

СПРАВКА

за постиженията в трудовете на проф. дхн Весела Цакова,
представени за участие в конкурс за член кореспондент на БАН

1. На базата на теоретичните представи за електрохимично зародишообразуване и растеж е предложен **нов двустадийен модел, описващ електрохимичното формиране на слоеве от електронно проводящи полимери [13]***. Моделът включва начален етап на преимуществен лателарен растеж на полимерната фаза до получаване на тънък плътен полимерен слой. Във втория стадий, растежът на полимера се характеризира с експоненциално увеличаване на местата на растеж, което води до получаването на по-рехавя, „отворена“ полимерна структура. Теоретичният модел е предложен въз основа на пионерни експериментални изследвания на електрополимеризация на анилин върху микроелектроди и възможност за регистрация на токове в пикоамперната област.

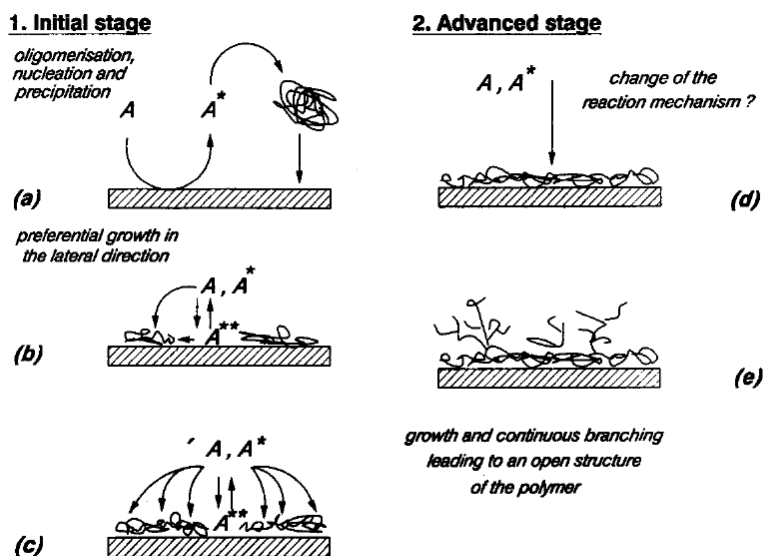


Fig. 11. Model picture for the formation of a PANI film.

Моделна представа за двустадийно електрохимично формиране на електронно проводящи слоеве от полианилин [13].

*Номерацията на цитираните в текста трудове съвпада с номерацията в Списъка на трудовете за участие в конкурса на проф. дхн Весела Цакова.

2. **За първи път е приложен потенциостатичен импулсен метод** за електрохимична полимеризация, при който се редуват периоди на окислителна полимеризация и на редукция на вече отложеното полимерно покритие. При определени параметри на импулсната процедура, този подход води до значително ускоряване на растежа на полимерния слой и до получаване на полимерни покрития с ниска степен на дефектност [12,14]. Импулсният метод, използван първоначално за електрохимично формиране на полианилинови покрития, намира приложение при електрохимичен синтез и на други електронно проводящи полимери.

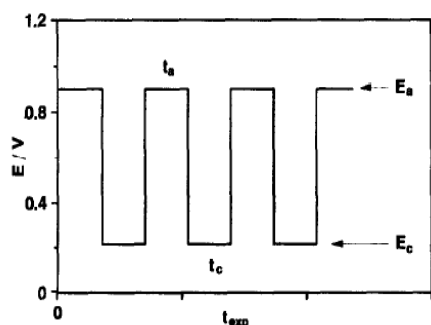


Fig. 1. Pulse program used for the electrochemical formation of PANI films.

a

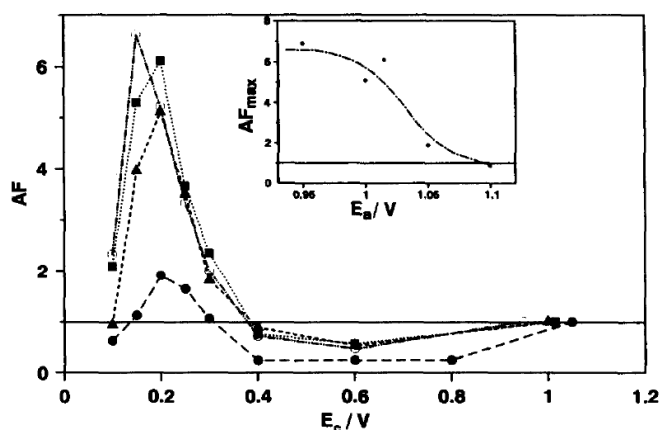


Fig. 4. Potential dependence of the activation factor AF obtained from the data in Fig. 3: ●, $E_a = 1.050$ V; ■, $E_a = 1.015$ V; ▲, $E_a = 1.000$ V; ○, $E_a = 0.950$ V.

б

Поредица от потенциостатични импулси, използвани за електрохимично образуване на слоеве от полианилин (а), и фактор на усилване (AF) на растежа на полимерното покритие в зависимост от параметрите на импулсната процедура (б) [14].

3. На базата на подробни изследвания на началните етапи на електрохимично отлагане на метални частици в електронно проводящи полимерни слоеве са **идентифицирани две групи фактори, които влияят върху електрокристализационния процес**. От една страна това са характеристиките на полимерната подложка като начално окислително състояние и дебелина на полимерния слой, метод на електрохимичен синтез и особености (дефектност) на микроструктурата [20,23,24]. От друга страна, процесът на електрокристализация се влияе съществено от йонния източник за редукция на

металите (метални катиони или метални анионни комплекси) и наличие на метални атоми, които са химически стабилизирани в полимерния слой [26, 32]. За първи път е направен комплексен анализ, отчитащ ролята на тези фактори, при избор на условия за електрокристализация върху проводящи полимерни покрития [44].

4. Химичен (electroless) процес е използван като алтернатива за отлагане на метали с цел получаване на фино диспергирана метална фаза в проводящи полимерни покрития. За разлика от конвенционалния вариант на химично отлагане в присъствие на редутор в електролитния разтвор, за редутор на метални йони в този случай се използва проводящото полимерно покритие. За първи път са намерени експериментални параметри (редукционен заряд на полимерния слой, концентрация на метални йони и време на отлагане), чрез които да се контролира количеството на отложения метал [34].

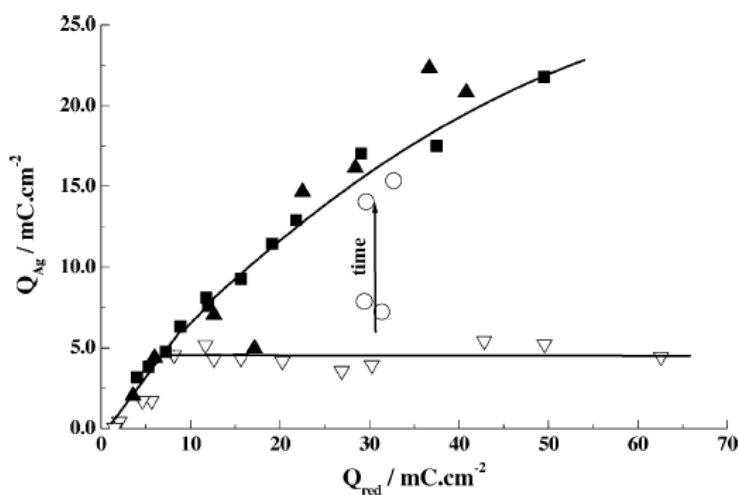


Fig. 8. Silver oxidation charge (Q_{Ag}) in dependence on redox charge of PANI layers (Q_{red}) obtained after electroless precipitation at constant dipping time (15 s) and different concentrations of $[\text{AgEDTA}]^{3-}$: 10 mM (■), 2 mM (▲), 0.4 mM (▽). Circles (○) are obtained at $c_{[\text{AgEDTA}]^{3-}} = 0.4 \text{ mM}$ by increasing the dipping time from 15 to 300 s.

Демонстрация на възможността за контрол на количеството на металната фаза, (получена чрез “electroless” процес на отлагане) чрез редуционния заряд на полимерното покритие, концентрацията на металните йони в разтвора и времето на отлагане [34].

5. Предложен е **нов синтетичен метод за отлагане на фотоелектрокаталитични покрития**, съдържащи титаново диоксидни наночастици или комбинация от волфрамово триоксидни и титаново диоксидни частици **чрез използване на полианилин като "жертвен" слой [43,61]**. Чрез електрохимична полимеризация на анилин из разтвор, съдържащ титаново диоксидни наночастици, се постига хомогенно разпределение на метално оксидната фаза по електродната повърхност. Получаването на комбинирани TiO_2/WO_3 каталитични покрития става чрез първоначално електротлагане на WO_3 , следвано от получаване на слой от TiO_2 /полианилин. И в двата случая следва термично третиране за елиминиране на полимерното покритие. Така получените фотоелектрокаталитични покрития показват десетократно по-високи фототокове от тези, получени чрез конвенционално електроотлагане на двата вида метални оксиди и са подходящи за фотоокисление на замърсители на околната среда [61].
6. Развити са и са доказани **електрокаталитични приложения**, базирани на композити от електронно проводящи полимери и метални наночастици, с оглед използването им в горивни клетки. Изследвани са реакциите на окисление на глицерол и мравчена киселина върху слоеве от поли(3,4-етилendioксифен) с химично отложени паладиеви наночастици. При окислението на глицерол са **получени високи стойности за масовата активност на катализатора, надхвърлящи съществено стойностите, намерени в литературата за еднокомпонентни паладиеви катализатори [81]:**

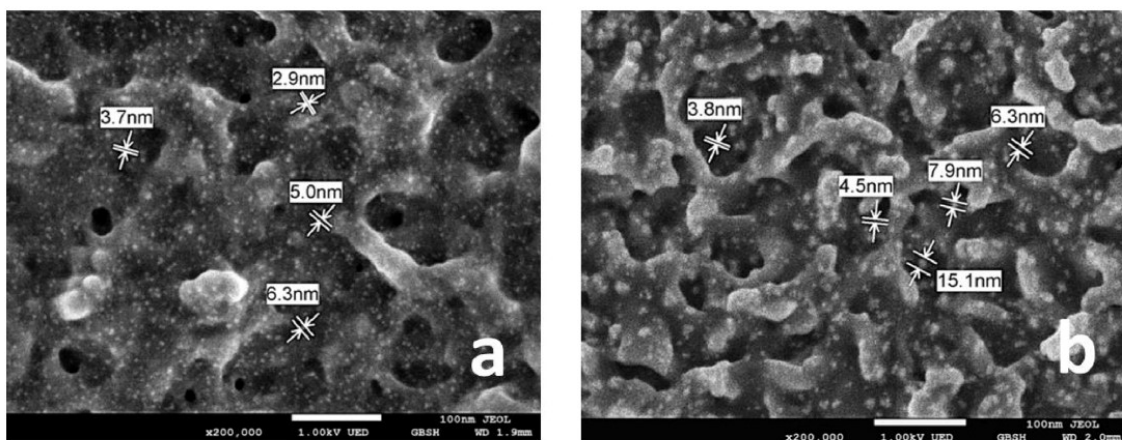


Fig. 4. SEM of PEDOT:PSS (a) and PEDOT:SDS (b) specimens after electroless deposition of Pd under mild pre-reduction of PEDOT. Magnification 200000 \times .

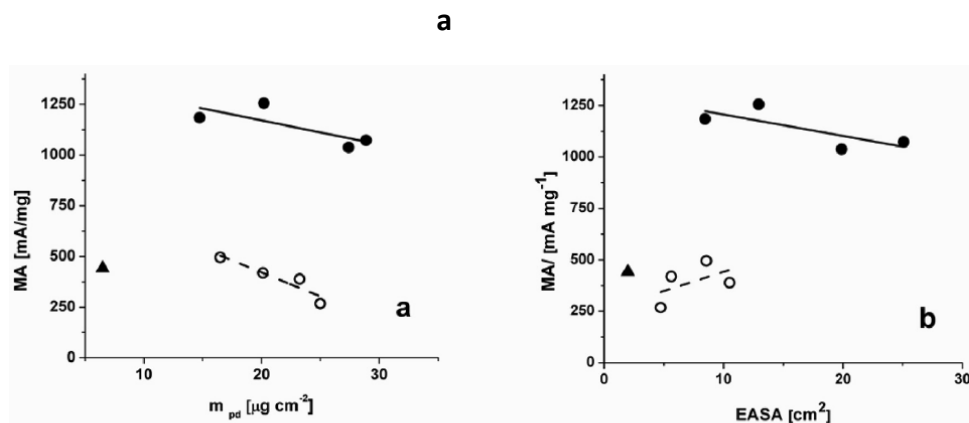


Fig. 9. Mass activity for glycerol oxidation as a function of Pd loading (a) and EASA (b) obtained at Pd-PEDOT/PSS (●), Pd-PEDOT/SDS (○) and Pd-graphite (▲) electrode; lines correspond to linear regression of the respective data.

6

Паладиеви наночастици, получени чрез „electroless“ отлагане в слоеве от поли(3,4-етилендиокситиофен), дотирани с полистиренсулфонатни (PSS) или додецилсулфатни (SDS) йони [76] (a) и масова активност (MA) на катализаторите за окисление на глицерол [81] (b).

- Доказани са възможностите за електроаналитични приложения (електрохимични сензори), базирани на електронно проводящи полимерни покрития и на техни композити с метални частици за определяне на различни субстанции, участващи в метаболизма на човешкия организъм (аскорбинова киселина, пикочна киселина,

допамин, глюкоза и триптофан), лекарствени субстанции (ацетаминофен и кафеена киселина) и замърсители на околната среда (нитратни йони и хидразин). Например:

7.1. Чрез използване на послойна адсорбционна техника са получени композитни слоеве от златни наночастици и полианилин, позволяващи **едновременно електроаналитично определяне на допамин и пикочна киселина [57]**.

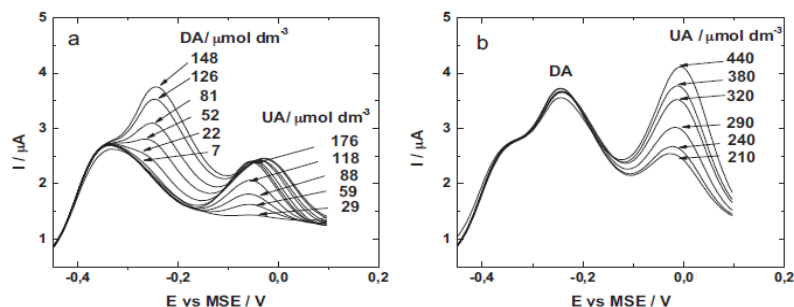


Fig. 11. DPV measurements obtained in a three-stage experiment: (i) stepwise addition of UA from 29 to 176 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (a); (ii) at fixed (176 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) UA concentration stepwise addition of DA from 7 to 148 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (a); (iii) at fixed (148 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) DA concentration stepwise addition of UA from 210 to 440 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (b);. (PANI–AuNP multilayered structures obtained by 10 adsorption steps, AuNP adsorption time: 20 min, and PANI adsorption time: 10 min).

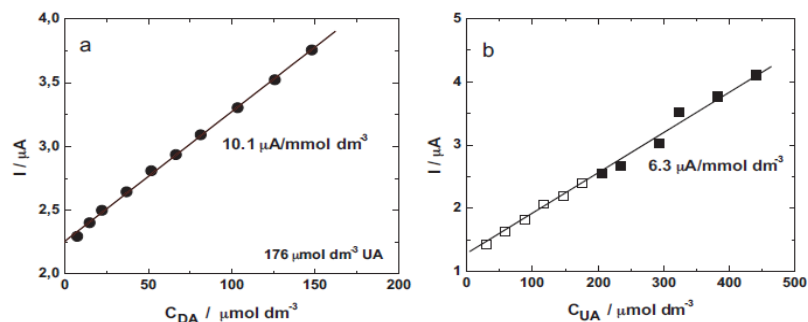


Fig. 12. Concentration dependence of the peak currents obtained from the data in Fig. 11: (a) data for DA and (b) data for UA.

Диференциални импулсни измервания и калибрационни криви, демонстриращи възможността за едновременно определяне на допамин (DA) и пикочна киселина (UA) в микромолярна концентрационна област [57].

7.2. Установени са възможности за използване на покрития от полианилин [36] и от поли(3,4-етилендиокситиофен) [68] за електроаналитично определяне на аскорбинова киселина [36] и на ацетаминофен [68] в реални проби, търговски продукти, съдържащи тези субстанции. За първи път е използван кондуктометричен електроаналитичен принцип, базиращ се на промяна на проводимостта на полимерното покритие при взаимодействие с анализа в течна среда[36].

7.3. Чрез прилагане на различни техники за получаване на композитни слоеве от полианилин и паладиеви наночастици е **доказана и оптимизирана възможността за използването им за електроаналитично определяне на хидразин [55,59]**. Сравнението на композитни материали получени чрез послойна адсорбционна техника [55] и чрез безтоково отлагане на паладий [59] показва, че първият композит осигурява значително по-висока електроаналитична чувствителност за определяне на хидразин в неутрална среда, а вторият – по-широка концентрационна област на линеен електроаналитичен отговор.

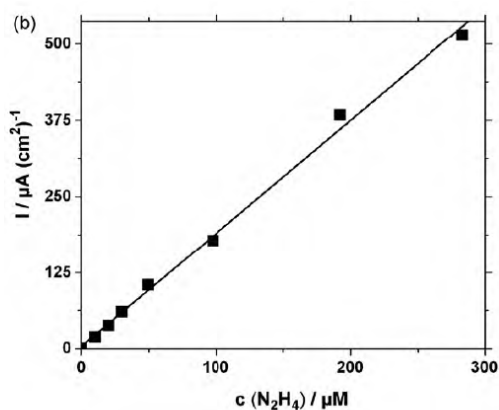


Fig. 9. Current response measured at +0.2 V under continuous stirring upon stepwise addition of hydrazine (the numbers indicate the additions in μM) (a) and concentration dependence of the current (b). The Pd NPs-PANI nanocomposite is composed of 7 bilayers. Electrolyte: PBS, pH 6.8.

а

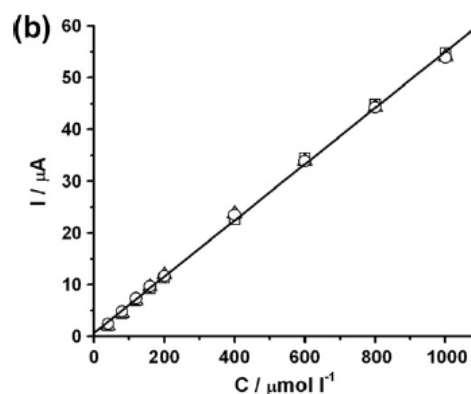


Fig. 8. Chronoamperometric transients measured at stepwise addition of hydrazine at four different potentials marked by figures in V (a) and concentration dependence of the oxidation currents at -0.32 V (■), -0.2 V (▲) and 0.2 V (●) (b).

б

Калибрационни криви за определяне на хидразин при използване на композити от полианилин и паладиеви наночастици, получени чрез: (а) послойна адсорбционна техника [55] и (б) химично (electroless) отлагане на паладий [59].

Литература

- [12] V. Tsakova and A. Milchev, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 1579-1583.
- [13] K. Bade, V. Tsakova and J. W. Schultze, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2255-2261.
- [14] V. Tsakova, A. Milchev, J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.*, **346** (1993) 85-97.
- [20] V. Tsakova, D. Borissov, *Electrochem. Commun.*, **2** (2000) 511-515.
- [23] V. Tsakova, D. Borissov, B. Ranguelov, Ch. Stromberg, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 4213-4222.
- [24] V. Tsakova, D. Borissov, S. Ivanov, *Electrochem. Commun.* **3** (2001) 312-316.
- [26] S. Ivanov, V. Tsakova, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 701-707.
- [32] M. Ilieva, V. Tsakova, *Synthetic Metals*, **141** (2004) 287-292.
- [34] S. Ivanov, V. Tsakova, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 5616-5623.
- [36] S. Ivanov, V. Tsakova, V. M. Mirsky, *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 643-646
- [43] M. Ilieva, S. Ivanov, V. Tsakova, *J. Appl. Electrochem.*, **38** (2008) 63-69.
- [44] V. Tsakova, *J. Solid State Electrochem.*, **12** (2008) 1421-1434.
- [55] S. Ivanov, U. Lange, V. Tsakova, V. M. Mirsky, *Sensors and Actuators B*, **150** (2010) 271-278.
- [57] A. Stoyanova, S. Ivanov, V. Tsakova, A. Bund, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 3693-3699.
- [59] V. Lyutov, V. Tsakova, *J. Electroanal. Chem.*, **661** (2011) 186-191.
- [61] M. Ilieva, A. Nakova, V. Tsakova, **42** (2012) 121-129.
- [68] V. Tsakova, G. Ilieva, D. Filjova, *Electrochim. Acta* (2015), **179** (2015) 343-349.
- [76] A. Nakova, M. Ilieva, Tz. Boiadjieva-Scherzer, V. Tsakova, *Electrochimica Acta*, **253** (2017) 128-133.
- [81] A. Nakova, M. Ilieva, Tz. Boiadjieva-Scherzer, V. Tsakova, *Electrochim. Acta*, **306** (2019) 643-650.

юни 2021 г.