

**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ**

"Академик Ростислав Каишев"

Василена Иванова Карабожикова

**ОТЛАГАНЕ НА СРЕБРО В СЛОЕВЕ ОТ ПОЛИ(3,4-
ЕТИЛЕНДИОКСИТИОФЕН) И ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ
СВОЙСТВА НА ПОЛИМЕРНИТЕ ПОКРИТИЯ ЗА
ОКИСЛЕНИЕ НА КАФЕЕНА КИСЕЛИНА**

АВТОРЕФЕРАТ

НА ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД
ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА И НАУЧНА СТЕПЕН
„ДОКТОР“

Направление 4.2. Химически Науки,
докторска програма „Физикохимия“

Научен ръководител: проф. дхн Весела Цакова

Научно жури: проф. дхн инж. Димитър Стойчев
проф. дхн инж. Райчо Райчев
проф. дхн Стефан Армянов
проф. дхн Весела Цакова
доц. д-р Гергана Райкова

София, 2019

Дисертационният труд съдържа 110 страници, 36 фигури (вкл. схеми), 23 уравнения и 2 таблици. Цитираната литература включва 217 източника на латиница. Номерата на фигурите в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

В дисертационния труд са включени 5 труда в списания с IF или SJR.

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита от Колоквиума по Фазообразуване и кристален растеж при ИФХ-БАН, състоял се на 21.05.2019 г.

Защитата ще се състои на 03.10.2019 г. (четвъртък) от ... часа в аудиторията на Институт по Физикохимия, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 11, II 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: www.ipc.bas.bg

1. Въведение

Дълго време се е смятало, че полимерите могат да бъдат само изолатори, но през 1973 г.е открит първият електронно проводящ неорганичен полимер, полисерен нитрид [1]. В последствие през 1977 г. благодарение на съвместните изследвания на Heeger, MacDiarmid и Shirakawa [2, 3] е направен истински пробив в развитието на електронно проводящите органични полимери (ЕСР) с откритието на метална проводимост на полиацетилен, дотиран с бром или йод. От тогава учени от различни дисциплини насочват изследванията си в тази област и довеждат до развитието на ЕСР. Интересът на изследователите се дължи на това, че в зависимост от химическото си състояние този вид полимери могат да покрият широка област от електрическа проводимост, присъща за полупроводниците и металите като в същото време запазват механичните свойства на пластмасите. Не случайно през 2000 г Heeger, MacDiarmid и Shirakawa получават Нобелова награда по химия за откритието и развитието на ЕСР [4-6]

През последните две десетилетия проводящите полимери предизвикват засилен интерес във връзка с използването им в разнообразни приложения, изискващи висока йонна и електронна проводимост, химична, електрохимична и механична стабилност, висока каталитична и електрокаталитична активност и др. За удовлетворяване на тези изисквания често се налага създаване на композити на базата на проводящи полимери и неорганични материали.

Настоящата работа е посветена на проводящия полимер поли(3,4-етилendioкситиофен) (PEDOT) и на възможностите за получаване на композити от сребърни частици и PEDOT посредством електрохимично и химично (безтоково) метално отлагане. Интересът към тази система се обуславя от широкия спектър на потенциалните ѝ приложения в електрохромни устройства, соларни клетки, сензори за медицината, прозрачна електроника и др. В настоящата дисертация PEDOT и композит от Ag/PEDOT са изследвани във връзка с приложение за електроаналитично определяне на органично фенолно съединение (кафеена киселина (СА)), налично в множество хранителни продукти.

2. Литературен обзор

В литературния обзор е направен най-общ преглед на характеристиките и приложенията на ЕСР като е обърнато специално внимание върху PEDOT, който е обект на настоящата дисертация. Разгледани са различните експериментални методи за получаване на композитни материали на основата на ЕСР. Описани са изследвания върху отлагане на метални частици върху PEDOT. Основен акцент представляват електроаналитичните приложения на композити от метал/PEDOT. Разгледани са случаите на използване на системата Ag/PEDOT за електроаналитични цели и други приложения.

3. Цел и задачи

Прегледът на литературата, посветена на системата Ag/PEDOT показва, че, независимо от големия интерес към разнообразни възможни нейни приложения, тя не е изследвана детайлно по отношение на възможностите за влияние върху характеристиките (брой, размер и локализация на частиците) на металната фаза. Затова основната цел на дисертацията е свързана с намиране на условия за получаване на високо диспергирана сребърна метална фаза по повърхността на покрития от PEDOT като се използват два алтернативни метода за отлагане на метални частици - електрохимичен и химичен, с PEDOT в ролята на редуктор.

Разглеждането на обширната литература по отлагане на метали в/върху ECP разкри още, че досега не е обърнато внимание на дотиращите йони (използвани при синтез на ECP) като един от основните фактори, определящи техни физикохимични свойства като вискоеласичност, плътност и морфология на полимерните покрития. Тъй като тези свойства обуславят и различни условия за зародишообразуване и растеж на металната фаза. допълнителна цел на настоящото изследване е да се проследи ролята на два типа дотиращи йони, с хидрофилен (полистиренсулфонатни, PSS) и съответно хидрофобен (додецилсулфатни, SDS) характер върху електрохимичното и химично отлагане на сребърни частици в PEDOT.

Във връзка с представените приложения на PEDOT и Ag/PEDOT за електроанализ е поставена и задача за тестване на получаваните покрития от PEDOT и Ag/PEDOT за електроаналитично определяне на СА. Този анализ е избран, както поради намерените противоречиви резултати по отношение на лимитиращия фактор на реакцията, така и поради неизяснената допълнителна електрокаталитична роля на Ag по отношение на окислението на СА.

За постигане на целите на дисертацията са поставени следните задачи:

1. Изследване на електрокристализация на сребро върху слоеве от PEDOT, синтезиран в присъствие на различни дотиращи йони.
2. Изследване на химично (безтоково) отлагане на сребро върху слоеве от PEDOT, синтезиран в присъствие на различни дотиращи йони при използване на полимерния слой като редуктор.
3. Изследване на електрокаталитичните свойства на покрития от PEDOT и на модифицирани със сребро покрития от PEDOT за реакция на електроокисление на кафеена киселина и оценка на възможността за използване на тези покрития за електроаналитичното определяне на анализа.

4. Експериментална постановка

Всички електрохимични измервания са извършени в триелектродни клетки. За работен електрод е използван електрод от стъкловиден въглерод (GCE) с работна повърхност $S = 0.08 \text{ cm}^2$. За сравнителен електрод е използван меркуросулфатен електрод (Hg/HgSO₄/0.5 M K₂SO₄).

За електрохимичния синтез на слоевете от PEDOT са използвани три водни разтвора, съдържащи 10 mM от мономера 3,4-етилendioкситиофен и 0.5

M LiClO₄. Към два от разтворите са добавени допълнително 34 mM PSS или SDS. Полимеризацията е провеждана в потенциостатични условия, а количеството заряд, преминало при потенциостатичния експеримент е използвано като косвена мярка за дебелината на полимерното покритие.

За процесите на токово и безтоково отлагане на сребърни кристали е използван воден разтвор на 10 mM AgNO₃ и 0.4 M HClO₄, в който среброто е под формата на Ag⁺. За безтоково отлагане е използван и воден разтвор, съдържащ 10 mM AgNO₃, 20 mM Na₂C₁₀H₁₄O₈N₂ и 0.5 M KNO₃, в който среброто е под формата на анионен комплекс, а именно [AgC₁₀H₁₄O₈N₂]³⁻ ([AgEDTA]³⁻).

Електроаналитичното изследване на окислението на СА при използване на слоеве PEDOT е осъществено в граници от концентрации на СА от 0.15 μM до 47.5 μM. Измерванията са проведени в Britton-Robinson буфер (BRB) при pH 3.5.

За провеждане на експерименталните изследвания са използвани методите на цикличната волтаперометрия, хроноамперометрията и диференциалната импулсна волтаперометрия (DPV).

5. Теоретични уравнения, използвани за интерпретация на експериментални данни

За теоретично описание на експериментално получени токови криви на електрокристализация на сребро е използван моделът на Scharifker и съавтори [7], позволяващ да се определи броят на активните места за зародишообразуване и скоростта на зародишообразуване върху едно активно място на електродната повърхност.

Теоретичното уравнение, изведено от Scharifker и съавтори, се дава с израза:

$$I = \frac{P_3}{t^{1/2}} \left(1 - \exp \left(-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-P_1 t)}{P_1} \right) \right) \right), \quad (1)$$

където:

$$P_1 = A \quad (2)$$

$$P_2 = N_0 \pi D (8 \pi c v_\mu)^{1/2} \quad (3)$$

$$P_3 = (S z F D^{1/2} c) / \pi^{1/2} \quad (4)$$

В изразите (1-4) A [s⁻¹] е скорост на зародишообразуване за едно активно място, N_0 [cm⁻²] - брой на активните места върху единица площ от електродната повърхност, c [mol cm⁻³] - концентрация на метални йони в разтвора, а v_μ - моларен обем на метала, D - коефициент на дифузия [cm²s⁻¹], S - площ на електрода [cm²] и F - константа на Faraday.

Експерименталните данни по електроокисление на кафеена киселина са моделирани с нелинейно (хиперболично) уравнение от типа на Michaelis–Menten или изотерма на Langmuir.

6. Резултати и обсъждане

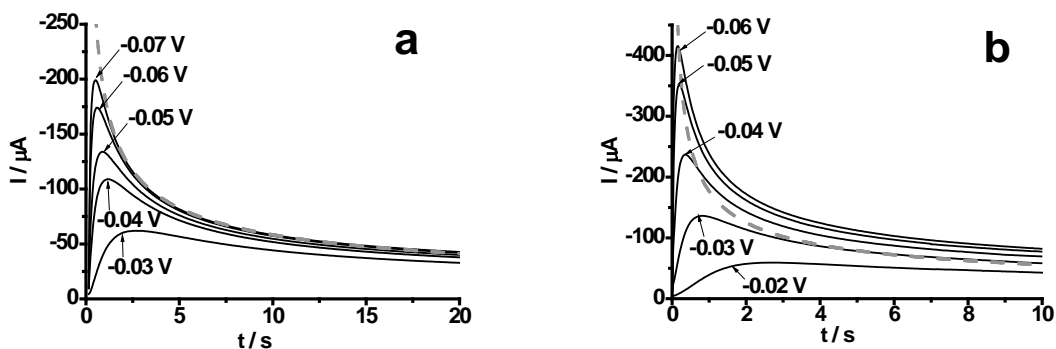
6.1. Електрополимеризация на PEDOT в присъствие на различни дотиращи йони

В дисертацията са представени потенциостатични токови транзиенти, измерени по време на полимеризация, които показват, че наличието на малки количества на органични йони (PSS или SDS) във водния разтвор на литиев перхлорат имат силно влияние върху кинетиката на полимеризация. Разликата в хода на полимеризационните криви е интерпретирана въз основа на токовете на полимеризация в областта на платото на измерените транзиенти. Предполагано е, че платото на полимеризационните криви е пропорционално на броя на растящите вериги и в такъв случай най-малък брой дълги вериги се очаква за случая на PEDOT/SDS, а най-голям брой, сравнително къси по дължина вериги, ще са характерни за PEDOT/ ClO_4^- .

6.2. Електрокристализация на сребро върху слоеве от поли(3,4-етилендиокситиофен)

6.2.1. Потенциостатични токови транзиенти при различни потенциали и приложимост на модела на Scharifker и съавтори

Получени са потенциостатични токови транзиенти на електрокристализация на сребро при използване на два типа полимерно покритие от PEDOT, синтезирано в присъствие на полистиренсулфонатни или додецилсулфатни аниони (Фигура 5). Сравнението на токовите криви, получени при един и същ потенциал за двата типа слой, показва по-високи стойности на тока в случая на PEDOT/SDS, което е индикация за по-интензивен процес на зародишообразуване и растеж на металната фаза. На фигурата с пунктирна сива линия е представен пределният дифузионен ток на сребърните йони, изчислен по уравнението на Cottrell.



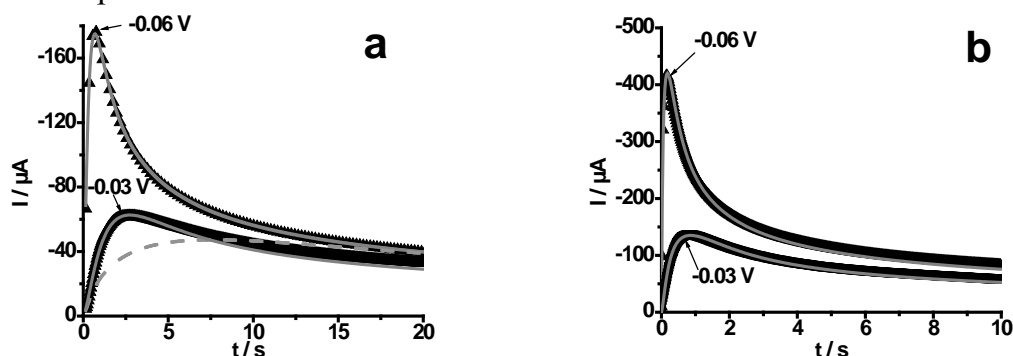
Фигура 5. Потенциостатични токови транзиенти, получени при различни постоянни потенциали при използване на покрития от PEDOT/PSS (a) и PEDOT/SDS (b). Пунктираната линия представлява котреловата зависимост за пределния дифузионен ток.

В случая на PEDOT/PSS (Фигура 5a) котреловият ток е по-висок от експериментално измерените токове при къси времена и клони към експерименталните токови транзиенти при по-дълги времена. За слоевете от

PEDOT/SDS, обаче токовите криви надвишават пределния дифузионен (Фигура 5 b), което е в противоречие с предпоставките на теорията [7].

Посредством компютърна програма “best fit” е извършено напасване на експерименталните токови транзиенти с теоретичната зависимост (уравнение 1), при което са използвани три свободни параметъра P_1 , P_2 и P_3 .

Прилагането на три свободни параметъра за напасване на експерименталните токови криви, води до много добро съвпадение между резултатите от експеримента и теоретичния модел. На Фигура 6 са представени експериментални данни, получени при два от изследваните потенциали (-0.06 V и -0.03 V), а със сива плътна линия са показани теоретичните токовите транзиенти, получени чрез “best fit”. Процедурата по напасване е приложена към експериментално получените токови криви без каквато и да било предварителна обработка, тоест без да е извършено изваждане на токова крива, измерена във фонов електролит.

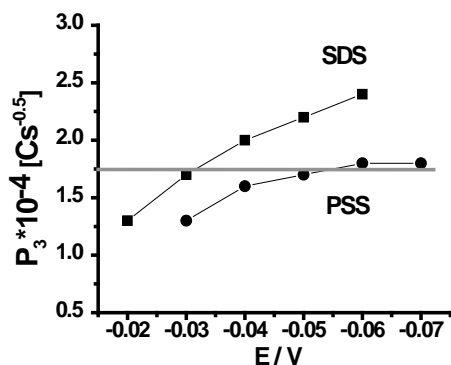


Фигура 6. Теоретични токови криви (плътни сиви линии), получени по уравнение (1) и експериментални токови транзиенти (черни триъгълници) за покрития от PEDOT/PSS (a) и PEDOT/SDS (b). Сивата пунктирна линия на графика (a) показва резултата, получен от “best fit” при фиксирана стойност на параметъра $P_3 = 1.77 \times 10^{-4} [Cs^{-0.5}]$. $Q_{poly} = 2$ mC.

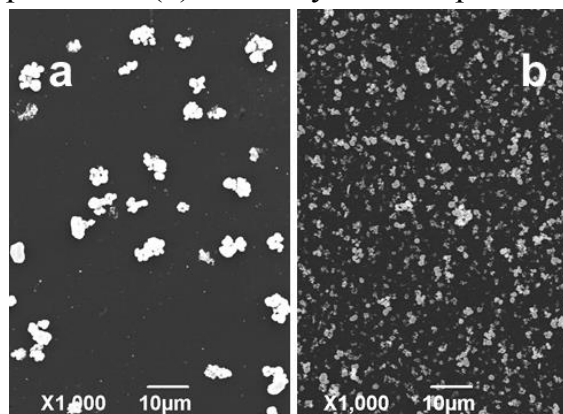
Според уравнение (4) P_3 трябва да бъде постоянна величина за всички експериментално получени токови транзиенти, но Фигура 7 показва, че стойностите на P_3 варират значително в зависимост от големината на приложения потенциал. С увеличаване на свръхнапрежението (съответно намаляване на потенциала) в случая на използване на слой PEDOT/PSS стойността на P_3 плавно достига до теоретичната стойност. Постепенното нарастване на P_3 би могло да означава, че при ниски свръхнапрежения (високи потенциали) в процеса на зародишообразуване и кристален растеж не участва цялата геометрична повърхност на електрода. Стойностите на P_3 , получени за слоя PEDOT/SDS показват нарастване със свръхнапрежението без да се достига до постоянна стойност (Фигура 7).

За да се изясни въпросът с установената силно изразена зависимост на P_3 от приложия потенциал са направени електронно микроскопски снимки на повърхността на покрития от PEDOT/PSS и PEDOT/SDS с електроотложени сребърни кристали (Фигура 8). Наблюдава се изразена разлика във вида на получените сребърни кристали върху двата типа полимерни покрития. На

повърхността на PEDOT/PSS се регистрират малко на брой (около $5.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$) плътни кристали или групи от кристали. В случая на използване на PEDOT/SDS се наблюдават плътни добре остенени кристали и групи от кристали наред с дендритообразни и игловидни кристални образувания с много по-голяма плътност. Токовете транзиенти, получени при електрокристализацията на сребро върху образците за SEM, са напаснати по уравнение (1). От получените при тази



Фигура 7. Стойности на параметъра P_3 , получени при „best fit” на токовете транзиенти, представени на Фигура 5 за PEDOT/PSS (●) и PEDOT/SDS (■). Сивата линия представя теоретичната стойност на P_3 .

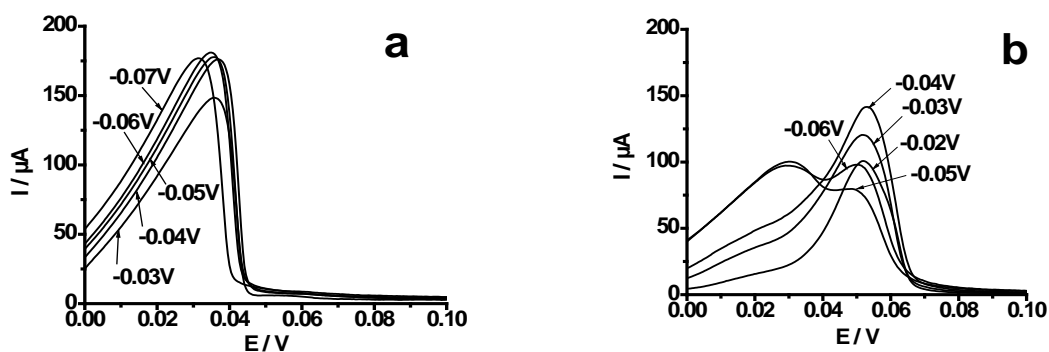


Фигура 8. SEM изображения на сребърни кристали, получени върху PEDOT/PSS (a) и PEDOT/SDS (b). Електрокристализацията е извършена при $E = -0.05V$.

процедура данни за P_2 е пресметната стойността на N_0 , която е сравнена с броя на кристалите, регистриран чрез микроскопските изображения. За покритието от PEDOT/PSS е намерено, че $N_0 = 5.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, т.е. стойност близка до тази, получена от SEM изображение. Съвпадението на N_0 с микроскопски установения брой на кристалите е указание за мигновения характер на процеса на зародишообразуване. В случая на PEDOT/SDS се наблюдава разминаване между изчислените ($N_0 = 2.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) и получените от микроскопските изображения (поне $N = 10^7 \text{ cm}^{-2}$) стойности като броят на регистрираните кристали надвишава 4 пъти броя на активните места (N_0) за зародишообразуване. Това разминаване на стойностите, както и установеното привидно нарастване на електроактивната повърхност с повишаване на свръхнапрежението за PEDOT/SDS, са индикация за липса на съответствие между изследвания процес на електрокристализация и модела, използван за извеждане на теоретичното уравнение (1).

Допълнителна информация за изследвания процес на електрокристализация е получена чрез изследване на волтаперометричните криви на разтваряне на сребърните кристали, измерени след всеки експеримент на електрокристализация. Тези данни за двата типа полимерно покритие са представени на Фигура 9. Както може да се види, кривите на разтваряне имат различен характер в зависимост от вида на анионния дотант, използван по време на синтеза на полимерното покритие. При използване на покритие от PEDOT/PSS се наблюдава един пик на разтваряне на металната фаза, за разлика

от покритието PEDOT/SDS, където кривите на разтваряне се характеризират с два пика, които най-вероятно съответстват на наблюдаваните два вида кристални структури на повърхността на слоевете от PEDOT/SDS.



Фигура 9. Серия от волтамперометрични криви на разтваряне на сребро, получени при покрития от PEDOT/PSS (a) и PEDOT/SDS (b) след електрокристализация при различни потенциали. $Q_{poly} = 2 \text{ mC}$.

Резултатите от настоящото изследване показват много добро описание на експерименталните данни от теоретичните токови криви, получени по уравнение (1) при използване на три свободни параметъра в процедурата „best fit”. Това е възможно за сметка на съществени изменения в параметъра P_3 , който се очаква да има константна стойност в използвания модел. По-малки стойности на P_3 от теоретичните могат да са указание за това, че не цялата електродна повърхност е активна за процесите на зародишообразуване и растеж. Действително, микроскопските изображения, получени на повърхността на PEDOT/PSS, показват, че при ниски свръхнапрежения не цялата работна повърхност е заета от сребърна фаза (Фигура 10 в дисертацията). Поради това получените за това покритие токови транзienti и съответните стойности за A и N_0 , получени от процедурата с “best fit”, могат да бъдат приети за надеждни.

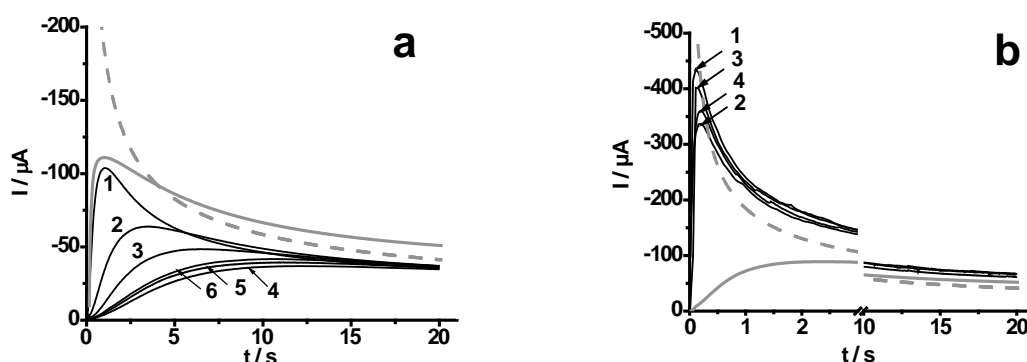
За разлика от PEDOT/PSS, токовете транзienti за PEDOT/SDS надвишават пределния дифузионен ток. При това следва да се предположи, че са нарушени някои от предположенията на използвания теоретичен модел. Моделът на Scharifker и съавтори е разискван и изменян от множество автори като при всички разглеждания при достатъчно дълги времена експерименталните транзienti достигат теоретичната зависимост за пределния дифузионен ток. Показано е, че при ниски скорости на зародишообразуване максимумът на токовете криви се измества към по-дългите времена и настъпва забавяне по отношение на пределния дифузионния ток. По този начин става възможно кривите на електрокристализация да надхвърлят котреловия ток в областта на максимума за даден интервал от време. Ако се приеме, че такъв ефект има в случая на PEDOT/SDS, то трябва да се очакват ниски скорости на зародишообразуване. Експерименталните токови криви за това покритие, обаче, показват, че процесът на електрокристализация е много интензивен. Микроскопската картина и кривите на разтваряне на сребърната фаза показват наличието на два типа кристални образувания. Може да се предположи, че процесите на зародишообразуването и растежа на кристали, протичат върху два

типа активни места в полимерната структура, които се различават значително и с това е нарушена една от основните предпоставки на използвания модел.

6.2.2. Роля на дотиращите йони за зародишообразуването и растеж на сребърна фаза при увеличена дебелина на полимерното покритие

В тази част от дисертацията са представени резултатите от изследвания при използване на по-дебели полимерни покрития ($Q_{poly} = 4 \text{ mC}$). Целта е по-детайлно изясняване на ролята на дотиращите органични аниони (PSS или SDS), използвани по време на синтеза на полимерното покритие за процеса на електрокристализация на сребро.

На Фигура 11 е представена серия от токови криви на електрокристализация, измерени при последователни експерименти на отлагане на сребърна фаза върху покрития от PEDOT/PSS или PEDOT/SDS. Двете серии токови криви са измерени при различен потенциал, поради това че първоначално



Фигура 11. Последователно измерени потенциостатични токови транзienti (криви 1–6) на електрокристализация на сребро, получени върху покрития от PEDOT/PSS (a) и PEDOT/SDS (b) при постоянен потенциал, съответно, $E = -0.08 \text{ V}$ (a) и $E = -0.05 \text{ V}$ (b). $Q_{poly} = 4 \text{ mC}$. Прекъснатата сива линия представя пределния ток при линейна дифузия към електродната повърхност. Плътните сиви линии са получени при електрокристализация на сребро директно върху стъкловиден въглерод.

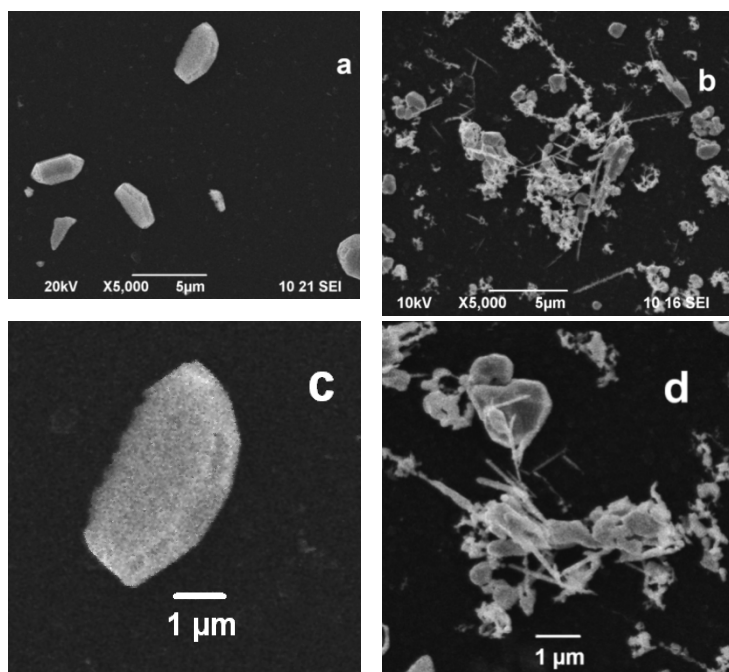
избраният потенциал ($E = -0.05 \text{ V}$) за електрокристализация върху покритието PEDOT/SDS (Фигура 11 b) е недостатъчен за осъществяване на процес на формиране на нова фаза върху PEDOT/PSS. В този случай е приложен отрицателен потенциал, $E = -0.08 \text{ V}$ (Фигура 11a). На фигурата е представена също зависимостта на Cottrell за пределния дифузионен ток (сива прекъсната линия). За сравнение са показани и токовете криви на електрокристализация върху стъкловиден въглерод.

Двата типа полимерно покритие показват изразени различия по отношение на процеса на електроотлагане на сребро. Въпреки че токовете транзienti на електрокристализация на сребро върху слоя от PEDOT/SDS са получени при по-положителен потенциал (съответно по-ниско свръхнапрежение), в сравнение с PEDOT/PSS, те се характеризират с около 3 пъти по-висок ток. Сравнението на електрокристализационния процес, протекъл

върху немодифициран и модифициран с PEDOT електрод показва, че слой от PEDOT/SDS благоприятства, а слой от PEDOT/PSS затруднява електроотлагането на сребро по отношение на непокрит GCE. Двата типа полимерно покритие показват различно поведение и в кривите на електрокристализация, измерени при последователни експерименти върху един и същ слой. В случая на PEDOT/SDS се наблюдава обичайното разсейване на кривите, което отразява статистическия характер на началния стадий на процеса на образуване на сребърни кристали. При PEDOT/PSS транзиентите се характеризират със съществено последователно понижаване на тока в рамките на първите 3-4 измервания, след което токовете криви показват установяване на стабилно поведение. PEDOT/PSS претърпява процес на деактивация по време на последователните експерименти на електро-кристализация и като цяло това покритие не благоприятства отлагането на сребърна фаза.

Както и в предишната серия от експерименти, при токовете криви на разтваряне на сребърните кристали след електроотлагане върху покритието от PEDOT/PSS се наблюдава единствен пик на разтваряне (Фигура 12 а от дисертацията), а при слоя от PEDOT/SDS се откриват двойни пикове на разтваряне (Фигура 12 б от дисертацията).

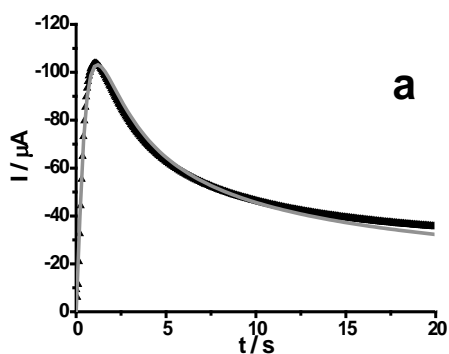
Морфологичните особености на отложените сребърни кристали са изследвани с помощта на SEM. Върху покритието от PEDOT/PSS (Фигура 13 а, с) се наблюдават малък брой индивидуални кристали с дисковидна форма, отчасти потънали в полимерната структура. От друга страна, на повърхността на



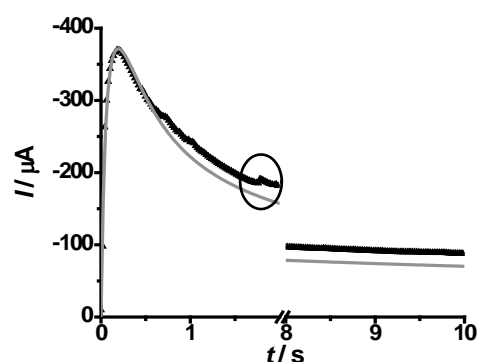
Фигура 13. SEM изображения на сребърни кристали на повърхността на покритие PEDOT/PSS (a, c) и PEDOT/SDS (b, d). Сребърните кристали са получени при $E = -0.08 V$ (a, c) и $E = -0.05 V$ (b, d). $Q_{poly} = 4 mC$.

PEDOT/SDS (Фигура 13 b, d) се намират по-голям брой кристални образувания с разнообразни форми. Така при по-високо свръхнапрежение, използвано за получаването на сребърните кристали по повърхността на PEDOT/PSS, се наблюдават кристали с правилна форма в сравнение с игловидни и дендритообразни кристални структури, възникнали при по-ниско свръхнапрежение в случая на PEDOT/SDS.

Фигура 14 и 15 показват резултатите, получени при процедурата на напасване като са използвани експериментални токови транзиенти и три свободни



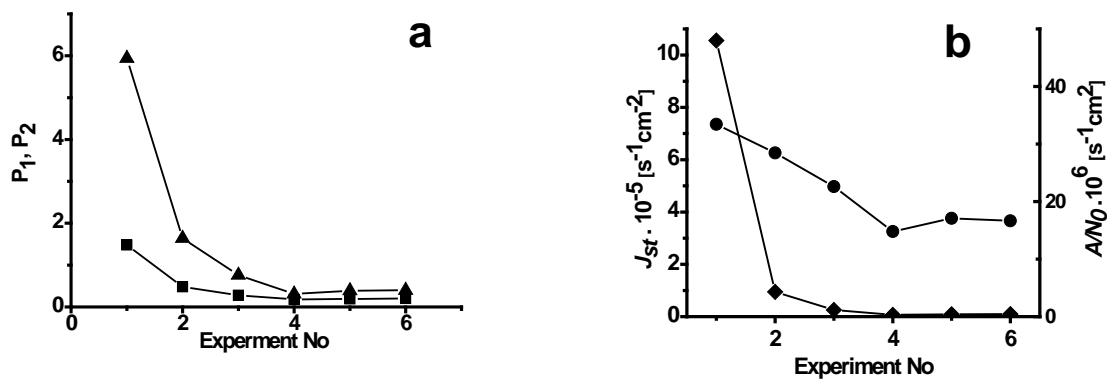
Фигура 14. Експериментална токова транзиента (1 от Фигура 11a), получена за PEDOT/PSS (черните триъгълници) и „best fit” (сива линия) по уравнение (1).



Фигура 15. Експериментална токова транзиента (▲), получена за случая на PEDOT/SDS (транзиента от Фигура 11 b) и „best fit” (сива линия) по уравнение (1).

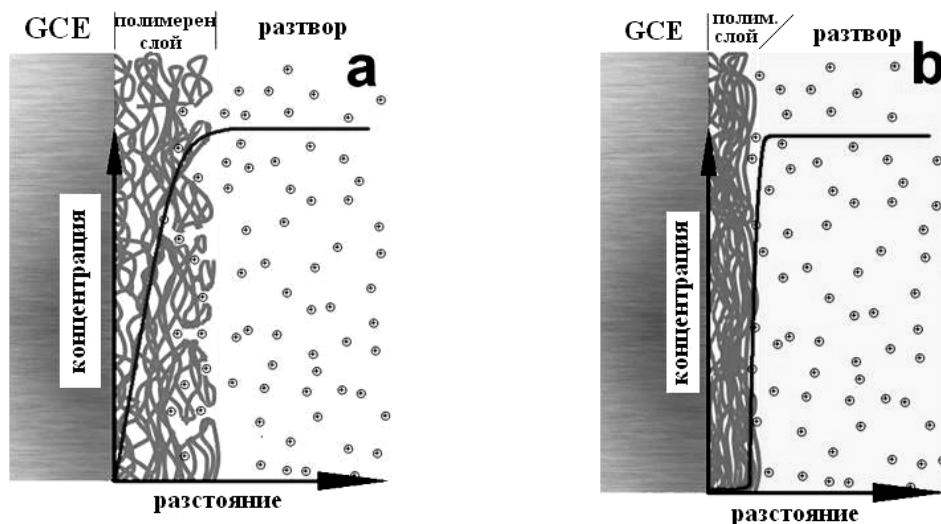
параметъра P_1 , P_2 и P_3 . Установено е много добро съвпадение между експериментални и теоретични токови криви, получени за покрития с PEDOT/PSS електрод, в рамките на целия експеримент (Фигура 14). Стойностите на P_3 , получени при напасване на серията от шестте токови транзиенти на PEDOT/PSS, са близки, но по-ниски от аналитично изчислената. Що се отнася до токовете транзиенти за случая на PEDOT/SDS, при внимателно вглеждане се виждат малки „подскоци” на тока (Фигура 15). Те не могат да бъдат асоциирани с електричен шум в измервателната система, а по-скоро със специфика в растежа на кристалните структури и то най-вероятно с внезапно възникване на кристални образувания с неравномерно нарастващи форми. С това процесът на кристален растеж, наблюдаван по повърхността на PEDOT/SDS се различава значително от допусканията на теоретичните модели на зародишообразуване и растеж в условия на дифузионен контрол, които приемат възникването на еднотипни кристали с постоянна скорост (тоест основават се на константни във времето A и N_0) върху електродната повърхност.

Данните за параметрите $P_1 = A$ и $P_2 \sim N_0$, които са получени при последователни експерименти на електрокристализация на сребро върху повърхността на покрития от PEDOT/PSS, са показани на Фигура 16. Произведението на $AN_0 = J_{st}$ и отношението A/N_0 са представени също на фигурата. Въз основа на получените данни за P_1 и P_2 се вижда, че процесът на деактивация на слоя от PEDOT/PSS се дължи, както на намаляване на броя на активните места, така и на силно изразен ефект на намаляване на скоростта на зародишообразуване за едно активно място. Отношението A/N_0 (Фигура 16 b) е от порядък $10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^2$, поради което данните за A и N_0 , получени в резултат на използване на процедурата на напасване по уравнение (1) могат да се приемат за надеждни [8].



Фигура 16. Данни за (a) P_1 (▲) и P_2 (■) и (b) $J_{st} = AN_0$ (◆) и A/N_0 (●), получени от напасване на токови транзиенти за PEDOT/PSS

Наблюдаваното осемкратно намаляване на параметъра P_2 (следователно и на N_0) в последователните експерименти (Фигура 16 а) може да се дължи на изменение на повърхността на покритието от PEDOT в следствие на процеси на редукция/окисление, които протичат едновременно с процесите на отлагане/разтваряне на металната фаза. От друга страна, наблюдаваният по-силно изразен ефект на намаляване на стойността на A (параметъра P_1 на Фигура 16 а) е необичаен резултат, тъй като при приложен постоянен потенциал на електрода скоростта на зародишообразуване върху едно активно място се очаква да бъде също постоянна. Трябва да се отбележи, обаче, че свръхнапрежението зависи не само от приложения потенциал E , а също и от равновесния потенциал E_0^{Ag} , тоест от концентрацията на металните йони в близост до електродната повърхност. При стандартни условия се приема, че концентрацията на металните йони спада стръмно на междуфазовата граница „електрод–електролит” (Фигура 17 b), какъвто е случая при твърди електроди, които са непроницаеми за йони от електролита. По друг начин стои въпросът с електрод с проводящо полимерно покритие, което предоставя възможност за навлизане на метални йони във вътрешността на полимерния слой и за възникване на интерфейсна област с градиент на концентрацията (Фигура 17 а). В този случай реалното свръхнапрежение за зародишообразуване и растеж ще бъде по-ниско от това, изчислено за концентрацията на метални йони във вътрешността на разтвора. Тогава процесът на зародишообразуване ще протича реално при по-ниско свръхнапрежение, а наблюдаваното деактивиране при последователните експерименти на отлагане/разтваряне би трябвало да отговаря на установяване на стационарно разпределение на металните йони във вътрешността на полимерното покритието от PEDOT/PSS. Освен градиент на концентрация на сребърните йони във вътрешността на полимерното покритие, отместване на равновесието би могло да се получи и ако металните йони участват в комплекс с компоненти на PEDOT/PSS. Указания в този смисъл са получени при изследване на безтоковото отлагане на сребърни частици в слоевете от този вид и са коментирани в част 6.3. от дисертацията.



Фигура 17. Схематично представяне на концентрационния градиент в покритието PEDOT/PSS (a) и PEDOT/SDS (b).

Токовете криви, измерени при по-тънкия слой от PEDOT/PSS се характеризират с по-високи токове от тези получени при по-дебелия слой ($Q_{poly} = 4 \text{ mC}$) и при това липсва индикация за деактивиране на полимерната повърхност за процеса на зародишообразуване и растеж в последователни експерименти. За слоевете PEDOT/SDS, синтезирани при два пъти по-малък полимеризационен заряд ($Q_{poly} = 2 \text{ mC}$), токовете транзиенти имат много близки стойности на тока до тези, обсъдени тук. Това показва, че за този тип полимерно покритие процесът на зародишообразуване и растеж протича на външната полимерна повърхност. Може да се направи изводът, че по-тънките слоеве не предоставят възможност за създаване на ефект на „размит“ интерфейс и градиент на концентрацията във вътрешността на полимерното покритие.

Трябва да се отбележи още, че една от най-значителните разлики в електрокристализационния процес върху покритията от PEDOT/PSS и PEDOT/SDS е във формата и разпределението на отложените кристали. Сребърната фаза, получена при използване на PEDOT/SDS, се характеризира със струпвания от кристали, както и с образувания с игловидни и дендритообразни форми. Микроскопските изображения на металната фаза на повърхността на тънкото и дебелото покритие от PEDOT/SDS изглеждат приблизително еднакви. От друга страна, в случая на отлагане на сребро върху PEDOT/PSS при двете дебелини на полимерното покритие се открива значителна разлика. На повърхността на по-дебелия слой от PEDOT/PSS се виждат индивидуални и правилно оформени кристали, за които се очаква да се формират близо до равновесие, тоест при по-ниско свръхнапрежение. Някои от тях (Фигура 13 а, с) изглеждат като потънали в полимерната структура на PEDOT/PSS, което може да се дължи на наличието на по-вискозна и мека полимерна структура, получена в присъствието на йоните на PSS, които са известни със своя хидрофилен характер. Групи от кристали се наблюдават при по-тънкото покритие.

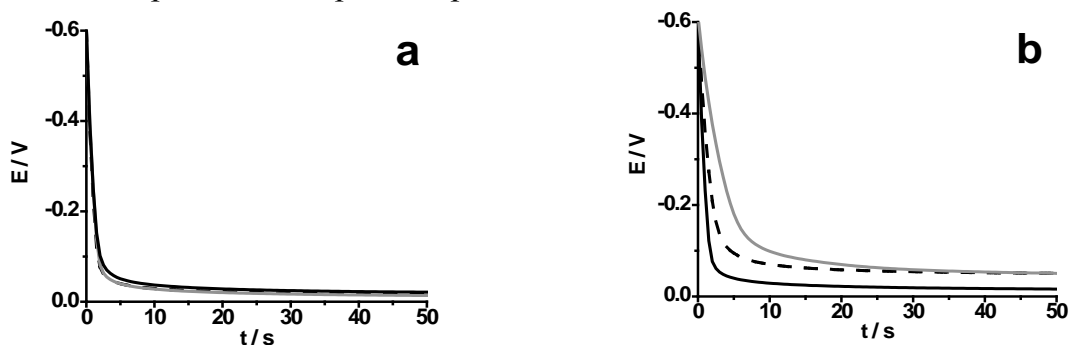
От гледна точка на практически приложения, експериментите по електрокристализация на сребро не дават възможност за получаване на

монодисперсни по размер метални частици с висока плътност и хомогенно разпределение върху електродната повърхност. Именно затова в следващите разглеждания е изследван подробно другият възможен начин за отлагане на сребърни частици в проводящи полимерни покрития, а именно безтоковото (химично) метално отлагане.

6.3. Безтоково отлагане на сребро върху слоеве от поли(3,4-етилендиокситиофен)

6.3.1. Роля на източника на метална редукция (метални катиони или метални анионни комплекси)

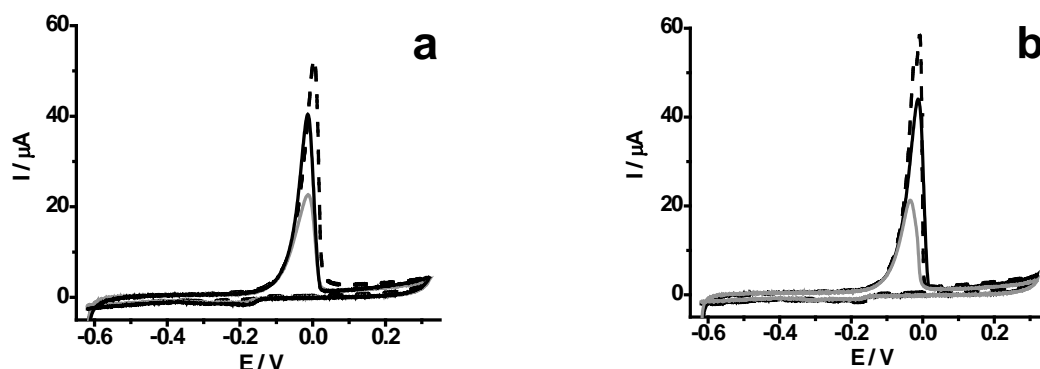
В тези изследвания са използвани покрития от PEDOT/PSS, PEDOT/SDS и PEDOT/ ClO_4^- , синтезирани при достигане на един и същ полимеризационен заряд ($Q_{poly} = 4 \text{ mC}$). Безтоковият процес на отлагане на сребро е проследяван чрез регистриране на потенциала на отворена верига (ОСР) на работния електрод. Фигура 18 показва ОСР транзienti, получени при използване на разтвори на Ag^+ и $[\text{AgEDTA}]^{3-}$. Рязка промяна на ОСР към по-положителни стойности се наблюдава в случая на разтвор на Ag^+ , за разлика от по-бавно достигане на стационарна стойност на потенциала в случая на разтвор на $[\text{AgEDTA}]^{3-}$. Трите полимерни покрития от PEDOT имат сходно поведение в



Фигура 18. ОСР транзienti, измерени в разтвор на Ag^+ (a) и $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ (b) използване на покрития от PEDOT/PSS (плътна черна линия), PEDOT/SDS (прекъсната черна линия) и PEDOT/ ClO_4^- (плътна сива линия). $Q_{poly} = 4 \text{ mC}$.

присъствието на Ag^+ и ОСР достига една и съща стойност в края на процеса. В разтвор на $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ слоевете PEDOT/SDS и PEDOT/ ClO_4^- достигат до по-отрицателни стойности на ОСР, поради това, че равновесният потенциал на двойката $\text{Ag}/[\text{AgEDTA}]^{3-}$ ($E_{\text{Ag}/[\text{AgEDTA}]^{3-}} = -0.040 \text{ V}$) е по-отрицателен в сравнение с равновесния потенциал на Ag/Ag^+ ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = -0.002 \text{ V}$). Необичайно изглежда поведението на слоя от PEDOT/PSS, тъй като и в двата разтвора за метално отлагане (сребърни катиони или сребърен анионен комплекс на EDTA) ОСР кривите достигат до един и същ краен потенциал. Това може да означава, че PEDOT/PSS участва в установяване на смесен потенциал, който не съответства на равновесния потенциал на двойката сребро/сребърни йони, а е свързан с наличие на друг тип сребърни комплекси. Този въпрос ще бъде засегнат отново в част 6.3.2. от дисертацията.

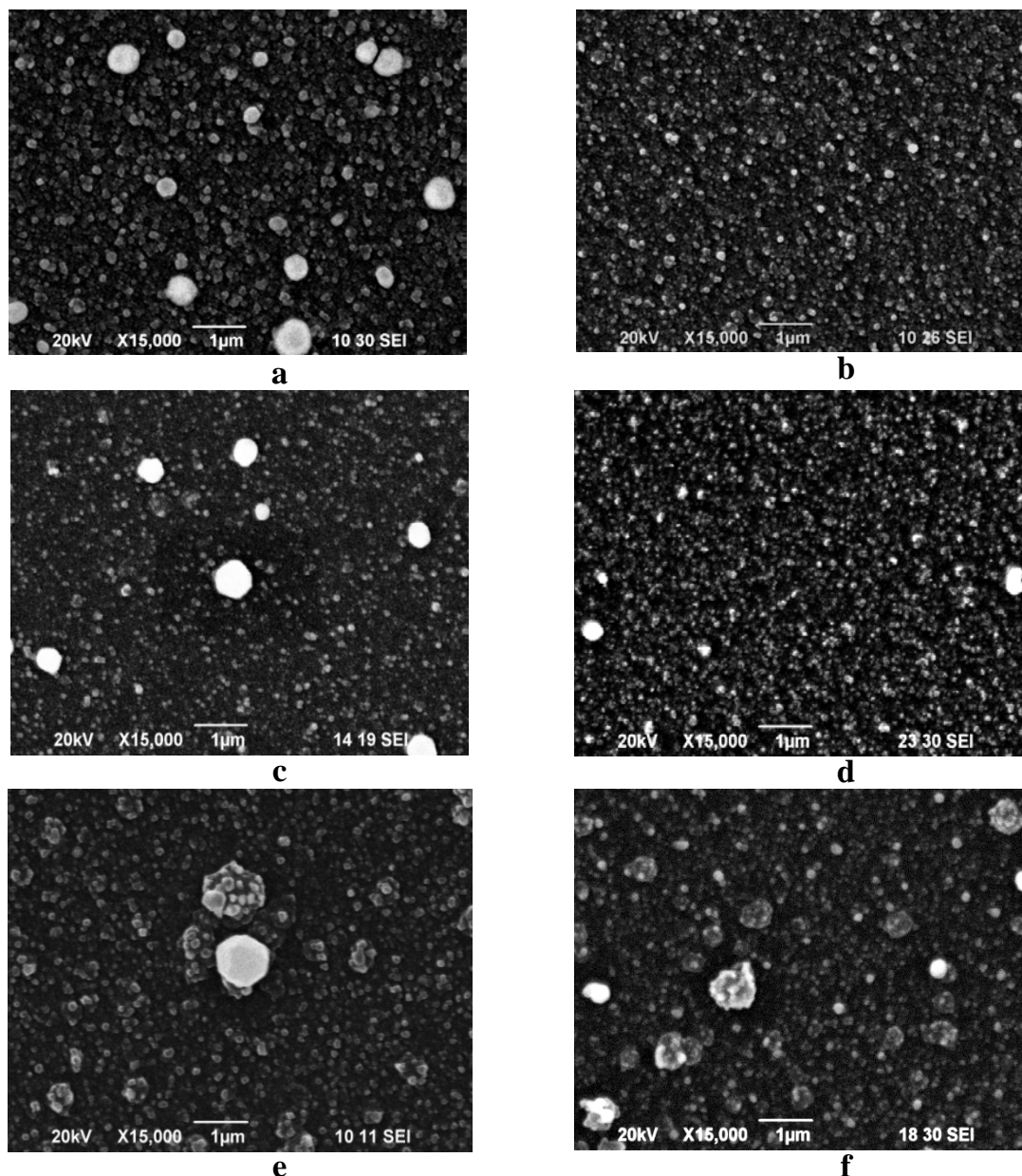
Количеството на отложената сребърна фаза е проследено посредством волтаперометрично разтваряне в разтвор на 0.4 М HClO_4 (Фигура 19). Установено е, че най-голямо количество сребро е отложено върху PEDOT/SDS, следван от PEDOT/PSS и PEDOT/ ClO_4^- .



Фигура 19. Волтаперометрични криви на разтваряне на сребро, измерени в първия потенциодинамичен цикъл, след процедура на безтоково отлагане в разтвор на Ag^+ (a) и $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ (b). Данните са получени за покрития от PEDOT/PSS (плътна черна линия), PEDOT/SDS (прекъсната черна линия) и PEDOT/ ClO_4^- (плътна сива линия).

Микроскопската картина, получена на повърхността на шест различни образци от PEDOT след безтоково отлагане на сребро, е представена на Фигура 21. От направените наблюдения се установява, че при използване на разтвор на сребърни катиони и за трите типа полимерен слой повърхността е покрита с големи сребърни кристали, съвместно с множество малки по размер сребърни частици (Фигура 21 а, с, е). Може да се предположи, че редукцията на сребърните катиони протича лесно върху малък брой активни места на повърхността на PEDOT. При възникването на първите зародиши, те нарастват, изразходвайки електроните, налични в намиращите се в близост вериги на PEDOT, които биват постепенно окислени. Всъщност, това би трябвало да означава, че PEDOT/SDS е силно хомогенен по отношение на оксиредукционните места и преноса на заряд, което е в съответствие с възможността за по-голяма дължина на веригите на PEDOT, обсъдена в част 6.1. от дисертацията. От друга страна, PEDOT/ ClO_4^- е по-слабо активен и преносът на електричен заряд – вероятно затруднен поради предположеното наличие на къси вериги в този тип слой. Освен това, за този тип покритие от PEDOT количеството на металната фаза не е повлияно от източника на йони за метална редукция (Фигура 21 е, f). По отношение на другите два типа покритие PEDOT (/PSS и /SDS), използването на разтвор на $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ води до получаване на по-хомогенно разпределение на малки сребърни частици с приблизително еднакъв размер (Фигура 21 b, d). Известно е, че използването на анионни комплекси за метално отлагане води до получаване на частици с малки размери, поради инхибирания растеж на вече формирани сребърни кълъстери. Този ефект

вероятно се проявява и при безтоково отлагане върху PEDOT, при което се формира по-голям брой сребърни кристали.



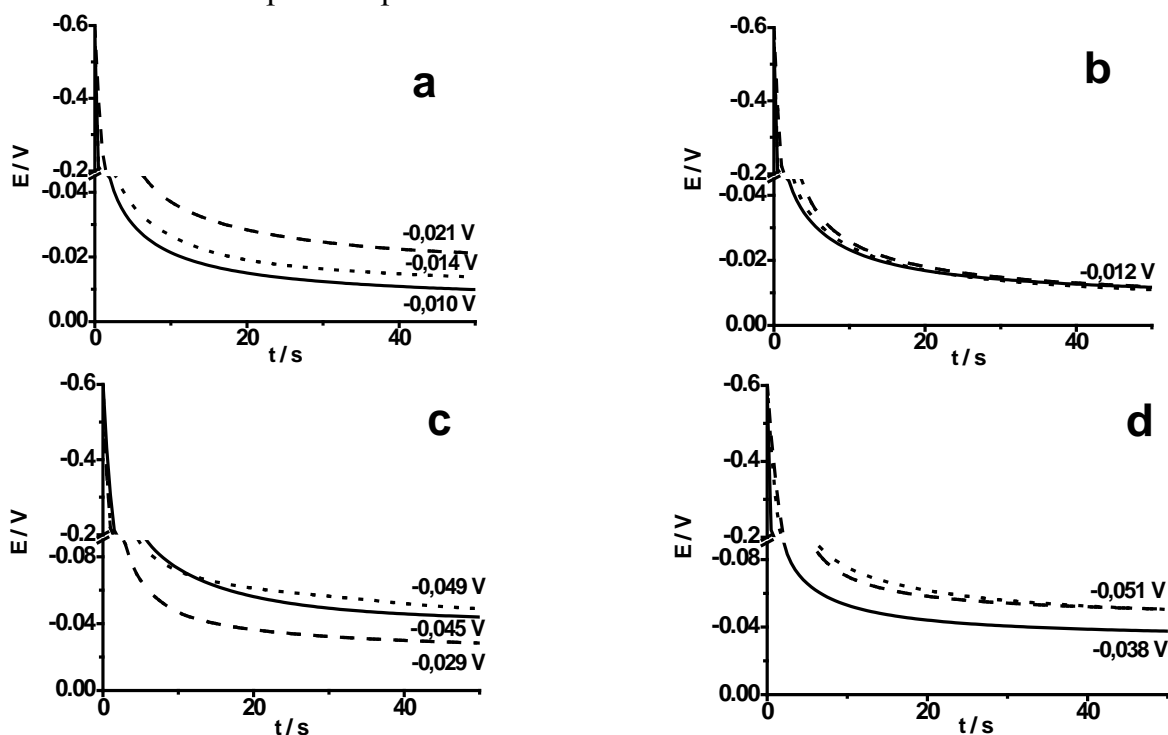
Фигура 21. SEM изображения на покрития от PEDOT/SDS (a, b), PEDOT/PSS (c, d) и PEDOT/ ClO_4^- (e, f) след безтоково отлагане от разтвор на Ag^+ (a, c, e) и $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ (b, d, f). $Q_{\text{poly}} = 4 \text{ mC}$.

6.3.2. Роля на дебелината на полимерното покритие

С цел проследяване на ефекта на дотиращите органични йони в PEDOT върху типа и количеството на отложеното сребро са проведени по-обстойни изследвания при три различни дебелини на покрития от PEDOT/PSS и PEDOT/SDS ($Q_{\text{poly}} = 1, 2$ и 4 mC). Проследена е и зависимостта на източника на метална редукция (сребърни катиони или сребърен анионен комплекс на EDTA) в зависимост от дебелината на полимерните покрития.

На Фигура 23 са представени криви на изменение на потенциала на отворена верига при безтоково отлагане на сребро от разтвор на Ag^+ и $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ върху покрития от PEDOT/PSS и PEDOT/SDS, получени при три

различни полимеризационни заряди. При всички ОСР транзиенти се наблюдава рязко изменение на потенциала към по-положителни стойности в първите няколко секунди, следвано от установяване на стационарна стойност на ОСР. Стационарните стойности на потенциала са по-отрицателни от равновесния потенциал на среброто в съответния разтвор на сребърни йони. Това показва установяване на смесени потенциали, повлияни от оксиредукционния потенциал на самото полимерно покритие от PEDOT.



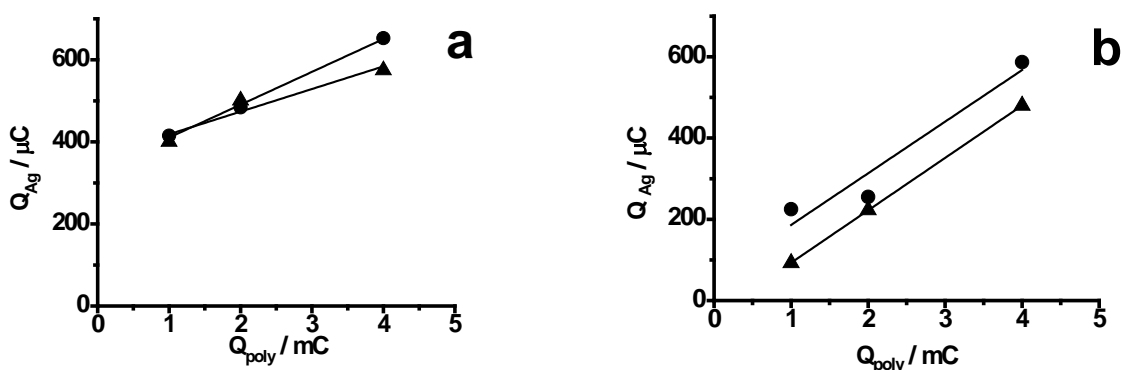
Фигура 23. ОСР транзиенти, получени в разтвор на Ag^+ (a, b) и $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ (c, d). Използвани са покрития от PEDOT/PSS (a, c) и PEDOT/SDS (b, d) с различни полимеризационни заряди: 1 mC (прекъсната линия), 2 mC (пунктирна линия), 4 mC (плътна линия).

По-силно изразен ефект на дебелината по отношение на ОСР кривите се наблюдава в случая на PEDOT/PSS (Фигура 23 а, с). За този слой крайните стойности на ОСР се изместват към по-отрицателни потенциали за Ag^+ и към по-положителни стойности за $[\text{AgEDTA}]^{3-}$, което показва установяване на различни смесени потенциали, зависещи от дебелината на PEDOT/PSS. При сравняване на транзиентите, получени в разтвор на Ag^+ и $[\text{AgEDTA}]^{3-}$, за най-дебелия слой от PEDOT/PSS, се вижда, че стойностите на ОСР не зависят от типа на металните йони. Този резултат, заедно с наблюдаваното изместване на ОСР с увеличаване на дебелината на полимерния слой, може да се приеме като индикация за възможно комплексобразуване на PSS със среброто.

В подкрепа на това предположение са изследвания на други автори [9, 10], които съобщават за използването на комплекси на PSS със среброто [9] или на друга полисулфонова киселина – поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансулфонова киселина) (PAMPS), използвана едновременно като дотант на полипирол и като комплексобразувател за среброто [10]. Предполага се, че

веднъж свързани с полимерния слой сребърните йони остават внедрени в структурата на полипирол/PAMPS. Тъй като в нашите експериментални условия се очаква покритието от PEDOT да е частично дотирано с PSS, то може да се предположи и ефект на комплексообразуване със среброто. Независимо от това и тук не може да се изключи възникването на градиент на концентрацията на металните йони (Ag^+ или $[\text{AgEDTA}]^{3-}$) във вътрешността на полимерното покритие.

Количеството на отложеното сребро, получено при безтоково отлагане от разтвор на двата типа метални йони, е представено на Фигура 24. Това сравнение показва по-силно изразена зависимост на Q_{Ag} от дебелината на полимерното покритие при използване на разтвор на анионния комплекс на среброто. При всички дебелини се наблюдава разлика в количеството на отложената сребърна фаза в зависимост от типа на полимерното покритие като PEDOT/SDS предоставя възможност за отлагане на по-големи количества сребро в разтвора на сребърния анионен комплекса на EDTA.



Фигура 1. Количество на отложената сребърна фаза от разтвор на Ag^+ (a) и $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ (b) върху PEDOT/PSS (\blacktriangle) и PEDOT/SDS (\bullet), получени при различни полимеризационни заряди.

За по-нататъшен анализ на тези резултати, е необходимо да се разгледат индивидуалните стъпки, свързани с цялостния процес на безтоково метално отлагане [11]: i/ пренос на йони от разтвора към външната полимерна повърхност; ii/ масопренос на йони във вътрешността на полимерното покритие; iii/ пренос на електричен заряд в и между самите полимерни вериги, и iv/ пренос на заряд между метални йони и оксиредукционни центрове на ЕСР. Процесът на зародишообразуване и растеж на метална фаза, може да доведе до допълнително усложняване на ситуацията. Една или няколко от тези стъпки са повлияни от вида на сребърните йони, които участват в процеса на безтоково отлагане. Дифузията на сребърни катиони в разтвора е много по-бърза в сравнение с тази на сребърния EDTA анионен комплекс. Преносът на йони във вътрешността на полимерното покритие от PEDOT трябва да бъде улеснен за Ag^+ , в сравнение с по-големите по размер $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ йони. Следователно, може да се очаква, че за сребърните катиони е възможен по-бърз и лесен достъп до външната и вътрешната фазова повърхност на полимера. Това би дало обяснение за големите количества на отложено сребро върху тънки покрития (с малък

полимеризационен заряд). Не може да се изключи и директно участие на въглеродната повърхност в безтоковия процес при най-тънките полимерни покрития. Ниските количества Q_{Ag} , наблюдавани за най-дебелите слоеве PEDOT/PSS, трябва да се дължат на факта, че равновесието е установено при отрицателни потенциали. Това съответства на по-слабо окислен PEDOT, което е условие за получаване на по-малки количества на отложената метална фаза.

Най-общо погледнато, преносът на заряд между проводящата електродна повърхност и металния анионен комплекс се очаква да бъде по-бавен, както и да са необходими по-отрицателни потенциали, в сравнение със случая на съответните метални катиони. Процесът на електроотлагане из разтвор на метални комплекси обикновено изисква по-високи свръхнапрежения. Ако вземем предвид ОСР транзиентите в двата разтвора, безтоковият процес на отлагане протича в една и съща област от потенциали, което отговаря на пониски свръхнапрежения в случая на използване на сребърен анионен комплекс. Ролята на $[AgEDTA]^{3-}$ йони трябва да бъде обсъдена и от друга гледна точка. Дифузията на тези относително големи аниони във вътрешността на полимерната структура би била възпрепятствана, в сравнение с тази на сребърните катиони. От друга страна, тези аниони могат да участват в дотирането на PEDOT по време на процеса на окисление. Взимайки предвид големият излишък на перхлоратни йони, налични в разтвора за метално отлагане, обаче, зарядовата компенсация по време на окисление би трябвало да става по-скоро за сметка на наличните неорганични аниони. Така, може да се предположи, че безтоковото отлагане в разтвор на $[AgEDTA]^{3-}$ протича по-скоро на границата полимер/разтвор, отколкото във вътрешността на полимерната структура. Това означава, че преносът на заряд в полимерния слой може да се окаже скоростоопределяща стъпка за цялостния процес, която определено ще зависи от дебелината на полимерното покритие и спецификата на полимерната структура на PEDOT. Известно е, че полимерната структура може да бъде повлияна от вида на дотиращите йони, използвани при полимеризацията на полимерното покритие. По тази причина, различното поведение на PEDOT/SDS и PEDOT/PSS в разтвор на $[AgEDTA]^{3-}$ може да се дължи на разлики в полимерната структура, оказваща влияние на преноса на заряд във вътрешността на PEDOT. Въпреки че е трудно да се добие представа за полимерната структура, особено в дълбочина, SEM изследвания на покрития от PEDOT/SDS и PEDOT/PSS показват разлики в морфологията на повърхността на тези слоеве [12].

Сравнението на микроскопските снимки на сребърните кристали, получени върху тънък и дебел слой PEDOT, демонстрирано в дисертацията, показва, че с увеличаване на дебелината на полимерния слой в случая на PEDOT/SDS разпределението на металната фаза на електродната повърхност става по-хомогенно (наблюдава се по-голям брой малки по размер сребърни частици). От друга страна, хомогенно разпределение на сребърната фаза се открива на повърхността на покрития от PEDOT/PSS с по-малка дебелина. Това

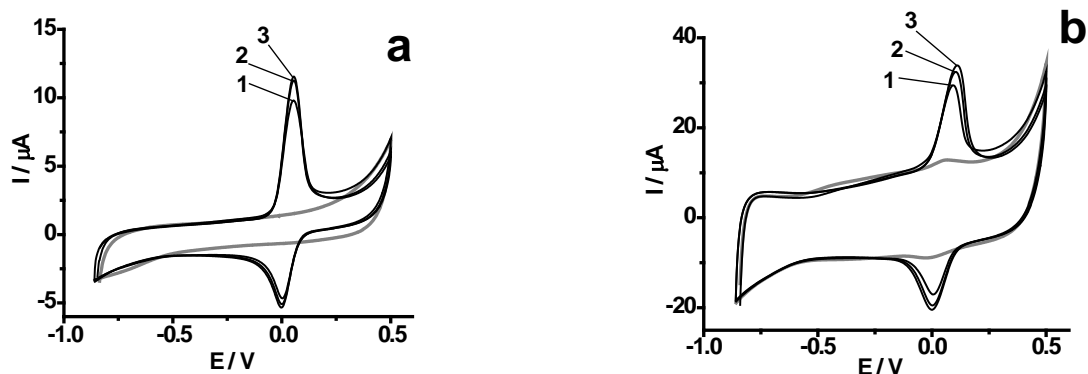
различно поведение може отново да се припише на различната структура на PEDOT, повлияна от наличието на органичните анионни дотанти.

Изследванията на безтоковото отлагане на сребро върху слоеве от PEDOT, синтезирани в излишък от перхлоратни аниони и в присъствие на органични аниони PSS и SDS, показват изразен ефект на дотиращите йони по отношение на безтоковия процес. Безтоковото отлагане на сребро протича в област от потенциали, в които PEDOT е във високо проводимо състояние. По време на окисление в дадената потенциална област количеството на окислените мономерни единици и, съответно, количеството на положителните заряди по полимерните вериги нараства. Това води до осъществяване на пренос на йони, които компенсират възникналите положителни заряди. Редукцията на метални йони протича на високо проводими полимерни вериги, които вероятно предоставят възможност за лесен преход на електрони от полимерния материал. Наблюдаваните разлики във вида на отложената метална фаза по повърхността на трите типа покрития от PEDOT могат да бъдат обяснени с разлики в морфологията на полимера и разлики в средната дължина на веригите на PEDOT, обуславяни от различните органични йони, използвани по време на синтез на полимерното покритие.

6.4. Електрокаталитични свойства на немодифицирани и модифицирани със сребро покрития от поли(3,4-етилendiокситиофен) – окисление на кафеена киселина

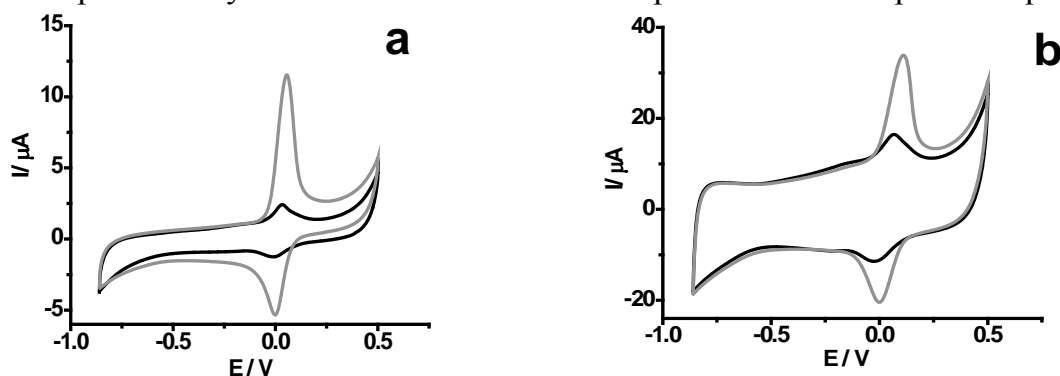
В тази част от дисертацията е изследвана възможността за електроаналитично използване на слоеве от PEDOT и Ag/PEDOT за определяне на кафеена киселина. Във връзка с това са изследвани електрокаталитичните свойства на слоеве от PEDOT при различни дебелини на покритията. Основна част от показаните експерименти са извършени със слоеве от PEDOT/SDS, но за електроаналитично определяне на СА са използвани и двата вида слоеве – PEDOT/SDS и PEDOT/PSS.

На Фигура 26 е показано сравнение на волтаперометрични криви, измерени в присъствие на кафеена киселина върху покрития от PEDOT/SDS при две дебелини на полимерното покритие (полимеризационни заряди 1 и 8 mC). Измерванията са проведени в BRB при pH 3.5. Представени са три последователно измерени волтаперометрични цикли в кафеена киселина, както и волтаперометричната крива в буфер без аналит. Пикът на окислението на СА се забелязва при потенциал 0.05 V и за двете изследвани дебелини. При по-тънкото покритие пикът на тока, дължащ се на окислението на кафеена киселина, отнесен към тока на кривата, измерена в буфер, е по-голям, отколкото при по-дебелия слой. Това показва, че може да се очаква по-голяма електроаналитична чувствителност за определяне на СА на тънкия полимерен слой в сравнение с дебелия.



Фигура 26. Волтампетрични криви (първи, втори и трети волтампетричен цикъл, представени с черна линия), измерени в BRB, pH 3.5, в присъствие на 200 μM кафеена киселина върху покритие PEDOT/SDS с $Q_{poly} = 1 \text{ mC}$ (a) и $Q_{poly} = 8 \text{ mC}$ (b). Кривата, измерена в BRB в отсъствие на кафеена киселина, е представена със сива линия.

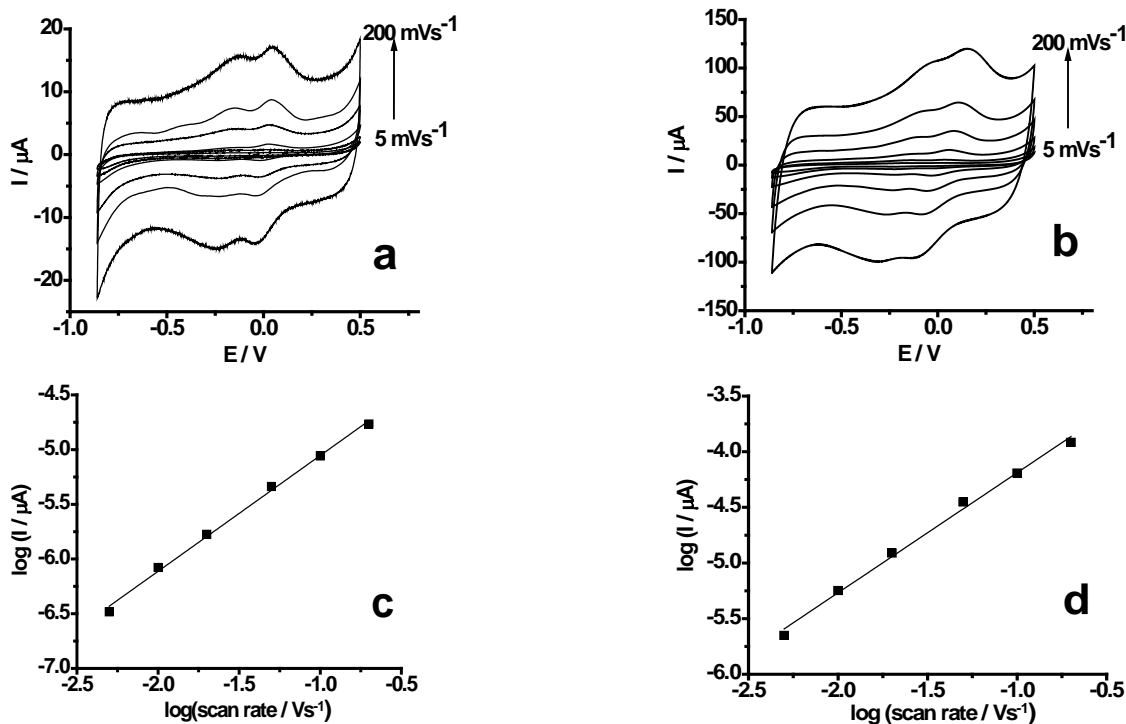
Сравнението на окисредукционните пикове, измерени в кафеена киселина (трети стабилизирани волтампетричен цикъл) и в буфер, след използване за окисление на СА (шести волтампетричен цикъл) (Фигура 28) показва наличие на остатъчни токове в отсъствие на аналит. Отношението на остатъчния пик на окисление, получен в буфер след взаимодействие с СА, към пика на окисление на СА е 9.7% - за тънкия и 22.8% - за дебелите слоеве от PEDOT/SDS. Изразената зависимост на остатъчните токове от количеството на отложения полимер показва участието на външната и вътрешната полимерна повърхност



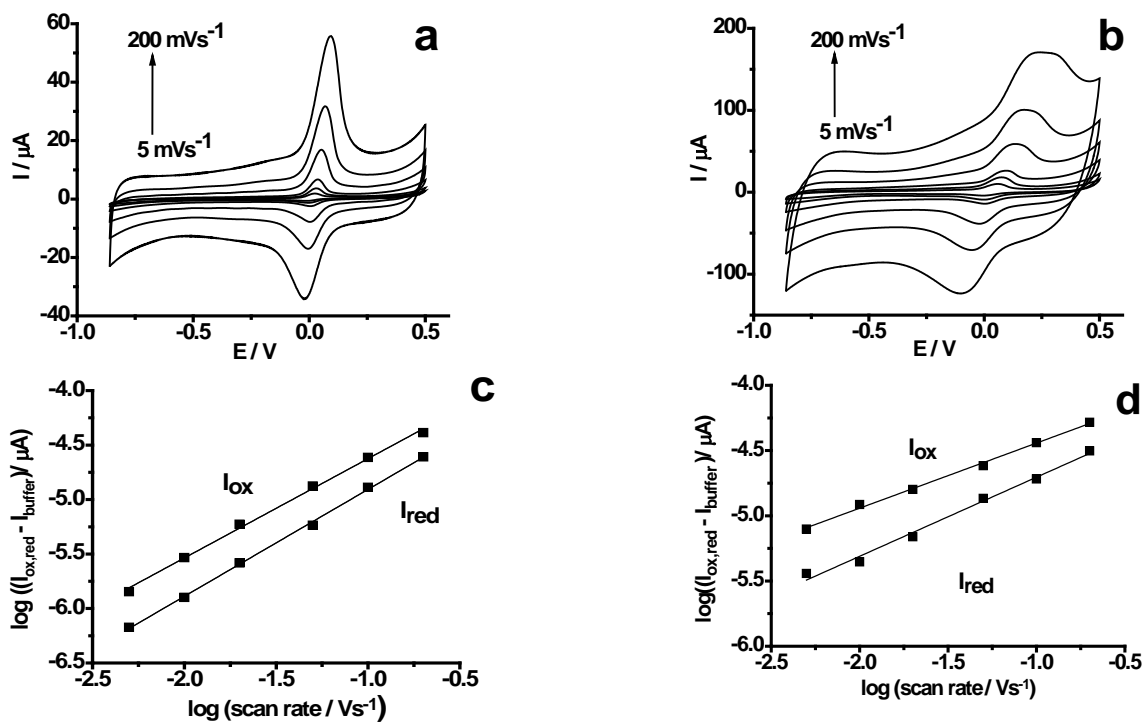
Фигура 28. Волтампетрични криви, получени при измервания в кафеена киселина (сива линия) и в BRB след СА (черна линия) върху покрития от PEDOT/SDS с $Q_{poly} = 1 \text{ mC}$ (a) и $Q_{poly} = 8 \text{ mC}$ (b).

при този процес. Очевидно е, че за електроаналитично определяне, при което се цели намаляване на ефекта на адсорбция на електроактивни частици на електродната повърхност, тънките слоеве от PEDOT имат предимство в сравнение с дебелиите.

Информация за кинетиката на електроокислението на СА при използване на покрития от PEDOT е получена при изследване на зависимостта на волтампетрични токове от скоростта на сканиране. Такива изследвания са проведени в BRB в отсъствие на СА (Фигура 29), както и в присъствие на 50 μM СА (Фигура 30). В отсъствие на СА и за двете изследвани дебелини на PEDOT



Фигура 29. Волтамперометрични криви, получени за тънък (a) и дебел (b) слой от PEDOT/SDS при различни скорости на сканиране (5, 10, 20, 50, 100 и 200 mVs^{-1}) в BRB рН 3.5. Съответстваща логаритмична зависимост на анодния пик на тока от скоростта на сканиране за тънък (a) и дебел (b) слой от PEDOT/SDS.

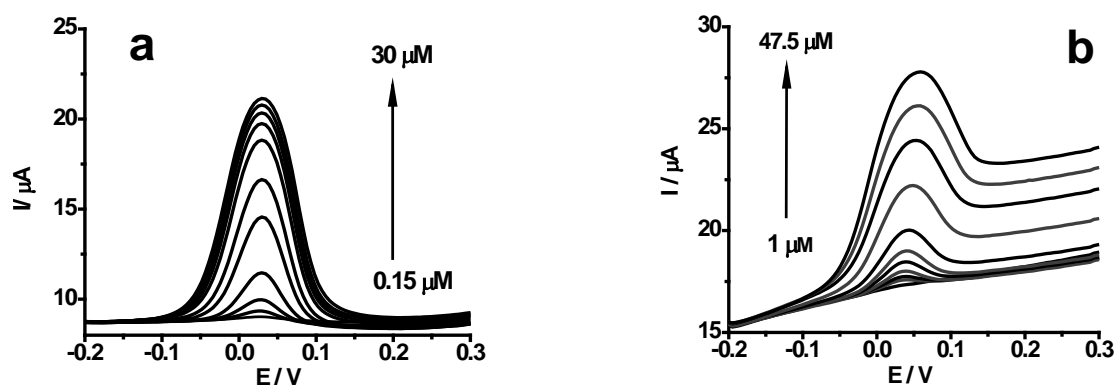


Фигура 30. Волтамперометрични криви, измерени за тънък (a) и дебел (b) слой от PEDOT/SDS при различни скорости на сканиране (5, 10, 20, 50, 100 и 200 mVs^{-1}) в BRB рН 3.5 в присъствие на $50 \mu\text{M}$ SA. Съответстващата логаритмична зависимост на анодния пик на тока от скоростта на сканиране за тънък (c) и дебел (d) слой от PEDOT/SDS.

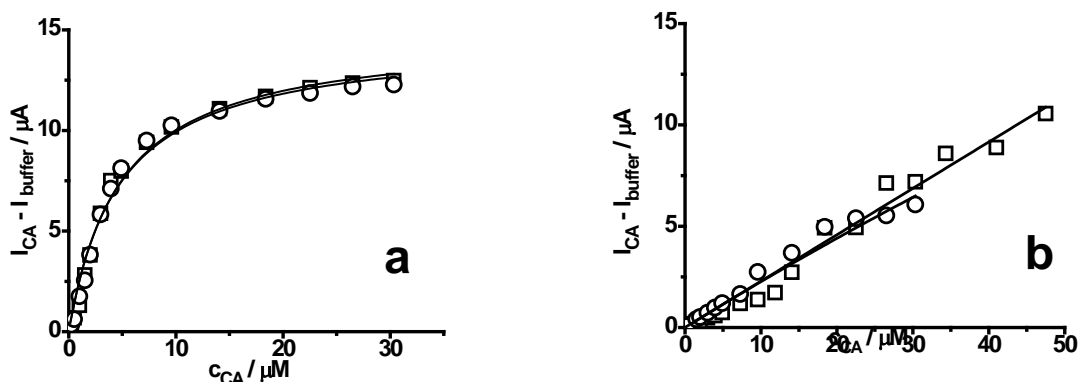
токът се увеличава линейно с увеличаване на скоростта на сканиране на потенциала (наклоните на кривите в логаритмични координати са близки до 1), както се очаква в случай на измерване на капацитивни токове. От друга страна, при измерване в СА (Фигура 30) зависимостта на тока на пика на окислението на СА от скоростта на сканиране при тънък и дебел слой PEDOT се различават значително. За дебели слоеве PEDOT токът на пиковете (получен след изваждане на съответните токове в буфер) е линейно зависим от корен квадратен на скоростта на сканиране, което показва наличие на дифузионно контролиран процес. За тънкия слой от PEDOT (Фигура 30 с) се запазва линейната зависимост на тока от скоростта на сканиране и в този случай дифузията трябва да бъде изключена като лимитиращ фактор по отношение на скоростта на процеса. Оказва се, че в зависимост от дебелината на слоя и съответно количеството на оксиредукционните места и достъпната полимерна повърхност, реакцията на окисление на СА може да бъде контролирана от дифузия или от прехода на заряд на фазовата граница.

Следващи изследвания на електроокислението на СА са проведени с помощта на диференциална импулсна волтамперометрия, която позволява да се правят измервания при по-ниски концентрации на анализа. С помощта на този метод е проследена електроаналитичната чувствителност на покритията от PEDOT/PSS и PEDOT/SDS при двете изследвани дебелини при $Q_{poly} = 1 \text{ mC}$ и $Q_{poly} = 8 \text{ mC}$.

Фигура 31 представя серии от DPV криви, измерени при последователно добавяне на СА с концентрации от 0.15 до 47.5 μM при използване на слоеве от PEDOT/SDS с две различни дебелини на полимерното покритие. Стойностите за тока на пика на окисление на кафеената киселина са представени в зависимост от концентрацията (Фигура 32). На Фигура 32 са представени и данни за концентрационната зависимост, получени при аналогични изследвания, проведени със слоеве от PEDOT/PSS. Вижда се хиперболична концентрационна зависимост в случая на тънки слоеве от PEDOT (Фигура 32 а) и линейна зависимост в случая на дебели слоеве от PEDOT (Фигура 32 б). И в двата случая концентрационната зависимост не се повлиява от вида на дотиращите йони, използвани при полимеризационния процес.



Фигура 31. DPV кривина окисление на кафеена киселина, получени за тънък (а) и дебел (б) слой от PEDOT/SDS.



Фигура 32. Концентрационната зависимост на пика на окисление на СА, получена със слоеве от PEDOT/PSS(○) и PEDOT/SDS(□) при използване на тънки ($Q_{poly} = 1 \text{ mC}$ (a)) и дебели ($Q_{poly} = 8 \text{ mC}$ (b)) покрития. Плътните линии на фигура (a) показват най-добро описание по уравнение (5).

Важно е да е отбележи, че количеството (дебелината) на отложения полимер досега не е взимано под внимание като параметър, определящ кинетиката на даден електроокислителен процес. Освен това, в повечето публикации, отнасящи се до окислението на СА с помощта на модифицирани с PEDOT електроди, няма данни за количеството на полимерния материал. В изследване на Bianchini и съавтори [13], които използват PEDOT/PSS с полимеризационен заряд, отговарящ на дебелите слоеве от PEDOT в нашите изследвания, е получена линейна концентрационна зависимост в подобен интервал от концентрации на СА.

При дебелите покрития от PEDOT линейната зависимост на тока от концентрацията на СА е в съответствие с установената вече дифузионно ограничена кинетика, наблюдавана при изследване на зависимостта от скоростта на сканиране (Фигура 30 d). Въпреки че и при дебелите полимерни покрития има наличие на адсорбция, тя не е скоростопределящ фактор, поради голямата електроактивна повърхност. За тънките слоеве от PEDOT, обаче, имайки предвид адсорбцията на електроактивни продукти на реакцията на окисление на СА, както и насищането на пика на тока с увеличаване на концентрацията на СА може да се приеме, че реакцията на окисление на СА е контролирана от повърхностна адсорбция.

За моделиране на зависимостта на концентрацията в този случай е предложено да се използва уравнение от следния тип:

$$I_{peak} = I_{peak}^{sat} C_{CA} / (K + C_{CA}) \quad (5)$$

където I_{peak} е пикът, измерен при DPV при дадена концентрация на СА (C_{CA}), I_{peak}^{sat} е наситената стойност на пика на тока при високи концентрации, а K е константа. Това е нелинейно уравнение, в което I_{peak}^{sat} и K са свободни параметри. Тъй като I_{peak}^{sat} може да бъде получен експериментално, то уравнението може да бъде сведено до един свободен параметър. Плътните линии на Фигура 32 са получени при най-добро напасване (best fit) при използване на уравнение (5) с два свободни параметъра като се вижда доброто описание на

експерименталните данни. Уравнение (5) може да се разглежда физически по два различни начина – като изотерма на Langmuir или като уравнение от типа на Michaelis–Menten, които имат практически един и същ математически израз (уравнения (18) и (20) в дисертацията).

Броят на наличните оксиредукционни места в полимерния материал могат да са лимитиращ фактор за дадена реакция по същия начин, по който ензимите имат лимитиращо въздействие при реакция от типа на Michaelis–Menten. И при двете разглеждания (изотерма на Langmuir или уравнение от типа на Michaelis–Menten) броят на оксиредукционните места в тънкия слой от PEDOT е значително по-малък в сравнение с този при дебелия покритие. Следователно този ограничаващ ефект може да бъде значителен в тънки покрития от ЕСР.

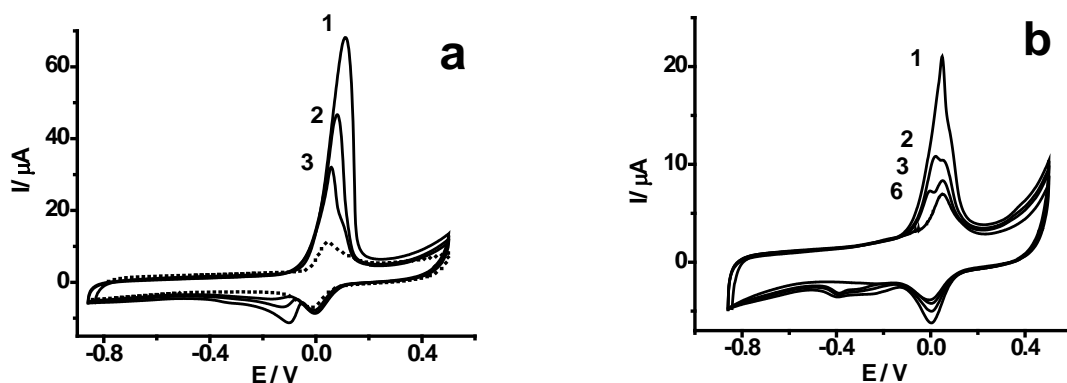
Важна характеристика във връзка с електроаналитични приложения на покрития от PEDOT е чувствителността за определяне на СА. Тънките слоеве от PEDOT имат чувствителност $22.51 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ в относително тясна псевдолинейна област от концентрации до около $4 \mu\text{M}$ СА. Нелинейното описание на калибрационната крива по уравнение (5) дава възможността за работа в по-широки граници от концентрации, до около $30 \mu\text{M}$. От друга страна, дебелия слой от PEDOT се характеризират с по-ниска чувствителност ($3.0 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$), но за по-широк концентрационен диапазон до около $50 \mu\text{M}$. Трудно е да бъде направено обстойно сравнение на данните за чувствителността, получени при други изследвания, тъй като публикуваните стойности често не са нормирани към повърхността на електрода и няма налична информация за нея. Данните за чувствителността, получени при използване на различни електродни материали, показват стойности от порядъка на 0.2 до $0.6 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$. По-високи стойности на чувствителността са налични в много тесен интервал от концентрации, обикновено до $3 \mu\text{M}$ СА. Сравнението на различни електродни материали на базата на PEDOT (Таблица 2 от дисертацията), показва, че използването на композитни материали от PEDOT, не води до изразено повишаване на чувствителността. Границите на детекция (LOD) са от $0.11 \mu\text{M}$ и $1.51 \mu\text{M}$, съответно за тънък и дебел слой от PEDOT. Стойностите са получени по формулата $3 \cdot SD / \text{slope}$, където SD е стандартното отклонение на отреза и slope е наклона на линейната зависимост. Тези стойности на LOD са достатъчно ниски за електроаналитични измервания като се има предвид типичните концентрации на кафеена киселина в различни видове чай и вина.

Приложимостта на покритието от PEDOT/SDS ($Q_{poly} = 1 \text{ mC}$) за електроаналитично определяне на кафеена киселина е изследвано и посредством метода на стандартната добавка, при който е определена неизвестната концентрацията на кафеена киселина, $c_{CA}^{sa} = 0.083 \times 10^{-6} \text{ M}$ при реално прибавено количество СА ($c_{CA}^r = 0.15 \times 10^{-6} \text{ M}$).

Последната серия от експерименти в дисертацията цели да установи дали използването на слоеве от PEDOT с отложени Ag кристали ще подобри електрокаталитичния ефект по отношение на окислението на кафеена киселина.

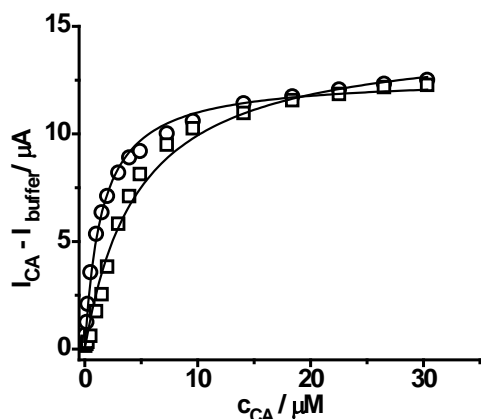
За тази цел са проведени изследвания върху слоеве PEDOT/SDS ($Q_{poly} = 2\text{mC}$) с безтоково отложени сребърни кристали.

На Фигура 34 са представени последователни волтампетрични измервания в разтвор на кафеена киселина и измервания в BRB след циклиране в кафеена киселина. Първоначално пикът на окисление на СА върху покритието с Ag кристали, е по-висок от този, измерен в отсъствие на метални частици (пунктирна черна линия), но с всеки следващ волтампетричен цикъл пикът, намалява. При $E = -0.10\text{ V}$ се наблюдават пикове, които могат да се асоциират с редукция на AgO , които липсват при използване на покритие от PEDOT/SDS без Ag кристали. Пиковите, които съответстват на редукция на сребърната фаза, постепенно изчезват, което от своя страна показва, че среброто е нестабилно.



Фигура 34. Последователни волтампетрични измервания, получени в кафеена киселина (a) и в буфер след циклиране в СА (b) при използване на покритие от PEDOT/SDS с отложени сребърни кристали. С пунктирна черна линия е представена волтампетричната крива, измерена при използване на PEDOT/SDS без наличие на отложени Ag кристали.

Волтампетричните криви, получени в буфер след измерванията в кафеена киселина (Фигура 34 b), показват намаляващи остатъчни токове при



Фигура 35. Данни от окислението на СА върху покрития от PEDOT/PSS с (○) и без (□) отложени сребърни кристали.

последователни волтампетрични цикли и сравнително високо (48%) отношение на остатъчен към полезен сигнал.

Ефектът на наличието на сребърна фаза върху покритие от PEDOT/PSS по отношение на окислението на кафеена киселина е изследван и чрез DPV. Фигура 35 показва сравнение на данните за концентрационната зависимост, получени за слоеве от PEDOT/PSS с $Q_{poly} = 1\text{ mC}$, с и без наличие на отложени сребърни кристали. Вижда се,

ефектът е незначителен. и остава в рамките на разликите, които се получават от серия до серия.

Представените изследвания в тази част от дисертацията са свързани с определяне на електроаналитичните свойства на PEDOT по отношение на електроокислението на СА. Показано е, че дебелината на полимерните покрития оказва влияние върху скоростопределящия етап на изследваната реакция – адсорбция при тънките слоеве и дифузия на анализа за дебелите слоеве.

Адсорбционно контролираният процес дава възможността за постигане на висока електроаналитична чувствителност и ниски стойности на LOD, но в тясна концентрационна област. От друга страна, дифузионно контролираният процес води до по-ниска чувствителност и по-широка област на линеен отговор. Електроокислението на СА в условия на адсорбционен контрол, изследвано чрез DPV, води до получаване на хиперболична зависимост на тока на пика от концентрацията на СА. Показано е, че експерименталните данни могат да бъдат моделирани с нелинейно (хиперболично) уравнение с два свободни параметъра, при което се получава калибрационна крива в по-широка област от концентрации извън псевдолинейната област в началната част на концентрационната зависимост.

В изследванията на електроокислението на СА върху слоеве от PEDOT е установено, че дотиращите органични аниони (PSS или SDS), използвани при синтеза на полимерното покритие, не оказват влияние на електроаналитичните характеристики на PEDOT. Наличието на сребърни частици води до усилване на тока на пика на окисление на кафеена киселина. Този ефект, обаче, се оказва нетраен, поради недостатъчна стабилност на металната фаза в използваните електролити.

7. Заключение

Изследванията, проведени в рамките на настоящата дисертация, дават възможност да се направи заключение в няколко основни насоки:

- по отношение на влиянието на дотиращи йони с различна хидрофилност върху свойствата на полимерните покрития от PEDOT, а с това и върху процеса на електрокристализация;
- по отношение на избора на метод за отлагане на метални частици, обуславящ възможност за получаване на високо диспергирана метална фаза от сребро върху полимерната повърхност;
- по отношение на процесите, лимитиращи електроокислението на кафеена киселина, избрана като моделен анализ от класа на фенолните съединения, върху покрития от PEDOT и възможността за използване на покрития от Ag/PEDOT за тази електроокислителна реакция.

Известно е, че електрокристализацията е процес, при който началният стадий, образуването на първите зародиши на новата фаза, се влияе значително от структурното състояние на повърхността. Формално, процесът се описва с

използване на понятието „активни места за зародишообразуване”. Върху твърди кристални повърхности активните места за зародишообразуване са обикновено дефекти в кристалната структура или химически нехомогенности в повърхностния слой, а при бездефектни кристали – кинкове или стъпала на кристалната повърхност на електрода-подложка. Използването на проводящи полимерни подложки, които се характеризират със сложна неупорядочена структура, поръзност на нано- и микро- ниво, обуславяща йонна проницаемост за отлагачите се метални йони и с механични (вискоеластични) свойства, които могат да бъдат променяни в значителна степен, създава различна, не достатъчно изследвана до сега ситуация по отношение на процеса на образуване на метална фаза. В настоящото изследване е направен първи опит да се оцени кинетиката на процеса на зародишообразуване и растеж на метални частици (в случая сребърни) в условия на дифузионен растеж на металната фаза като са променяни само структурните и механични свойства на ЕСП от даден вид (в случая PEDOT). Промяната на структурните и вискоеластични свойства е постигната чрез използване на два типа дотиращи йони със силно различаваща се хидрофилност – полистиренсулфонатни и додецилсулфатни. Тези два типа дотиращи йони са избрани и поради това, че се използват най-често при практическите приложения на покрития от PEDOT.

Резултатите, представени в настоящата дисертация, показват, че поръзността и вискоеластичността (значителни в хидрофилните слоеве от PEDOT/PSS) води до специфични условия за процеса на фазообразуване, а именно до значително проникване на метални йони във вътрешността на полимерното покритие, и създаване на интерфейсна област, която се простира във вътрешността на хидрофилния слой. Така във вътрешността на слоя постепенно се получава градиент на концентрацията на металните йони, което съответства и на градиент на пресищането, отговорно за процеса на образуване на новата фаза. В експеримента този ефект се проявява като деактивиране на процеса на електрокристализация, което може да бъде обяснено с намаляване на ефективното свръхнапрежение, необходимо за електрохимичното образуване и растеж на метални кристали. Използването на плътен и твърд полимерен слой (каквото е случаят на PEDOT/SDS) съответства на класическата представа за електролитно фазообразуване, при което концентрацията се променя скокообразно на границата електрод|електролит и равновесието се определя от концентрацията на метални йони в електролитния разтвор. Последствията от тази разлика в профила на концентрационния градиент и свръхнапрежението се проявяват в съществена разлика в кинетиката на процеса на електрокристализация върху двата вида полимерни подложки. Подобен ефект на отместване на равновесния потенциал на сребро-съдържащите частици би възникнал и ако приемем възможността за комплексообразуване на PSS със среброто.

В случая на PEDOT/PSS се налага прилагане на по-високи свръхнапрежения за инициране на процеса на електрокристализация, при което

броят на получените кристали не надвишава $5.1 \times 10^5 \text{ cm}^2$. В случая на PEDOT/SDS, процесът на електрокристализация е по-близко да класическата представа поради твърдата, хидрофобна и в голяма степен непроницаема за йони полимерна структура. Независимо от това броят на сребърните кристали по повърхността е от порядъка на 10^6 cm^{-2} .

Експерименталното изследване на електрокристализацията на сребро показва, че, независимо от използването на покрития от PEDOT с много отличаващи се морфологични и механични свойства, практическата задача за получаване на полимерни покрития с високо диспергирана метална фаза не може да бъде решена. Много по-добра перспектива в това отношение предлага химичното (безтоково) метално отлагане при използване на самото полимерно покритие като редуктор за металните йони. Резултати, получени в рамките на нашето изследване, показват, че разликата във физическите свойства на покритията (морфология и вискоеластичност) не оказват съществено влияние върху характеристиките на отложената метална фаза в този случай. В този смисъл безтоковото отлагане е по-универсален подход, който може да се използва независимо от широките възможности за влияние (чрез условията на синтез) върху физическите свойства на ЕСП от даден вид. От съществено значение е обаче типът на металните йони, които подлежат на редукция. Както е показано в предишни изследвания за случая на безтоково отлагане на Ag в слоеве от PANI [14], използването на анионни комплекси на среброто води до по-равномерно разпределение по размер на отложените метални кристали, независимо от дебелината на покритието от PEDOT. Същевременно, използването на комплекса $[\text{AgEDTA}]^{3-}$ дава възможност за по-изразено влияние върху количеството на отложения метал в зависимост от количеството на полимерния материал.

Накрая една от задачите на настоящото изследване бе свързана и с изследване на електрокаталитичните свойства на покритията от PEDOT и Ag/PEDOT за окисление на кафеена киселина. Подробните измервания проведени при различна дебелина на покритията от PEDOT/SDS, показват, че кинетиката на процеса е ограничена от адсорбция (при по-тънки полимерни покрития) и от дифузия (при по-дебели полимерни покрития). Това разрешава и противоречието в резултатите, получавани от други изследователи, работили без да укажат и изследват ролята на дебелината на полимерното покритие за електроокислителния процес. Същевременно, опитите да се използва системата Ag/PEDOT за електроокисление на кафеена киселина не дават положителни резултати, поради нестабилността на металната фаза при използваните експериментални условия. Този факт поставя под съмнение публикувани изследвания, при които в сходни условия е демонстриран каталитичен ефект на среброто. Такъв ефект се наблюдава само при първия волтамперометричен скен, но той е нетраен, поради което материалът не е надежден за продължителни електрокаталитични измервания.

В представените тук изследвания е установено, че електроокислението на кафеена киселина не се влияе от вида на дотиращия йон, използван за синтез на слоевете от PEDOT. Това най-вероятно се дължи на нейонния характер на кафеената киселина (при използваната киселинност на електролита) и липсата на предпоставка за електростатично взаимодействие с дотиращите йони на PEDOT.

Намерена е разлика в концентрационната зависимост на тока на пиковете (измервани чрез диференциална импулсна волтаперометрия) в зависимост от дебелината на използваното покритие. Линейна зависимост и сравнително ниска чувствителност за електроаналитично определяне е наблюдавана при полимерни покрития с по-голяма дебелина. Тънките покрития (при които доминира адсорбция) показват хиперболична зависимост на тока на пика от концентрацията с начална стръмна линейна част и съответно голяма чувствителност, преходеща постепенно в хиперболична крива с насищане. Макар че в литературата често е наблюдаван такъв тип концентрационно поведение, досега то е интерпретирано чисто феноменологично като наличие на две концентрационни области на линеен отговор. В нашето изследване на базата на анализ на изотермата на Langmuir и на уравнението на Michaelis–Menten, които се описват с аналогични математически изрази, е предложено единно описание на калибрационната крива в цялата изследвана концентрационна област. Показано е добро съответствие на експерименталните данни за концентрационната зависимост на токовете на пика с предложеното теоретично уравнение и е демонстрирана възможността за определяне на количеството на кафеена киселина в неизвестна проба.

Изследванията в тази част на дисертацията показват необходимостта от детайлно изследване на електрокаталитичното действие на отделните компоненти в композитни материали на базата на ЕСР, преди да бъде направено заключение по отношение на свойствата на композита. Очевидна става и необходимостта от точно специфициране на характеристиките на полимерното покритие (дебелина, вид на дотиращия йон и др.), които могат да се окажат решаващи за електроаналитичното поведение.

8. Приноси

8.1. За първи път е показано, че дотиращите йони, използвани при синтез на проводящия полимер поли(3,4-етилендиокситиофен) (PEDOT) създават съществено различни условия за електрокристализация на метални частици:

- плътната и хидрофобна структура на PEDOT, дотиран с додецилсулфатни йони, води до преимуществена електрокристализация на фазовата граница полимерен слой|електролит.
- хидрофилната структура на PEDOT, дотиран с полистиренсулфонат, е проницаема за металните йони, което води до градиент на концентрацията им в полимерното покритие, намаляване на

свръхнапрежението за метално отлагане и потискане на електрокристализационния процес.

8.2. За разлика от случая на електрокристализация, химичното (безтоково) отлагане на сребърни частици в PEDOT (при използване на полимера като редуктор) дава възможност за хомогенно покритие на полимерната повърхност с метални частици с висока плътност като ефектът е по-добър при използване на анионни комплекси на сребро в сравнение със сребърни катиони.

8.3. За пръв път е показано, че дебелината на проводящото полимерно покритие е фактор, влияещ върху кинетиката на електроокисление на органични съединения, които се адсорбират върху полимерната повърхност. Адсорбция е лимитиращият фактор при окисление на кафеена киселина върху тънки покрития от PEDOT, докато дифузия на кафеена киселина лимитира процеса при дебели полимерни покрития.

8.4. Показано е, че нелинейната концентрационна зависимост на пиковете на тока на окисления на кафеена киселина, получена в условия на адсорбция, може да се моделира с уравнение от типа на изотермата на Langmuir. Това позволява определяне на анализа в широка концентрационна област на нелинейно изменение на електроаналитичния сигнал.

Приложения

Приложение 1

Списък на публикациите на научни резултати, включени в дисертационния труд:

1. **V. I. Karabozhikova**, V. Ts. Tsakova, Silver electrocrystallization at PEDOT-coated electrodes – interpretation of current transients, *Bulg. Chem. Commun.*, 48 (2016) 71-77
2. **V. Karabozhikova**, V. Tsakova, Role of the doping ions for the electrocrystallization of silver on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified electrodes, *Electrochim. Acta*, 217 (2016) 218-225.
3. **V. Karabozhikova**, V. Tsakova, Electroless deposition of silver on poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) – role of the organic ions used in the course of electrochemical synthesis, *Chem. Papers*, 71(2) (2017) 339-346.
4. **V. I. Karabozhikova**, V. Ts. Tsakova, Electroless deposition of silver on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) obtained in the presence of polystyrene sulfonate or dodecyl sulfate ions – effect of polymer layer thickness, *Bulg. Chem. Commun.*, 49 (2017) 37-43.
5. **V. Karabozhikova**, V. Tsakova, Electroanalytical determination of caffeic acid - Factors controlling the oxidation reaction in the case of PEDOT-modified electrodes, *Electrochim. Acta*, 293 (2019) 439-446.

Приложение 2

Експерименталните резултати, включени в дисертационния труд са докладвани пред следните форуми:

1. **В. Карабожикова**, В. Цакова, “Електрокристализация на сребро върху слоеве от полиетилендиокситиофен, дотирани с полистиренсулфонат”, III Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, София, 13-15 май 2014.
2. **В. Карабожикова**, В. Цакова, „Ефект на дотанта, използван за синтез на поли(3,4-етилендиокситофен) при електрокристализацията на сребро”, IV Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 15-17 април 2015, София, България.
3. **V. Karabozhikova**, V. Tsakova, “Effect of dopant used in synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for electrocrystallization of silver”, Национална конференция с международно участие „Софийски електрохимични дни ‘2015“, Плевен, 10 юни 2015
4. **V. Karabozhikova**, V. Tsakova, „Electroless deposition of silver on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) – role of the doping ions”, „25 Jahre Deutschsprachiger Studiengang “Chemische Verfahrenstechnik” - für eine saubere Welt“, София, 28 Април 2016
5. **V. Karabozhikova**, V. Tsakova, „Electroless Deposition of Silver on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry”, Хага, Холандия, 21-26 август 2016
6. **V. Karabozhikova**, V. Tsakova, „Electroless deposition of silver on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) obtained in the presence of polystyrene sulfonate or dodecyl sulfate ions – effect of polymer layer thickness”, Ninth National conference on chemistry, София, 29 септември – 1 октомври 2016
7. **V. Karabozhikova**, V. Tsakova, „Ag-modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene) layers for electroanalytical applications”, Sofia Electrochemical Days'2017, София, 10-13 май 2017.

8. **Vassilena Karabozhikova**, Vessela Tsakova, „Caffeic Acid Oxidation on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Modified Electrodes”, 23rd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Вилнюс, Литва, 8-11 май 2018.

Литература (избрана)

- [1] V. V. J. Walatka, M. M. Labes, J. H. Perlstein, Poly(sulfide nitride), a one dimensional chain with a metallic ground state, *Phys. Rev. Lett.*, 31 (1973) 1139.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0 (1977) 578.
- [3] C. K. Chiang, C. R. J. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Physical Review Letters*, 39 (1977) 1098.
- [4] A. J. Heeger, “Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)” *Angew. Chem. Int. Edit.*, 40 (2001) 2591.
- [5] A. G. MacDiarmid, ““Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (Nobel lecture)”, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 40 (2001) 2581.
- [6] H. Shirakawa, “The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture)”, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 40 (2001) 2575.
- [7] B. Scharifker, J. Mostany, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site, *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 177 (1984) 13.
- [8] D. Mazaira, C. Borrás, J. Mostany, B.R. Scharifker, Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth: Simulation of hierarchical diffusion zones overlap, *J. Electroanal. Chem.*, 631 (2009) 22.
- [9] J. Girard, P. Brunetto, O. Braissant, Z. Rajacic, N. Khanna, R. Landmann, A. Daniels, K. Fromm, Development of a polystyrene sulfonate/silver nanocomposite with self-healing properties for biomaterial applications, *Comptes Rendus Chimie*, 16(6) (2013) 550.
- [10] M. Ignatova, D. Labaye, S. Lenoir, D. Strivay, R. Jerome, C. Jerome, Immobilization of silver in polypyrrole/polyanion composite coatings: preparation, characterization, and antibacterial activity. *Langmuir* 19 (2003) 8971.
- [11] M. Осура, M. Ptasinska, A. Michalska, K. Maksymiuk, E. A.H. Hall, Electroless silver deposition on polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): The reaction/diffusion balance, *J. Electroanal. Chem.*, 596 (2006) 157.
- [12] V. Tsakova, G. Ilieva, D. Filjova, Role of the anionic dopant of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for the electroanalytical performance: electrooxidation of acetaminophen, *Electrochim. Acta*, 179 (2015) 343.
- [13] C. Bianchini, A. Curulli, M. Pasquali, D. Zane, Determination of caffeic acid in wine using PEDOT film modified electrode, *Food Chem.*, 156 (2014) 81.
- [14] S. Ivanov, V. Tsakova, Electroless versus electrodriven deposition of silver crystals in polyaniline: Role of silver anion complexes, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5616.