционна двойка, дължаща се очевидно на медта.



Фиг. 7. Втори потенциодинамичен скен в 0.5 М H_2SO_4 след галваностатична редукция на медни йони върху окислени слоеве от PEDOT с различна дебелина. Сивата линия е получена със слой от PEDOT ($d = 0.6 \mu\text{m}$) преди медно отлагане. Скорост на сканиране $v = 0.005 \text{ V s}^{-1}$

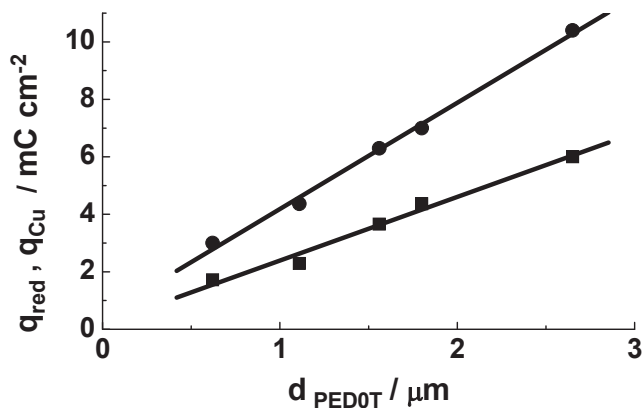
Комбинацията от пика на редукция от първия скен със съответния пик на окисление от втория скен (Фиг. 8) показва, че оксиредукционната двойка е обратима, като разликата в потенциалите на окисление и редукция е 80 mV. Зарядите под двата пика са еднакви и равновесният потенциал на редокс двойката съответства на около +0.24 V, т.е. е преместен с около +0.04 V в отрицателна посока спрямо равновесния потенциал на Cu^{2+}/Cu в този разтвор. Може да се предположи, че в редуцирано състояние медните частици са неразтворими и в такъв случай от стойността на разликата $\Delta E_p = E_p - E_{p/2} = 0.020/n$ за броя n на електроните, участващи в редукционния процес се получава $n = 1$.



Фиг. 8.

Оксиредукционна крива, получена от катодната част на първия скен и анодната част на втория скен, съответстващи на слой от PEDOT с $d = 1.1 \mu\text{m}$.

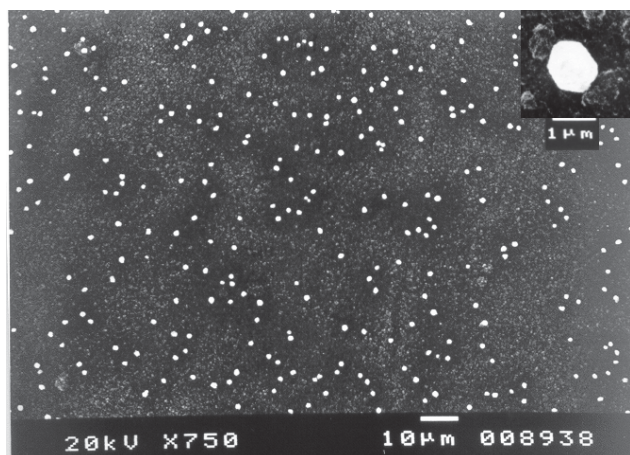
Проведена е серия от експерименти при постоянна дебелина на полимерния слой и увеличаване на времето на галваностатичния експеримент. Зарядите и на двата пика на редукция и на окисление, измерени във втория потенциодинамичен скен, отначало се увеличават с удължаване на галваностатичния експеримент, а след това достигат постоянна стойност. На Фиг. 9 са нанесени достигнатите постоянни стойности на зарядите на редукционния пик q_{red} в зависимост от дебелината на полимерния слой d_{PEDOT} . На фигурата са показани също коригираните заряди, т.е. зарядите, дължащи се само на медни частици $q_{Cu} = q_{red} - q_{PEDOT}$, получени чрез изваждане на редукционния заряд на самия полимер от пълния редукционен заряд на пика. Получената линейна зависимост означава, че изследваната оксиредукционна двойка се отнася до частици, внедрени в обема на полимера. От отношението между полимеризационния заряд и дебелината на полимерния слой и наклона на правата линия (Фиг. 9) е получена стойността на отношението $q_{Cu} / q_{poly} = 0.0095$. Ако се приеме, че в процеса на полимеризация всяка мономерна единица участва с два електрона, а при стабилизацията на медни частици в PEDOT всеки меден атом участва с един електрон, то може да се изчисли, че медните частици заемат 1.9 % от мономерните единици на полимера.



Фиг. 9.

Зависимост на достигнатата максимална стойност на редукирания заряд q_{red} , измерена във втория потенциодинамичен скен (кръгчета), и на коригирания заряд $q_{\text{Cu}} = q_{\text{red}} - q_{\text{PEDOT}}$ (квадратчета) от дебелината на полимерния слой d_{PEDOT} .

Чрез SEM и EDX е получена допълнителна информация за вида и количеството на медните частици. SEM снимката (Фиг. 10) показва медни кристали с плътност $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. За откриване на наличието на медни частици, които са по-малки от разделителната способност на използвания SEM, е извършен EDX анализ, както в свободното пространство между медните кристали, така и след разтварянето им чрез първи скен. И в двата случая количеството на медта е между 0.5 и 0.8 атомни %. Съотношението мед към сяра в тези експерименти е в границите между 1.2 и 1.9 %. Този резултат потвърждава данните от електрохимичните измервания за отношението медни атоми : мономерни единици.



Фиг. 10.

SEM изображение на образец от Cu-PEDOT, получен след галваностатична редукция на медни йони при $i = -0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ за 600 s, ($d = 2 \mu\text{m}$). Малката вмъкната снимка горе вдясно показва увеличен меден кристал.

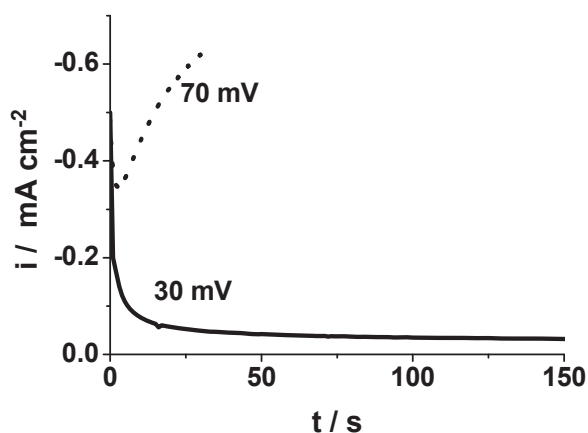
3.2. Потенциостатично отлагане на мед

Галваностатичната редукция на медни йони в PEDOT води до кристализация и стабилизация на мед в полимера. В хода на галваностатичните експерименти обаче, двата процеса протичат паралелно и не могат да бъдат разделени. Целта на следващите експерименти е да се изследва само стабилизацията на мед и да се изясни

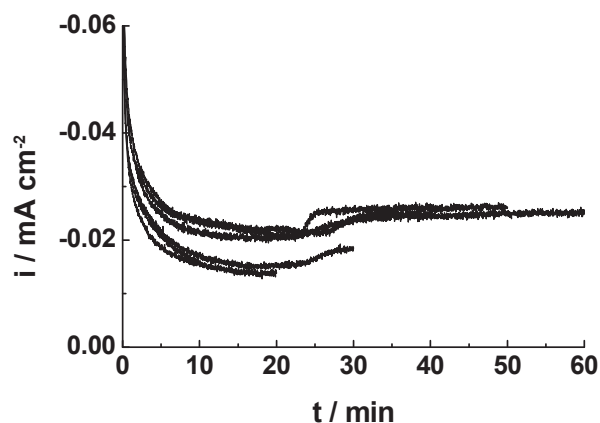
механизмът на тази реакция. Това е постигнато чрез потенциостатични експерименти при прецизно избрани потенциали, комбинирани с измервания чрез EPR.

При една и съща дебелина на полимерния слой и две различни свръхнапрежения $\eta = |E - E_0|$ са получени две качествено различни токови транзиенти (Фиг. 11). При свръхнапрежения по-високи от 50 mV измерените токове са нарастващи, което е типично за електрохимично зародишообразуване и растеж на метални кластър с увеличаваща се повърхност (Фиг. 11 – пунктирна крива). За разлика от това, при свръхнапрежения по-малки от 50 mV винаги се наблюдават спадащи токови транзиенти (Фиг. 11 – плътна крива).

Проведени са експерименти при постоянно ниско свръхнапрежение ($\eta = 30$ mV) и различно време на отлагане (Фиг. 14). Установено е, че транзиентите не променят своя характер дори след значително удължаване на потенциостатичния експеримент.



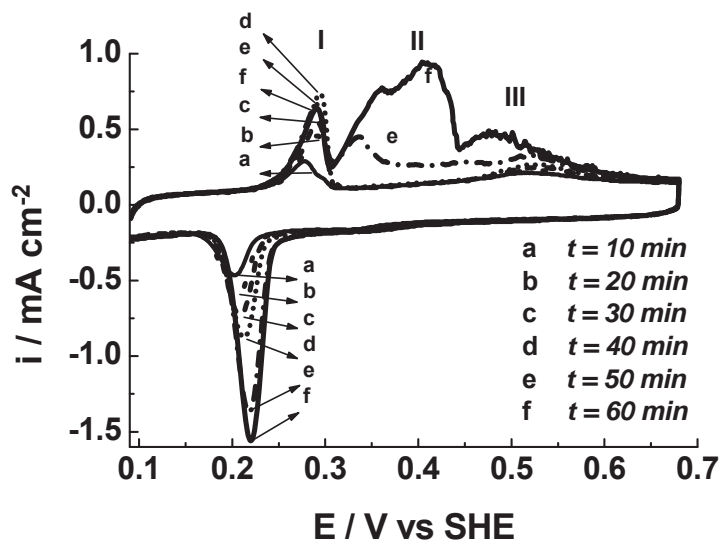
Фиг. 11. Токови транзиенти на редукция на медни йони, получени при две различни свръхнапрежения в разтвор на 0.03 M Cu_2SO_4 и 0.5 M H_2SO_4 върху слоеве от PEDOT с дебелина $d = 1.3 \mu\text{m}$.



Фиг. 14. Токови транзиенти на редукция на медни йони върху слоеве от PEDOT при постоянно свръхнапрежение $\eta = 30$ mV и различни времена на отлагане, $d = 1.3 \mu\text{m}$.

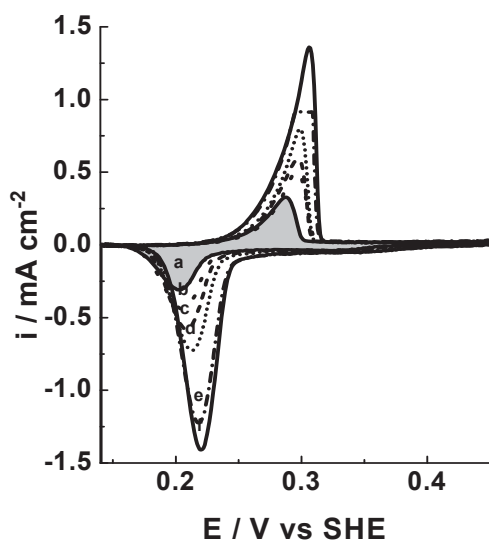
Първите потенциодинамични цикли (Фиг. 15) във фоновия електролит (H_2SO_4), след отлагане на мед при различни времена, показват добре изразения оксиредукционен пик на двойката мед-полимер (пик I), който нараства с увеличаване на времето на електроредукция. Нараства и пикът (II) на окисление на кристалната мед и се появява нова широка вълна на окисление (пик III), дължаща се вероятно на окисление на мед от вътрешността на полимера. Установено е също, че

редукционният заряд, получен в първия цикъл е винаги равен на заряда на окисление в следващия (втори) скен (Фиг. 18).



Фиг. 15.

Първи волтамперометрични скенове в 0.5 M H₂SO₄ след отлагане на мед при различни времена и постоянно свръхнапрежение, $\eta = 30$ mV. Скорост на сканиране $v = 0.005$ V s⁻¹, $d = 1.3$ μ m.

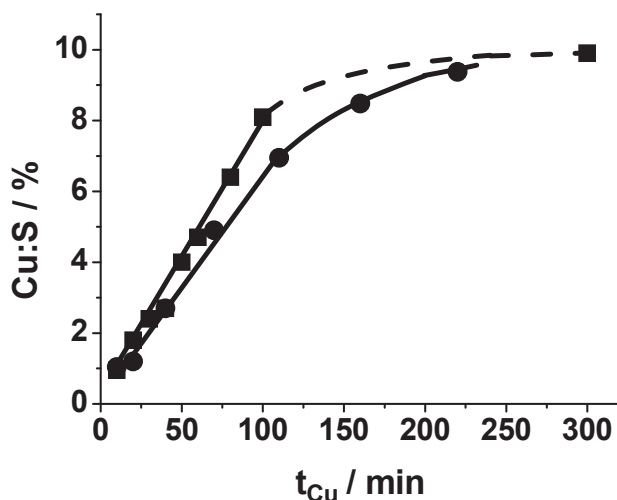


Фиг. 18.

Катодни части на първите скенове, комбинирани с анодните части на вторите скенове. Потенциодинамичната крива, съответстваща на слоя от PEDOT (без мед), е извадена от всички измерени криви. Скорост на сканиране $v = 0.005$ V s⁻¹, $d = 1.3$ μ m.

Зарядът на редукционния пик в първия волтамперометричен скен е използван като мярка за количеството на стабизираните медни частици в PEDOT. Количеството мед $q_{\text{red}}^{\text{Cu}}$ е нормирано към полимеризационния заряд $q_{\text{poly}}^{\text{PEDOT}}$, преминал по време на синтеза на съответния PEDOT слой. Данните за отношението $q_{\text{red}}^{\text{Cu}} / (q_{\text{poly}}^{\text{PEDOT}}/2)$, означено като отношение (Cu:S), са показани на Фиг. 17 за различни времена на отлагане на мед, получени при един и същ слой PEDOT (квадратчета) и при използване на ново-синтезирани слоеве от PEDOT за всяко

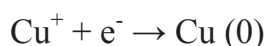
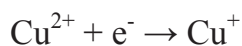
измерване (кръгчета). Отлагането на мед върху един и същ слой от PEDOT е извършено с прекъсване на процеса през постоянни временни интервали и циклиране във фоновия електролит с цел разтваряне на евентуално кристализирани медни частици. След това е извършено отново потенциостатично отлагане в медния разтвор при ниско свръхнапрежение. И в двата случая се достига до постоянна стойност, съответстваща приблизително на отношение $\text{Cu:S} = 10\%$, като периодичното елиминиране на медната кристална фаза улеснява процеса на стабилизиране на медните частици. Тази стойност е значително по-висока от стойността на отношението Cu:S , получено при галваностатичната стабилизация на мед в PEDOT, при която тече паралелната реакция на кристализация, консумираща основната част на редуциращите се медни йони.



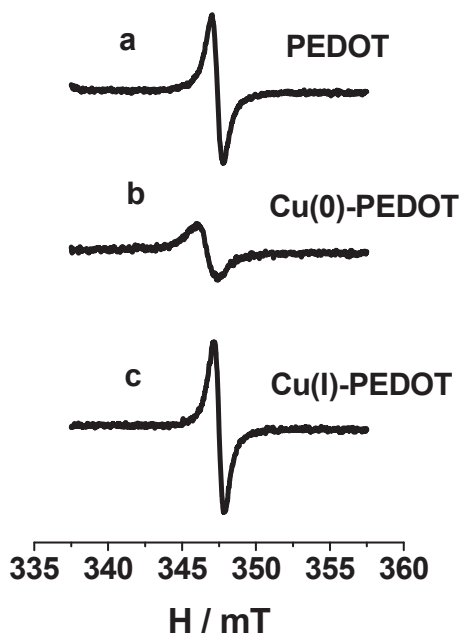
Фиг. 17.

Отношение мед/сяра, получено след потенциостатично отлагане на мед при използване на един и същ слой от PEDOT (квадратчета) и при използване на ново-синтезирани слоеве от PEDOT за всяко измерване (кръгчета), $d = 1.3 \mu\text{m}$.

Известно е, че електрохимичната редукция на Cu^{2+} йони става чрез два последователни етапа:



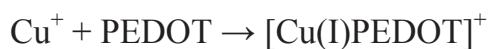
В кисел електролитен разтвор на медни йони първият етап е скоростно-определящ. За да се изясни кое окислително състояние на медта (Cu^{2+} или Cu^+) се стабилизира от полимера и коя свързана с медта оксиредукционна реакция се наблюдава, са проведени измервания с EPR на две проби Cu-PEDOT . Първата проба е изследвана след отлагане на мед. След същата процедура на отлагане, втората проба е подложена на потенциодинамичен скен в положителна посока, спрян при потенциал $E = 0.68 \text{ V}$.



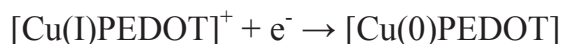
Фиг. 19.

EPR спектри, получени при 298 К, на (a) PEDOT (b) PEDOT след редукция на медни йони при $E = 0.25 \text{ V}$ за 2400 s и (c) PEDOT след редукция на медни йони при $E = 0.25 \text{ V}$ за 2400 s и следващ волтамперометричен скен във фонов електролит, спрян при $E = 0.68 \text{ V}$.

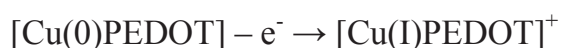
На Фиг. 19 са представени EPR спектрите на двете проби и EPR спектърът на слой от PEDOT, без да е извършена редукция на медни йони (Фиг. 19 a). Единственият парамагнитен сигнал, наблюдаван и в трите случаи е сигналът от самия полимер. Отсъства сигнал на парамагнитните Cu^{2+} йони. Може да се предположи, че при ниски свръхнапрежения на електроредукция, преди да бъдат напълно редуцирани до Cu^0 , редуцираните Cu^+ йони първо се захващат от специфични серни (и евентуално кислородни) места на полимерната верига. Най-вероятно се създава координационна връзка на едновалентния йон Cu^+ с полимерните вериги.



Във втория етап свързаните координирани частици Cu(I) претърпяват пълна редукция до Cu(0) :



При сканиране на потенциала в положителна посока, след отлагане, медта се окислява до Cu^+ , но остава свързана към специфичните места на полимера и очевидно не претърпява по-нататъшно окисление:



EPR спектрите показват също, че PEDOT и модифицираният с Cu(I) PEDOT (Фиг. 19 а и с) имат идентични парамагнитни сигнали със средна стойност на g -фактора = 2.002 ± 0.0002 . Еднаквият g - фактор и ширина на линията ($\Delta H = 0.8$ T) на EPR сигналите означава, че стабилизираният Cu(I) частици не нарушават парамагнитната система на PEDOT. Характеристиките на EPR спектрите на пробите Cu(0)–PEDOT обаче, зависят от количеството на вградената мед Cu(0). Стойностите на g -фактора са в интервала между 2.003 ± 0.0003 и 2.006 ± 0.0003 , получени съответно за количества мед между 0.6 и 3.2 %.

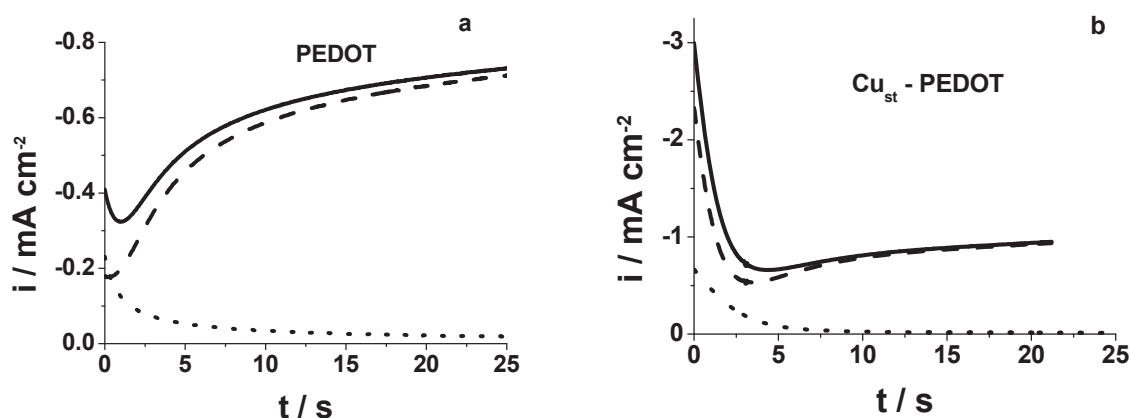
Ясно е, че вграждането на Cu(I) в полимера подтиква обикновения кристализационен процес. Известно е, че за зародишообразуване се изисква образуването на надкритичен кластер, т.е. пълна редукция на няколко медни йона на едно и също място. Освен това, колкото е по-ниско свръхнапрежението, толкова е по-висок енергетичният бариер за зародишообразуване и размерът на съответните критични зародиши. Така, при ниски свръхнапрежения с предимство се извършва локализирана стабилизация на мед и последваща пълна редукция на специфични места на полимерната верига. При много дълги времена на отлагане, тези специфични места постепенно се изчерпват и някои от редуцираните медни атоми могат евентуално да действат като активни места за зародишообразуване. Растежът на надкритичните кластери обаче е силно инхибиран вследствие на изразходването на Cu⁺ йони от реакцията на стабилизация и пространствените ограничения, наложени от полимерния слой.

3.3. Влияние на присъствието и отсъствието на стабилизирани медни частици в слоеве от PEDOT върху процеса на електрокристализация на мед

Подробните изследвания, извършени в галваностатични и в потенциостатични условия показват, че стабилизацията на медни частици е доминиращ процес, когато електрохимичната редукция на медните йони се извършва при малка плътност на тока и при ниско свръхнапрежение. Въпросът, който възникна е дали присъствието на тези стабилизирани частици в полимерната матрица ще въздейства върху процеса на електрокристализация на мед. Именно този специфичен проблем е засегнат в тази част от дисертацията.

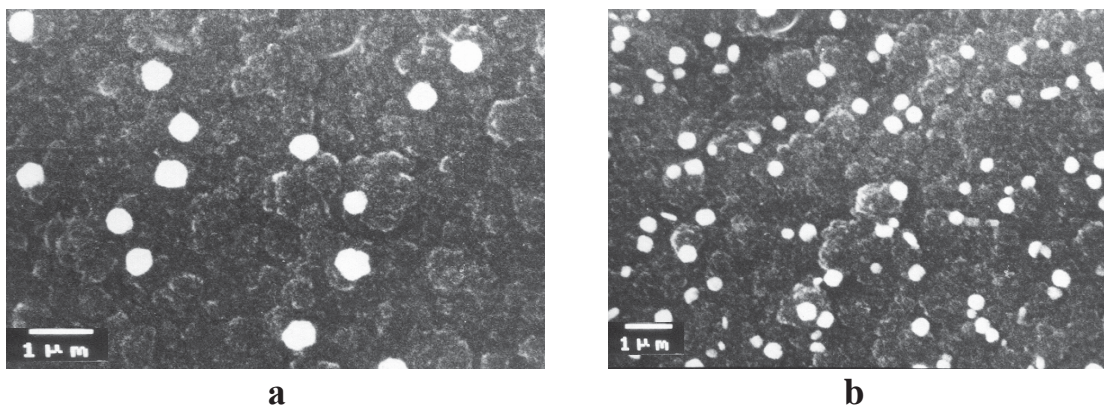
Би могло да се очаква, че присъствието на стабилизирани медни частици ще влияе или на началния етап на метално отлагане, т.е. на атомно ниво чрез създаване на нови активни места или на макроскопско ниво чрез оказване на влияние върху електронните свойства на полимера (напр. на неговата проводимост). За изясняване на този проблем са проведени експерименти на отлагане на мед при високо свръхнапрежение ($\eta = 70 \text{ mV}$) с и без стабилизирани медни частици. За стабилизацията на мед е използвано свръхнапрежение $\eta = 30 \text{ mV}$ за 40 min.

Двете транзенти (плътни линии на Фиг. 21) показват нарастващи токове, което е индикация за образуване на метални кристали. След изваждане на токовете при аналогични експерименти във фоновия електролит (пунктирни линии) е установено, че токът на отлагане на мед при високо свръхнапрежение е по-висок в случая на слой от PEDOT със стабилизирана мед. Този резултат би трябвало да се обясни със засилване на зародишообразуването и растежа на медни кристали.



Фиг. 21 Потенциостатични токови транзента (плътни линии) на отлагане на мед, получена при $\eta = 70 \text{ mV}$ върху слой от PEDOT (a) и върху слой от PEDOT с предварително стабилизирана мед (b). С пунктирни линии са отбелязани аналогични експерименти във фонов електролит. Прекъснатите линии показват резултата от изваждането на горните транзенти, $d = 1.1 \mu\text{m}$.

Фиг. 23 показва SEM снимки на повърхностите на две проби Cu-PEDOT, получени след електрокристализация на мед при $\eta = 70 \text{ mV}$ без и с предварително стабилизирани медни частици. И в двата случая се наблюдават кубични медни кристали. Броят на кристалите, отложени върху нестабилизирани с мед слоеве от PEDOT е равен на $n_0 = 1.40 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ (средна стойност, взета от три SEM снимки). Този брой е шест пъти по-малък от средния брой на кристалите ($n_0 = 8.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$), наблюдаван върху стабилизираните с мед проби от PEDOT.



Фиг. 23. SEM снимка на медни кристали, отложени при $\eta = 70$ mV при отсъствие (a), и наличие на стабилизирана мед в PEDOT (b), $d(\text{PEDOT}) = 1.1 \mu\text{m}$.

Кристалите, получени върху слой от PEDOT без стабилизирана мед, са еднакви по размер, което е указание за процес на мигновено зародишообразуване. За разлика от това, пробата, получена в присъствие на стабилизирана мед е с голям брой кристали (Фиг. 23 b) и показва по-широко разпределение по размер на кристалите, което означава, че те са се появили вследствие на прогресивно зародишообразуване върху полимерната повърхност. Трудно е да се установи дали стабилизираните медни атоми действат директно като допълнителни активни места за кристализация на мед или по-скоро въздействат на електронната структура на полимера. Количеството мед, вградено в случая на стабилизирани с мед проби е около 2.5 % спрямо мономерните единици в полимерния слой. Грубо изчисление показва, че броят на стабилизираните медни атоми е няколко пъти по-висок от наблюдавания брой медни кристали и едва ли всички стабилизираните медни атоми играят директно ролята на нови активни места за зародишообразуване. Както беше установено, присъствието на стабилизирани медни частици влияе на спиновите взаимодействия в парамагнитната система на PEDOT. От тук би могло да се очаква преразпределение на електронната плътност по веригите и е възможно този кооперативен ефект да благоприятства процеса на зародишообразуване.

ИЗВОДИ

В резултат на галваностатична редукция на Cu^{2+} йони, в PEDOT се отлагат както медни кристали, така и се образуват комплекси мед–PEDOT. След разтваряне на медните кристали, в полимерния слой остават стабилизирани частици от мед, като в цикличната волтампереграма на PEDOT се наблюдава поява на обратима

оксиредукционна двойка. Разликата ΔE_p показва, че тази реакция е свързана с едноелектронен пренос на заряд. Количеството на медните частици, стабилизирани от полимера, е пропорционално на количеството на PEDOT и съответства на заемане на около 1.9 % от мономерните единици от полимерния слой с медни частици.

Потенциостатичните експерименти при ниски свръхнапрежения дават възможността да се изследва детайлно стабилизацията на мед в PEDOT. Само при тези условия може да се наблюдава протичането на частична редукция на медни йони, стабилизация от полимерните вериги и последваща пълна редукция на едновалентните медни катиони до медни атоми на специфични места в полимерната матрица. Този процес е бавен и едва след няколко часа достига насищане от 10 % (10 медни атома на 100 мономерни единици). При тези ниски свръхнапрежения кристализацията на мед е силно затруднена. Количеството на медта, стабилизирана при галваностатичните експерименти е по-малко (около 2%) вследствие на паралелната реакция на кристализация, консумираща основната част на редуциращите се медни частици.

Въз основа на електрохимичните и EPR измервания може да се предположи, че оксиредукционната реакция, наблюдавана във волтаперограмите, най-вероятно се осъществява чрез реакцията $[\text{Cu}(0)\text{PEDOT}] - e^- \leftrightarrow [\text{Cu}(I)\text{PEDOT}]^+$. Присъствието на частици Cu(I) в PEDOT не променя парамагнитната система на полимера, но специфично свързаните Cu(0) атоми влияят чувствително на спиновите взаимодействия.

В присъствие на стабилизирани от полимера медни частици се наблюдава шестратното увеличаване на активните места за зародишообразуване и електрокристализацията върху слоевете от PEDOT е по-интензивна.

В заключение може да се отбележи, че ефектът на стабилизация на метални частици в проводящите полимери може да бъде използван за модифициране на полимерната структура от химическа и от електронна гледна точка и да осигури допълнителен начин за влияние на характеристиките на електроотлаганите метални частици.

ГЛАВА 4. БИ-МЕТАЛНО ОТЛАГАНЕ НА МЕД И ПАЛАДИЙ В СЛОЕВЕ ОТ PEDOT

Експериментите върху отлагане на металите Cu и Pd върху слоеве от PEDOT са извършени в три последователни серии (Таблица 4). В Серия I е изследвано отлагането на паладий по електрохимичен или химичен начин. В Серия II електроредукцията на мед е първа стъпка на експериментите, последвана от отлагане на паладий (втора стъпка). Експерименталната последователност в Серия III е обратна - отлагането на паладий е първата стъпка на експериментите, а електроредукцията на мед - втората. В Таблица 4 с Pd_{es} и Pd_{ed} са означени химично (безтоково) и съответно токово отлагане на метала, а с Cu_{st} – стабилизация на мед при ниско свръхнапрежение.

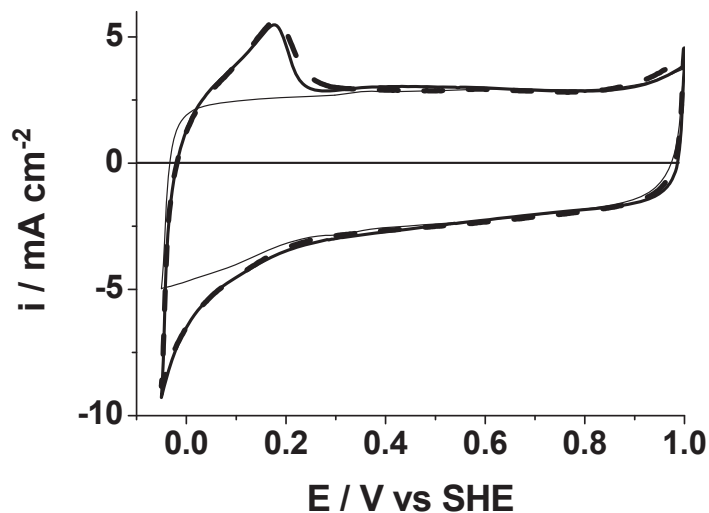
Таблица 4

Серия	Експеримент	Първи етап	Втори етап	Наличен метал	Резултат
I	Pd _{ed}	Електроотлагане на Pd, E= 0.28 V	–	Pd	Pd нанокристали
	Pd _{es}	Безтоково отлагане на Pd	–	Pd	Pd нанокристали (20-50 nm)
II	Pd _{ed} -Cu _{st}	Електроредукция на Cu, E = 0.25 V	Електроотлагане на Pd, E= 0.28 V	Pd (без Cu)	Pd измества Cu
	Pd _{es} -Cu _{st}	Електроредукция на Cu, E = 0.25 V	Безтоково отлагане на Pd	Pd (без Cu)	Pd измества Cu
III	Cu - Pd _{ed}	Електроотлагане на Pd, E = 0.28 V	Електроредукция на Cu, E = 0.25 V	Pd и Cu	Cu – стабилизирана и кристална
	Cu - Pd _{es}	Безтоково отлагане на Pd	Електроредукция на Cu, E = 0.25 V	Pd и Cu	Cu – стабилизирана и кристална
	Cu _{st} - Pd _{es}	Безтоково отлагане на Pd	Електроредукция на Cu, E = 0.25 V	Pd и Cu	Cu – стабилизирана

4.1. Електрохимично (потенциостатично) отлагане на паладий.

Потенциостатичното отлагане на паладий е извършено върху сравнително дебели ($d > 1 \mu\text{m}$) слоеве от PEDOT. Установено е, че за инициране на реакцията на метално отлагане са необходими високи свръхнапрежения и дълги времена на редукция.

SEM снимки на повърхността на PEDOT след потенциостатично отлагане на паладий показват наличието на паладиеви нанокристали с размери между 20 и 50 nm. Електрохимично доказателство за съществуващия паладиев депозит е получено и чрез циклиране на слоя $\text{Pd}_{\text{ed}}/\text{PEDOT}$ във фоновия електролит в потенциалната област на водородна адсорбция. На Фиг. 26 с прекъснатата линия е показана цикличната волтампереграма на слой след отлагане на паладий при $E = 0.28 \text{ V}$ за 900 s. При потенциали по-малки от $E = 0.3 \text{ V}$ ясно се виждат пикове на обратима адсорбция и десорбция на водород върху паладиевите частици.



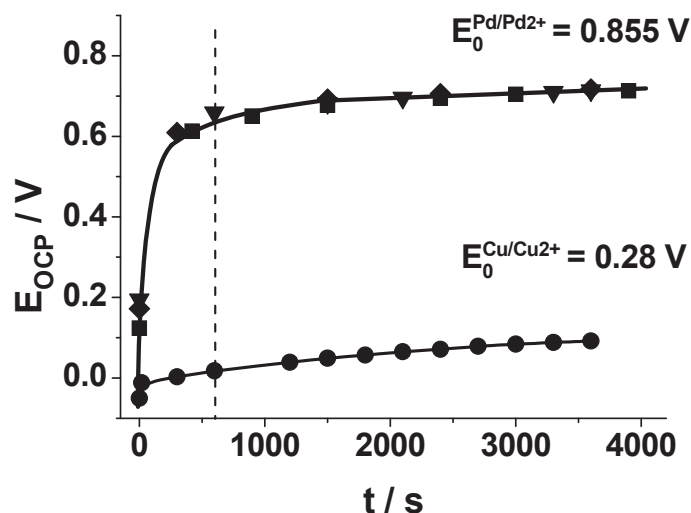
Фиг. 26.

Волтампереметрични криви измерени във фонов електролит след потенциостатично ($E = 0.28 \text{ V}$, 900 s) (прекъснатата линия) и безтоково (плътна линия) отлагане на паладий. С тънка черна линия е означена волтампереметричната крива на PEDOT, получена преди паладиево отлагане, $d(\text{PEDOT}) = 1.5 \mu\text{m}$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

4.2. Безтоково отлагане на паладий

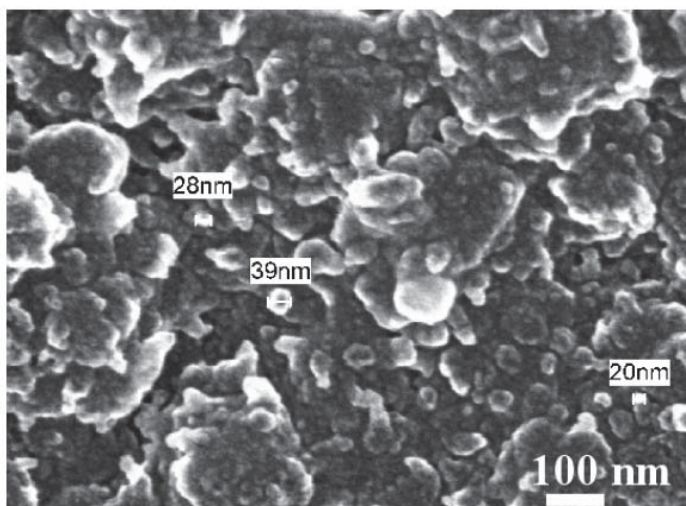
Безтоковото отлагане на паладий се извършва чрез потапяне на предварително редуциран слой от PEDOT в разтвор на паладий. На Фиг. 27 е показана промяната на потенциала на отворена верига, измерена в хода на този процес при слоеве от PEDOT с две различни дебелини. Окислението на PEDOT и съответно редукцията на

паладиевите йони се извършва основно в първите 10 min, последвано от бавно понататъшно увеличение на потенциала до стационарна стойност, която остава с около 140 mV под равновесния потенциал на паладия. Експерименти, проведени при различни времена на отлагане върху слоеве с постоянна дебелина, показват, че количеството на отложения паладий не се изменя след десетата минута. SEM снимката на проба Pd_{es}/PEDOT (Фиг. 28) и EDX измерванията показват съществуването на голямо количество малки (20-50 nm) паладиеви кристали.



Фиг. 27. Изменение на потенциала на отворена верига, измерено в разтвор на паладий при използване на редуцирани слоеве от PEDOT с различни дебелини $d = 0.9 \mu m$ (квадрати и триъгълници) и $d = 1.7 \mu m$ (ромбове). Триъгълниците показват резултатите след стабилизация на мед при $E = 0.25 V$ за 2400 s. С кръгчета са означени данните, получени в разтвор без паладий при използване на редуциран слой от PEDOT.

Сравнението на волтамперометричния сигнал във водородната област на двата вида паладиев депозит (Фиг. 26) показва, че не съществува разлика във вида на пиковете на водородната десорбция, което е указание, че независимо от начина на отлагане (токово или безтоково) и в двата случая паладиевите кристали са електроактивни.



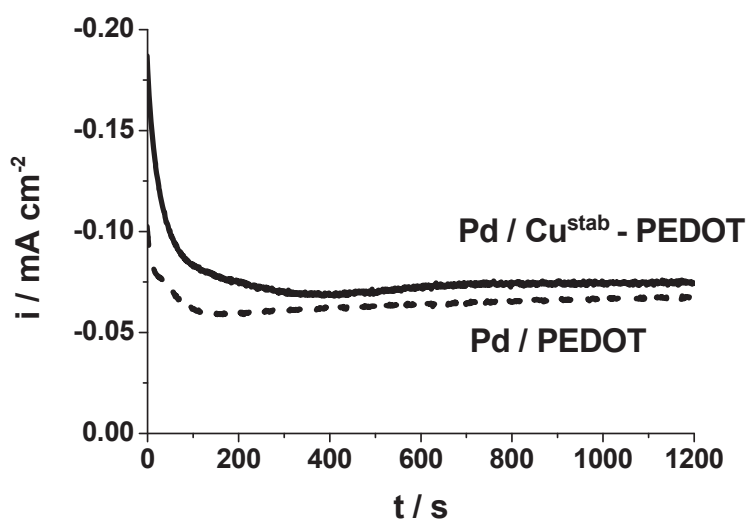
Фиг. 28.

SEM снимка на проба след безтоково отлагане на паладий върху PEDOT, $d = 1.7 \mu\text{m}$.

4.3. Отлагане на паладий в присъствие на предварително стабилизирани медни частици

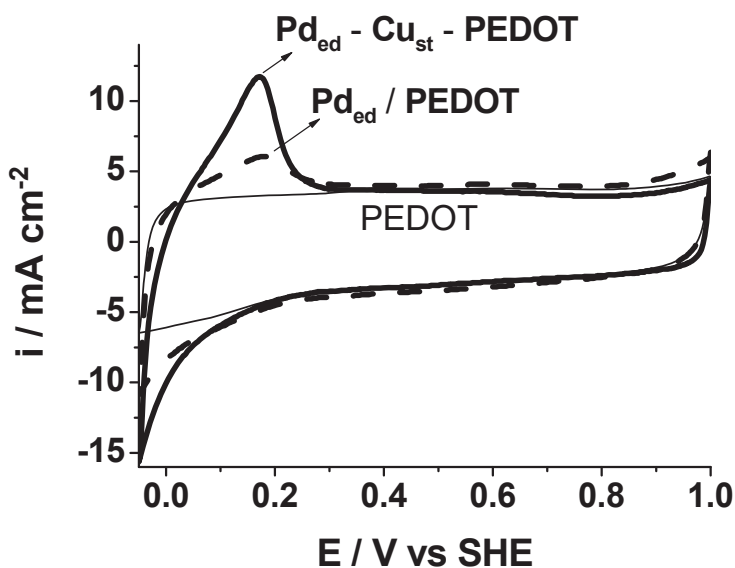
В тези изследвания първият етап на експеримента е електроредукцията на мед в PEDOT при ниско свръхнапрежение, а следващата стъпка – отлагане на паладий (Таблица 4 – Серия II).

Чрез сравняване на електроотлагането на паладий в отсъствие и присъствие на предварително стабилизирани медни частици (Фиг. 29) е показано усиленото отлагане на паладий при наличие на стабилизирани медни частици. Волтаперометричните измервания във водородната сорбционна област (Фиг. 30) дават директно доказателство за увеличеното количество на паладиевата фаза в този случай.



Фиг. 29.

Потенциостатични токови транзиенти на отлагане на паладий, измерени върху слоеве от PEDOT с дебелина $d = 1.9 \mu\text{m}$ при $E = 0.28 \text{ V}$ в отсъствие (прекъсната линия) и присъствие (плътна линия) на предварително стабилизирани медни частици при $E = 0.25 \text{ V}$ за $t = 2400 \text{ s}$.



Фиг. 30.

Волтамперометрични скенове, измерени във фонов електролит след електроотлагане на паладий ($E = 0.28 \text{ V vs. SHE}$, 900 s) в отсъствие (прекъсната линия) и в присъствие (плътна линия) на предварително стабилизиращи медни частици ($E = 0.25 \text{ V}$, 2400 s). С тънка черна линия е означен волтамперометричният скен на слой от PEDOT, $d = 1.9 \mu\text{m}$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

Изследвано е и безтоковото отлагане на паладий в отсъствие и присъствие на предварително стабилизиращи медни частици. В този случай обаче, не се наблюдава влияние на стабилизиращите медни частици върху количеството на безтоково отложение паладий.

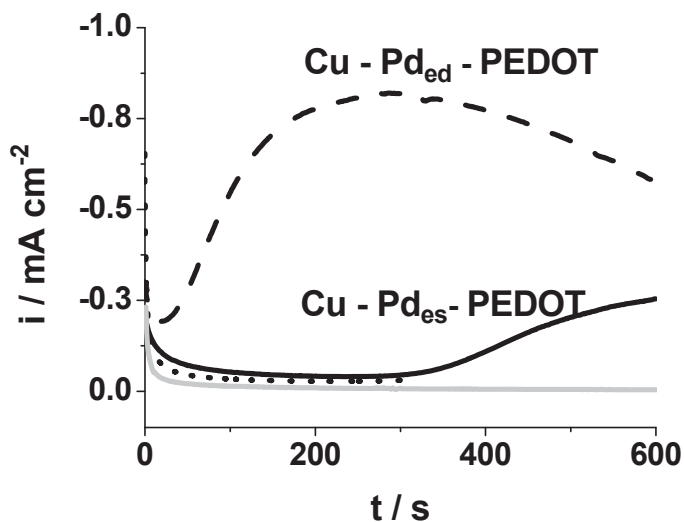
Двата вида проби на полимера с отложени паладий и мед – ($\text{Pd}_{\text{ed}}\text{-Cu}_{\text{st}}$ и $\text{Pd}_{\text{es}}\text{-Cu}_{\text{st}}$) са анализирани чрез EDX и SEM. И в двата случая след отлагането на паладий се детектира само паладий, но не и мед. Чрез отделен електрохимичен експеримент е показано, че става обмен на по-неблагородните медни атоми с паладиеви по време на електроотлагането на паладий.

SEM снимката на проба, получена чрез стабилизация на мед и следващо безтоково отлагане на паладий, показва наличието на еднакви по размер и брой кристали от паладий, подобно на случая на директно отлагане на метала при отсъствие на предварително стабилизиращи медни частици.

4.4. Електрохимична редукция на мед в присъствието на отложен паладий – получаване на би-метален композит

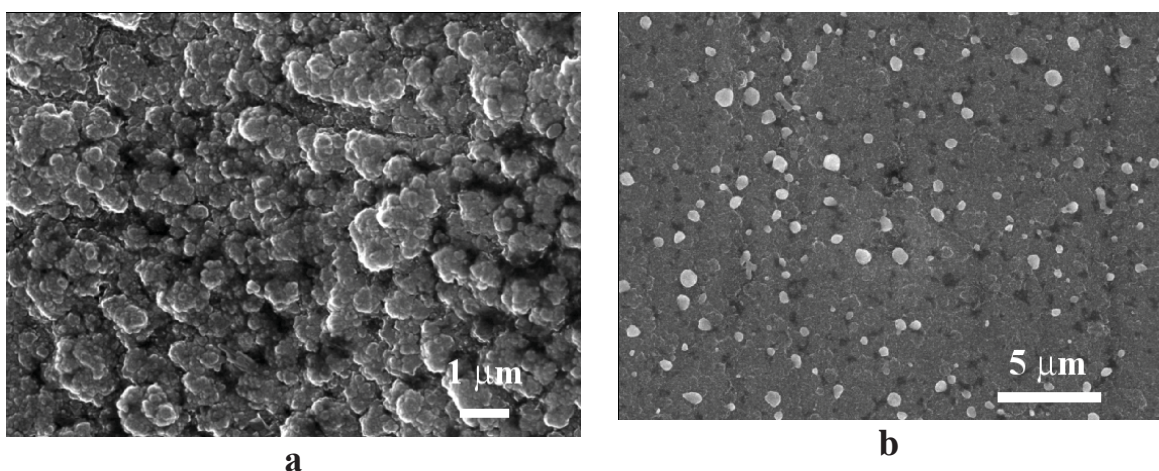
При тези експерименти първият етап е отлагане на паладий, а следващият – електроредукция на мед (Таблица 4 – Серия III). На Фиг. 32 са показани потенциостатични токови транзенти, получени в меден електролит върху PEDOT

слоеве с предварително отложен паладий като е използван потенциал на електроредукция, при който се получава само стабилизация на мед. Наблюдаваните нарастващи токови транзиенти са указание за началото на процес на кристализация на мед.



Фиг. 32.

Транзиенти на електроредукция на медни йони, измерени при $E = 0.25 \text{ V}$ върху PEDOT ($d = 1.0 \mu\text{m}$) с електроотложен паладий ($E_{\text{ed}} = 0.28 \text{ V}$, 900 s) (прекъсната крива) и върху PEDOT с безтоково отложен паладий Pd_{es} (плътна и пунктирна линии). Най-долната линия е получена при $E = 0.28 \text{ V}$ при използване на Pd_{es} -PEDOT слой, $d = 1.9 \mu\text{m}$.

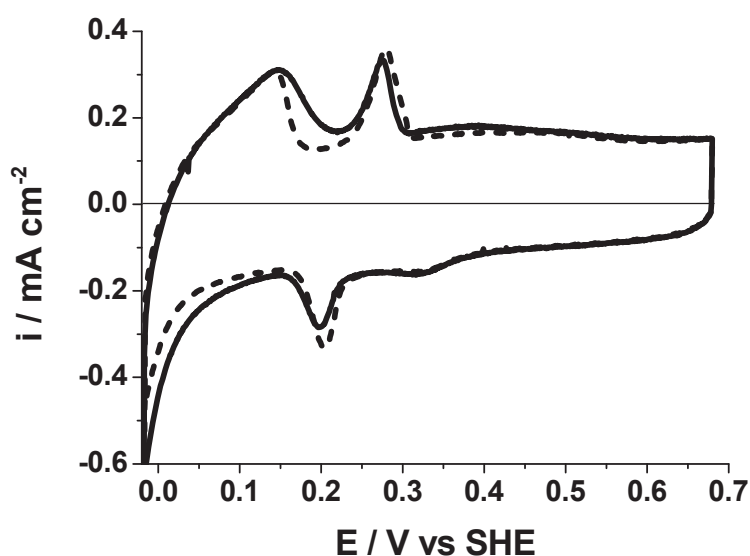


Фиг. 33. SEM снимки на Cu ($E = 0.25 \text{ V}$, 300 s)- Pd_{es} -PEDOT (a) и на Cu ($E = 0.25 \text{ V}$, 600 s)- Pd_{es} -PEDOT (b), d (PEDOT) = $1.9 \mu\text{m}$

Установено е, че при използване на слоеве от PEDOT с безтоково отложен паладий типът на медното покритие зависи от времето за електрохимична редукция. При къси времена на редукция на медни йони върху слоя от PEDOT не се откриват медни кристали (Фиг. 33 a), въпреки че EDX анализът показва наличието и на мед и на паладий в пробата. При дълги времена на редукция, когато се достига

нарастващата част на токовата транзиента (Фиг. 32, черна плътна линия) се отлагат медни кристали (Фиг. 33 b).

Допълнително доказателство в това отношение е получено и чрез изследване на волтамперометричния сигнал на получените проби във фонов електролит. В случая на покачваща се транзиента на медно отлагане (прекъснатата крива на Фиг. 32) се наблюдава голям пик на окисление при първо сканиране на потенциала в положителна посока, съответстващ на разтваряне на кристална мед. Във втория скен (плътната линия на Фиг. 34 b) ясно се вижда оксиредукционната двойка, характеризираща медните частици, стабилизирани в PEDOT, заедно с пиковите на водородна адсорбция/десорбция, доказващи наличието и на паладий. В случай на редукция на мед при стойността на равновесния потенциал на медта волтаметричната крива (прекъснатата линия на Фиг 34 b), показва също наличието на паладий и стабилизирана мед.



Фиг. 34 b.

Втори волтамперометрични скенове, измерени във фонов електролит след електроотлагане на паладий (0.28 V, 900 s) и следващо отлагане на мед при ниско свръхнапрежение ($E = 0.25$ V, $t = 180$ s) (плътна линия), и след безтоково отлагане на паладий и следващо отлагане на мед Cu (0.28 V, 2400 s) (прекъснатата линия), $d = 1.0$ μm , $v = 0.005$ V s^{-1}

Проведените експерименти показват, че свръхнапрежението за образуване на медни кристали намалява при наличие на предварително отложени паладиеви кристали. Може да се предположи, че паладиевите кристали, действащи като наноелектроди се покриват с подпотенциален слой от мед и така се осигуряват нови енергетично изгодни активни места за образуване на медни кристали. Тези активни места са вероятно по-благоприятни за процеса на зародишообразуване на мед в сравнение с повърхността на не-модифицирания PEDOT.

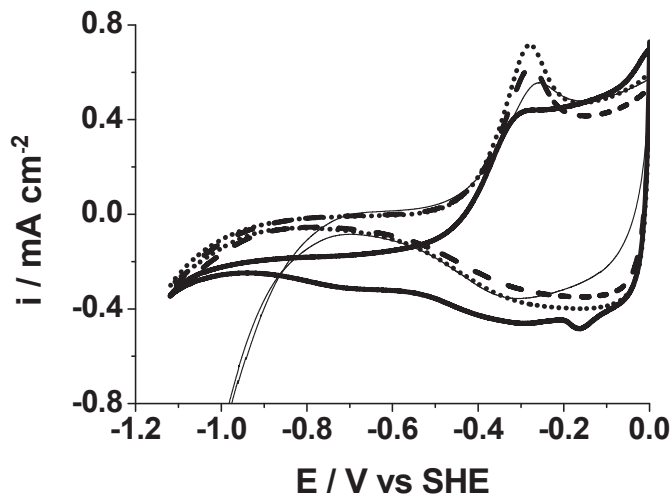
Така при отлагане на паладий като първа стъпка и електроредукция на мед като втора стъпка се получават слоеве от PEDOT, съдържащи и двата метала. В зависимост от продължителността на медното отлагане първоначално отложените паладиеви нанокристали съществуват съвместно или със стабилизирани медни частици (спадаща транзиента на медна електроредукция) или със стабилизирана и кристална мед (покачваща се част на медната електроредукционна транзиента, наблюдавана при по-дълги времена).

4.5 Електроредукция на нитратни йони в композитни слоеве, състоящи се от метални частици и PEDOT

В литературата няма изследвания на реакцията на електроредукция на нитратни йони върху композитни слоеве, състоящи се от метални частици и PEDOT. Няма и данни за поведението на самия PEDOT в разтвор на нитратни йони. Първоначално са проведени експерименти за проверка на чувствителността на самия полимерен слой в разтвор, съдържащ нитратни йони (Фиг. 35, тънка черна линия). Установено е, че PEDOT няма електрокаталитична чувствителност за реакцията на редукция на нитратни йони и че водородната редукция започва при около $E = -0.7 \text{ V}$. Наличието на стабилизирани медни частици в полимера води до инхибиране на реакцията на водородна редукция и липса на чувствителност за реакцията на електроредукция на нитратни йони (Фиг. 35, прекъсната линия). При комбинация от стабилизирани и кристализирани медни частици, отложени в PEDOT (Фиг. 35, плътна линия), във волтаперометричната крива се наблюдава рамо в катодната област, което е индикация за процес на нитратна електроредукция.

Изследвано е и волтаперометричното поведение в разтвор на нитратни йони на слой от PEDOT с безтоково отложени паладиеви частици (Фиг. 36, прекъсната крива). Установено е, че паладиевите частици усилват реакцията на водородна редукция и не са чувствителни към реакцията на нитратна електроредукция. Използването на биметално $\text{Cu} - \text{Pd}_{\text{es}} - \text{PEDOT}$ модифициран електрод (Фиг. 36, плътна линия) показва добре изразена волтаперометрична вълна на нитратната редукция, а също и инхибиране на водородната редукция.

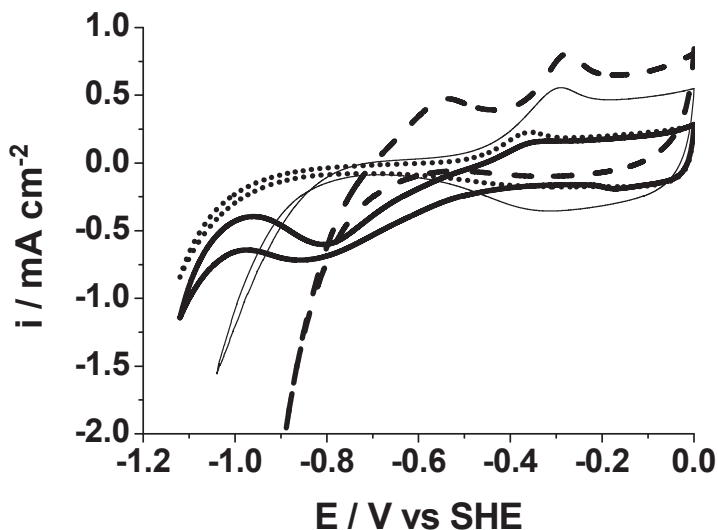
Фиг. 35.



Волтамперометрични криви, измерени в разтвор на нитратни йони върху PEDOT (тънка линия), Cu_{st} (0.25 V, 2400 s)–PEDOT (прекъсната линия) и Cu_{ex} (0.21 V, 60 s) + Cu_{st} (0.25 V, 2400 s) – PEDOT (плътна линия). Пунктираната линия е получена върху проба при Cu_{ex} + Cu_{st} – PEDOT в разтвор без нитратни йони, $d = 1.8 \mu\text{m}$, $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$.

Известно е, че редукцията на нитрат е многостадийен процес и че каталитичната реакция е по-ефективна при използване на би-метални покрития, комбинация от благороден и преходен метали, каквито са в нашия случай паладия и медта. Медните частици действат като активатори и адсорбираните нитратни йони се редуцират до нитрит върху тяхната повърхност. В следващ стадий нитритът се трансформира в азот или амоняк основно върху места от паладия.

Фиг. 36.



Волтамперометрични криви, измерени в разтвор на нитратни йони при използване на PEDOT (тънка линия), Pd_{es} –PEDOT (прекъсната линия) и Cu (0.25 V, 600 s) – Pd_{es} – PEDOT (плътна линия). Пунктираната линия е получена върху проба Cu – Pd_{es} – PEDOT в разтвор без нитратни йони, $d = 1.8 \mu\text{m}$, $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$.

ИЗВОДИ

Намерени са условия за би-метално модифициране на слоеве от PEDOT с мед и паладий. Установено е, че в зависимост от последователността на процесите на медна стабилизация, медна кристализация и безтоково отлагане на паладий могат да се

получат или само паладиеви кристали или едновременно присъстващи медни и паладиеви кристали със стабилизирани медни частици.

Разкрита е специфичната роля на металите мед и паладий при вариране на последователността на тяхното отлагане в полимерния слой спрямо процеса за нитратна електроредукция. Установено е първо, че безтоковото отлагане на паладий е алтернативен метод за модифициране на PEDOT с паладиеви нано-кристали, които подпомагат процеса на водородна редукция, докато стабилизираните медни частици в полимерния слой възпрепятстват тази реакция. Второ, вграждането на стабилизирани медни частици преди отлагане на паладий усилва електрокристализационния процес като същевременно медта се замества от по-благородния паладий. Трето, намерена е подходящата последователност за получаване на би-метален депозит върху PEDOT чрез отлагане на паладий като първа стъпка и последващо отлагане на мед при ниски свръхнапрежения. В зависимост от времето за редукция на мед, паладиевите нанокристали съществуват съвместно или със стабилизираните в PEDOT медни частици или и с медните кристали и стабилизираните медни частици. Демонстрирано е, че именно този подход е удачен за получаване на би-метални полимерни композити, които са каталитично активни за нитратната електроредукция.

ГЛАВА 5. ПОВЪРХНОСТНО МОДИФИЦИРАНЕ НА PEDOT ЧРЕЗ УЛТРАВИОЛЕТОВО ЛАЗЕРНО ОБЛЪЧВАНЕ. ВЛИЯНИЕ ВЪРХУ ПРОЦЕСИТЕ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНА РЕДУКЦИЯ НА МЕД И БЕЗТОКОВО ОТЛАГАНЕ НА СРЕБРО

Слоевете от PEDOT са облъчени чрез дълбоко UV лазерно облъчване. Облъчването се извършва с дължина на вълната $\lambda = 248.6$ nm. В някои експерименти чрез използване на маска е облъчена само половината повърхност на полимера. По такъв начин са сравнявани директно облъчената и необлъчена части на полимера на един и същи електрод. Облъчените и необлъчени полимерни слоеве са изследвани чрез електрохимични измервания, SEM, XPS и EPR.

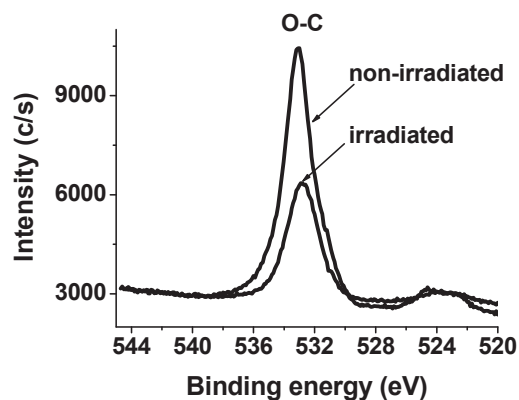
5.1 Електрохимични, SEM и EPR измервания

Електрохимичното поведение на синтезирани слоеве от PEDOT върху платинови пластини е изследвано във фоновия електролит преди и след лазерното

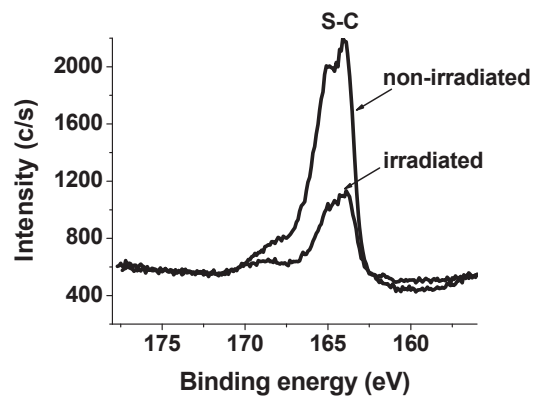
третиране. Установено е, че не се наблюдава промяна на електрохимичната активност след облъчване. Няма видими изменения в морфологията на слоевете след облъчване. EPR спектрите на облъчени и необлъчени проби на окислените слоеве от PEDOT имат идентични парамагнитни сигнали: ширина на линията ($\Delta H = 0.8 \text{ mT}$) и еднакъв g – фактор ($g = 2.002 \pm 0.0002$), което показва, че концентрацията на парамагнитните центрове (полароните) и π -електронната структура на полимера не се променят след ултравиолетовото лазерно третиране. Запазената електрохимична стабилност, парамагнитна чувствителност и повърхностна морфология означават, че след дълбокото ултравиолетово лазерно облъчване полимерният слой запазва обемните си характеристики.

5.2 Химичен анализ на повърхността

Чрез XPS измервания е направен химичен анализ на повърхността на облъчена и необлъчена част на електроотложен слой от PEDOT. XPS спектрите на елементите O, S и C, получени от двете полимерни повърхности са показани на Фигури 40, 41 и 42.

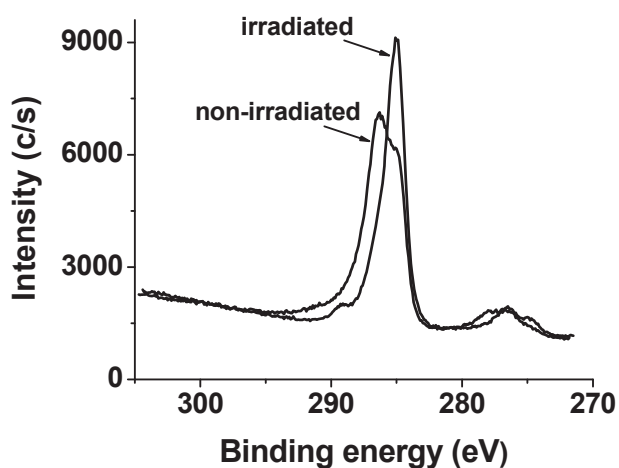


Фиг. 40. Фотоемисионен спектър на вътрешните нива на O(1s) на необлъчената и облъчена части на слой от PEDOT, $d = 1.5 \mu\text{m}$.



Фиг. 41. Фотоемисионен спектър на вътрешните нива на S(2p) на необлъчената и облъчена части на слой от PEDOT, $d = 1.5 \mu\text{m}$.

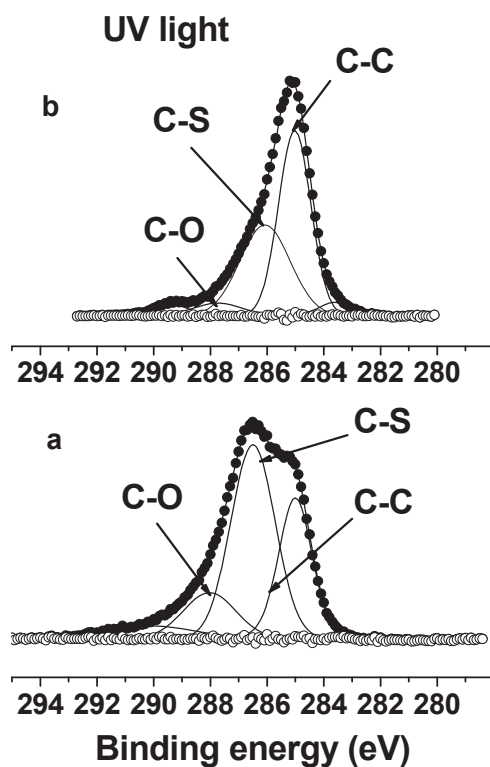
Установено е, че линиите на O(1s) (Фиг. 40) и на S(2p) (Фиг. 41) не се изменят съществено вследствие на облъчването, с изключение на намаляване на интензитета (площта) на пиковете и съответно атомните проценти на тези елементи.



Фиг. 42.

Фотоемисионен спектър на вътрешните нива на C(1s) на необлъчената и облъчена части на слой от PEDOT, $d = 1.5 \mu\text{m}$.

Съществено изменение се наблюдава само в спектъра на C(1s) на облъчените и необлъчени части на PEDOT (Фиг. 42). Разложените C(1s) спектри са показани на Фигури 43. Спектрите на необлъчените и облъчени части на полимерния слой се състоят от едни и същи пикове, но техните интензитети се изменят значително.



Фиг. 43

Разлагане на спектъра на C(1s) на (a) необлъчена част и (b) облъчена част (b) на слой от PEDOT.

Пикът при 285 eV съответства на наситените и спрегнати въглеродни атоми (C–C) във веригите на PEDOT. Установено е, че неговото относително количество се увеличава от 29 % в необлъчената част до 49 % в облъчената част на пробата. В същото време относителното количество на пика при 286 eV, произлизащ от въглеродните атоми, свързани към серните атоми (C–S), намалява от 50% върху необлъчената част до 38% върху облъчената част. Пикът при 288 eV (C–O връзки) и π - π^* сигналът от тиофеновия пръстен при 290.06 eV също намаляват.

Сравняването на атомните съотношения C/O и C/S върху облъчената и необлъчена част на полимера показва, че облъчената повърхност има по-високо съдържание на въглерод от това преди облъчването.

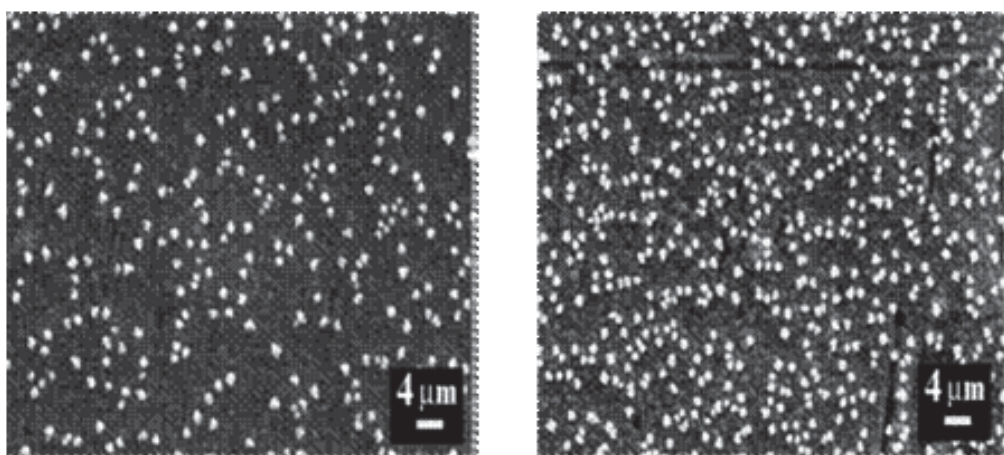
5.3 Метално отлагане върху необлъчени и облъчени слоеве от PEDOT

5.3.1. Електроотлагане на мед

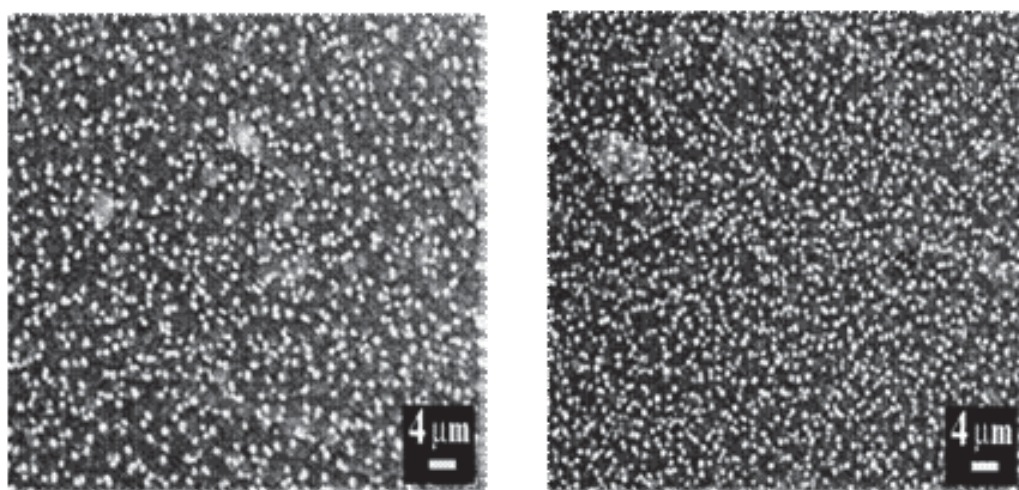
Следващата задача в това изследване е да се разкрие ролята на установеното модифициране на полимерната повърхност, предизвикано от лазерното UV облъчване върху процеса на електрокристализация на мед.

За тази цел PEDOT слоеве, облъчени чрез маска, се използват за изследване на електроредукцията на мед при потенциостатични условия. Експериментите са извършени по два начина: първият е директна кристализация на мед при високо свръхнапрежение $E = 0.21$ V, а вторият е предварителна стабилизация на медни частици в полимерния слой при ниско свръхнапрежение ($E = 0.25$ V) и следваща кристализация на мед при високо свръхнапрежение ($E = 0.21$ V).

Фигура 44 показва SEM снимки на медни кристали, електроотложени при високо свръхнапрежение без предварителна стабилизация на мед съответно върху необлъчената и облъчена части на PEDOT. Средната плътност на кристалите върху необлъчената част е 2.8×10^7 cm⁻² и е два пъти по-малка от тази 5.6×10^7 cm⁻² върху облъчения полимерен слой. Същият ефект се наблюдава и в случая на двуетапна електроредукция, включваща медна стабилизация и следваща кристализация на мед. Плътността на медните кристали се увеличава от 9.2×10^7 до 1.6×10^8 cm⁻². Фиг. 45 показва SEM изображенията на медните кристали и влиянието на лазерното облъчване в този случай.



Фиг. 44. SEM снимки на медни кристали, отложени върху слой от PEDOT с дебелина $d = 1.4 \mu\text{m}$, получени чрез потенциостатично отлагане при високо свръхнапрежение ($E = 0.21 \text{ V}$, $t = 30 \text{ s}$) върху необлъчената (ляво) и облъчената (дясно) части на полимерния слой.

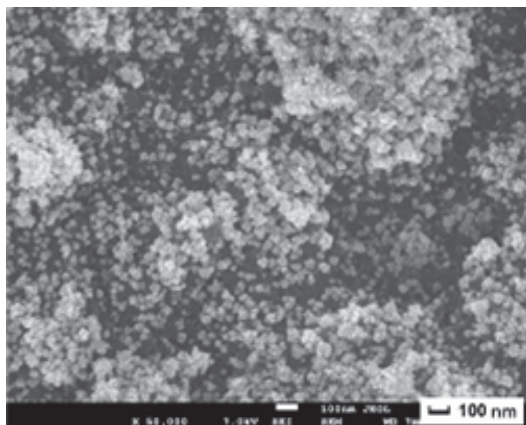


Фиг. 45. SEM снимки на медни кристали, отложени върху слой от PEDOT с дебелина $d = 1.8 \mu\text{m}$, получен чрез първоначална потенциостатична редукция на мед върху PEDOT при ниско свръхнапрежение ($E = 0.25 \text{ V}$, $t = 2400 \text{ s}$) и следващо медно отлагане при високо свръхнапрежение ($E = 0.21 \text{ V}$, $t = 30 \text{ s}$) върху необлъчената (ляво) и облъчена (дясно) части на полимерния слой.

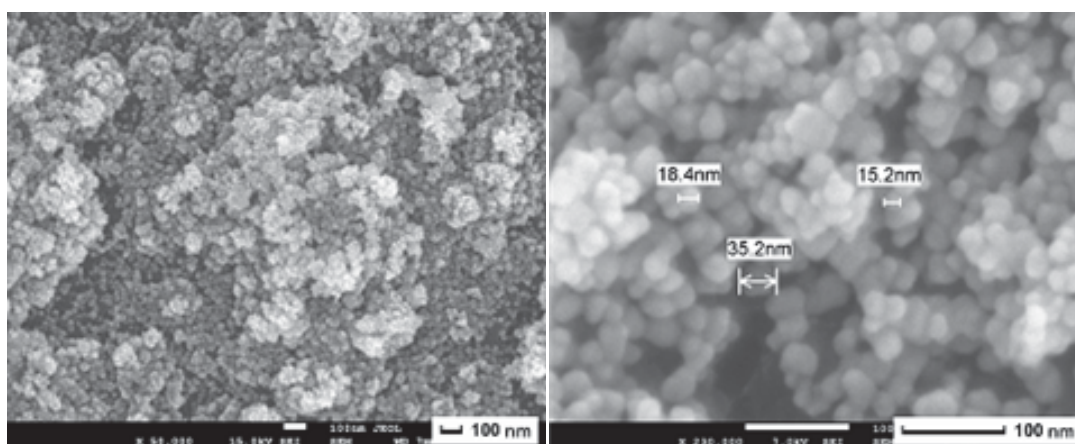
Така, в резултат на ултравиолетовото лазерно облъчване на слоевете от PEDOT се получава допълнително двукратно увеличаване на плътността на медните кристали, най-вероятно чрез създаване на нови активни места за метално зародишообразуване като следствие на промяна на химическото състояние на повърхността на полимера.

5.3.2 Безтоково отлагане на сребро

Фигури 46 а и 47 а показват SEM изображенията на сребърни кристали, отложени безтоково върху редуцирани слоеве от PEDOT. Наблюдава се масивно отлагане на гъсто разположени сребърни наночастици (с размери между 10 и 40 nm) върху двете части на полимерния слой облъчена (Фиг. 46 а) и необлъчена (Фиг. 47 а).



Фиг. 46 а. SEM снимка на сребърни наночастици върху необлъчената част на PEDOT, $d = 1.8 \mu\text{m}$.

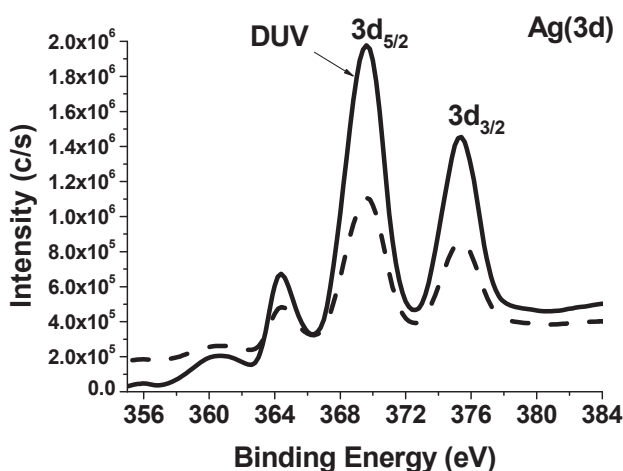


Фиг. 47 а. SEM снимки на сребърни наночастици върху облъчената част на PEDOT, $d = 1.8 \mu\text{m}$. Увеличение 50 000 x (ляво), увеличение 230 000x (дясно).

Чрез EDX анализ е установено, че лазерно третираните PEDOT слоеве се характеризират с по-голямо количество отложено сребро и се наблюдава много хомогенно разпределение на сребърните частици, покриващи цялата видима полимерна повърхност. Това означава, че UV облъчването провокира хомогенизиране на повърхността по отношение на нейните окислителни свойства и подпомага едновременното начало на безтоковия процес на метално отлагане по цялата

повърхност. Имайки предвид, че вследствие на UV облъчването се променя химичния състав и химичните връзки на повърхността, този резултат означава, че в резултат на UV облъчването се появяват допълнителни енергетични повърхностни състояния. Както изглежда този повърхностен ефект не нарушава спрягането на намиращите се отдолу полимерни вериги и редукцията, която е причината за безтоковото отлагане на сребро.

Химическото състояние на отложеното сребро е изследвано с XPS анализ (Фиг. 48), който показва, че и върху необлъчената и облъчени части на полимерния слой присъства само елементно сребро. По-високият интензитет на пиковете на сребро, регистрирани върху облъчената част на слоя също са индикация за по-голямото му количество.



Фиг. 48.

Фотоемисионен спектър на вътрешните нива на Ag(3d) на необлъчената част (пунктирна линия) и облъчената част (плътна линия) на слой от PEDOT.

Известно е, че количеството на безтоково отложения метал зависи от окислителния заряд на полимера. Последният се контролира от броя на оксиредукционните центрове и е пропорционален на масата на полимера. Имайки предвид, че необлъчената и облъчена с UV лъчение части на полимерния слой имат еднаква маса и поне еднаква плътност на редокс центрoвете, то не би трябвало да се очаква съществена разлика в количеството на отложения метал. Наблюдаваното съществено увеличение в количеството на сребро върху третирания с UV лъчение PEDOT би трябвало да се дължи на увеличаване на броя на центрoвете, активни за метална редукция, но и на по-ефективен процес на окисление на полимера. Преобразуването на собствения окислителен заряд Q_{ox} на полимерния слой в редукционен заряд на металните йони Q_{Me} обикновено не е пълно, т.е. $Q_{Me}/Q_{ox} < 1$ и

това отношение намалява с увеличаване на количеството полимер и на дебелината на слоя. Ето защо, би могло да се предположи, че началото на процеса на окисление на полимера при увеличаване броя на местата за окисление, покриващи напълно външната повърхност, осигурява по-ефективни пътища за окисление през обема на полимерния слой и оттук води до увеличаване на отношението Q_{Me}/Q_{ox} .

ИЗВОДИ

Облъчване на електроотложени слоеве от PEDOT с UV меден йонен лазер при дължина на вълната $\lambda = 248.6$ nm линия не оказва ефект върху електрохимичното поведение, повърхностната морфология и π -електронната структура на полимера в неговия обем. Въпреки това, XPS анализът разкрива чувствително намаляване на относителните количества на кислород и сяра и увеличаване на въглеродното съдържание на лазерно третираната повърхност, т.е. взаимодействието на UV светлината с PEDOT води до меко модифициране на полимерната повърхност.

В резултат на лазерното модифициране на полимерната повърхност най-вероятно се разрушават химични връзки в полимерните вериги на повърхността и се създават повече активни места за метално отлагане. В случая на електрокристализация на мед UV облъчването води до двукратно увеличаване на броя на медните кристали.

Направените изследвания демонстрират и ефекта на ултравиолетовото лазерно третиране върху макроскопските характеристики (количество, размер и локализация) на безтоково отложени сребърни частици. Облъчването предизвиква хомогенизиране на полимерната повърхност по отношение на нейните окислителни свойства, вследствие на което се извършва по-ефективно комбиниране на процесите на окисление на полимера и редукцията на металните йони. По такъв начин е възможно да се получи пълно покриване на външната полимерна повърхност със сребърни наночастици.

Важно е да се отбележи, че каталитичната активност на метал–полимерни композитни материали зависи от броя и разположението на металните частици. По този начин демонстрираният подход и установеният UV индуциран ефект върху металното отлагане в PEDOT е перспективен за приложение в метализацията на проводящи полимерни слоеве и за получаване на метал–полимерни каталитични материали с високо метално съдържание.

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Установено е, че при определени условия на електроредукция на двувалентни медни йони в слоеве от PEDOT се наблюдава стабилизиране на частично редуцирани едновалентни медни йони Cu(I) в обема на полимерния слой, най-вероятно чрез образуване на координационни връзки със специфични места от полимерните вериги.

2 В отсъствие на медни йони в разтвора, стабилизираните в полимерното покритие едновалентни медни йони Cu(I) участват в обратим едноелектронен оксиредукционен процес от типа: $[\text{Cu(I) PEDOT}_{\text{ox}}] \leftrightarrow [\text{Cu(0) PEDOT}_{\text{red}}]$. Този процес може да бъде проследен електрохимично и дава възможност да се оцени количеството на стабилизираните медни частици. Максималните количества стабилизирани медни йони, достигнати при дълги времена на електроредукция, са от порядъка на 10 % от броя на мономерните единици в полимерното покритие.

3. Наличието на стабилизирани медни йони в слоевете от PEDOT води до интензивен процес на електрокристализация на метални частици от мед или паладий. В случая на електрокристализация на мед се наблюдава значително (шесткратно) увеличение на броя на отложените метални кристали.

4. Намерени са условия за би–метално модифициране на слоеве от PEDOT с мед и паладий. Установено е, че в зависимост от последователността на процесите на медна стабилизация, медна кристализация и безтоково отлагане на паладий могат да се получат или само паладиеви нанокристали или едновременно присъстващи медни и паладиеви кристали в комбинация със стабилизирани медни частици. Показано е, че би–метално модифицираните слоеве от PEDOT са електрокаталитично активни за реакцията на редукция на нитратни йони.

5. Установено е, че облъчване на електроотложени слоеве от PEDOT с ултравиолетов лазер с подходяща дължина на вълната води до химически изменения в повърхностния слой на полимера, без да настъпват промени в обемните свойства на полимерните слоеве. Този ефект влияе благоприятно върху броя на активните места за електрохимично (в случая на мед) и химично (в случая на сребро) отлагане на метални частици. Намереният UV индуциран ефект е перспективен за приложение в метализацията на проводящи полимерни слоеве и за получаване на метал–полимерни каталитични материали с високо метално съдържание.

СПИСЪК

на научните публикации, включени в дисертационния труд

1. **М. Илиева**, V. Tsakova, “Copper modified poly (3,4-ethylenedioxythiophene). I. Galvanostatic experiments”, *Synthetic Metals*, 141 (2004) 281- 285.
2. **М. Илиева**, V. Tsakova, “Copper modified poly (3,4-ethylenedioxythiophene). II. Potentiostatic experiments”, *Synthetic Metals*, 141 (2004) 287- 292.
3. **М. Илиева**, V. Tsakova, “Copper electrocrystallization in PEDOT in presence and absence of copper-polymer-stabilized species”, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1669-1674.
4. **М. Илиева**, V. Tsakova, W. Erfurth, ”Electrochemical formation of bi-metal (copper-palladium) electrocatalyst supported on poly-3,4-ethylenedioxythiophene”, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 816-824.
5. N. Vuchkov, K. Temelkov, **М. Илиева**, V. Tsakova, N.Sabotinov “UV Cu⁺ Ne-CuBr laser for material processing”, *Proceeding of Laser Technology and Lasers*, (2006) 334-338.
6. **М. Илиева**, V. Tsakova, N. K. Vuchkov, K. A. Temelkov, N. V. Sabotinov, “UV copper ion laser treatment of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)” , *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9 (2007) 303-306.
7. **М. Илиева**, V. Tsakova, N. Vuchkov, K. Temelkov, N. Sabotinov, “ Surface modification of poly -3,4-ethylenedioxythiophene be deep UV laser irradiation” in *Nanoscale Phenomena and Structures*, Ed. D. Kashchiev, Prof. M. Drinov Publishing House, Sofia, (2008), pp. 89 - 92.
8. **М. Илиева**, A. Stoyanova, V. Tsakova, N. K. Vuchkov, K. A. Temelkov, W. Erfurth, N. V. Sabotinov, “Effect of deep UV laser treatment on electroless silver precipitation on poly-3,4-ethylenedioxythiophene” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11 (2009) 1444-1447.

Брой забелязани цитати по публикациите, включени в дисертацията: 53

Резултати от дисертацията са представени на следните научни форуми:

1. IV East West Surface Science Workshop, Nanostructures on Surfaces, Pamporovo, Bulgaria, February 2002
2. "Seminar of New Materials for the Industry" Faculty of Chemistry –University of Sofia, Bulgaria, May 30, 2002
3. 53-rd Annual Meeting of the ISE, „Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions”, Symposium 10B “Electrochemistry of Conducting Polymers”, Duesseldorf, September 2002
4. Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy 2002 "Progress in Advanced Materials Science through Electron Microscopy" Berlin, Germany, September 28 - October 3, 2002
5. International Workshop on Electroactive Materials, WEEM-2003, Bad Herrenalb, Germany, July, 2003
6. Humboldt Conference “Attracting of Talents to Science”, Sofia, Bulgaria, 2003
7. International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, 7th ISSFIT, Bled, Slovenia, May 2004
8. 55 - Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, Greece, September 2004
9. Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy “Emerging Microscopy for Advanced Development-Imaging and Spectroscopy on Atomic Scale”, Berlin, Germany, October 2004
10. 5th Stranski - Kaischew Surface Science Workshop SK-SSW'05, Pamporovo, Bulgaria, February 2005
11. International Humboldt Conference, Sofia, Bulgaria, October 2005
12. Autumn School “Microscopy of Tomorrow’s Industrial Materials”, Berlin, Germany, October 2005
13. IV International Symposium “Laser Technologies and Lasers”, Plovdiv, Bulgaria, October 2005
14. Sixth International Symposium on Electrochemical Micro&Nanosystem Technologies, Bonn, Germany, August 2006

15. SLNW-'2006 "Shedding Light on the Nanoworld: Ordered and Disordered Nanostructures", Sunny Beach, Bulgaria, September 2006
16. 14th International School on Condensed Matter Physics (ISCMP) "Advances in the Micro and Nano Physics of Solid and Soft Matter", Varna, Bulgaria, September 2006
17. Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy "Microscopy Advanced Tools for Tomorrow's Materials", Berlin, Germany, October 2007
18. Conductive Polymer Expert Discussion Meeting, Borovets, Bulgaria, April 2008
19. 15th International School on Condensed Matter Physics (ISCMP), Varna, Bulgaria, October 2008