



Българска академия на науките  
Институт по физика на твърдото тяло  
„Академик Георги Наджаков“



**Тодор Емилов Влахов**

(Докторант на самостоятелна подготовка)

**Наноструктурирана мека материя, изследвана с оптични методи,  
комплексна импедансна и диелектрична спектроскопия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен

„Доктор“

специалност **Физика на кондензираната материя**

**Научни ръководители:**

проф. дфн Йордан Георгиев Маринов  
проф. д-р Георги Бориславов Хаджихристов

**Рецензенти:**

проф. дфн Вера Маринова Господинова  
проф. дфн. Минко Първанов Петров

София, 2025

Дисертацията се състои от 125 страници, 51 фигури и 139 цитирани литературни източника и е структурирана в увод, 5 части, като в първата е направен литературен обзор на материали от меката материя като течни кристали, полимерни електролити и ЛБ филми. Втората част включва целта и поставените задачи по дисертацията. В следващата част са представени използваните материали и методи на изследване. В четвъртата част са обсъдени получените експериментални резултати, а в петата част са изложени направените изводи и приносите от изследването на наноструктурираната мека материя.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от научен семинар на Направление “Физика на меката материя“, Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков” – БАН, състоял се на 07.10.2025 година.

<http://www.issp.bas.bg>

ISSP-BAS-2025-PhD030

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 28.01.2026 от 14:00. часа в зала 300 на Институт по Физика на Твърдото Тяло „Акад. Г. Наджаков” – БАН, бул. „Цариградско шосе” 72, пред научно жури в състав:

1. проф. д-р Ангелина Евгениева Стоянова - ИЕЕС- БАН
2. проф. д-р Вера Маринова Господинова - ИОМТ- БАН
3. проф. д-р Ивалина Аврамова Аврамова - ИОНХ- БАН
4. доц. д-р Ангелина Колева Стоянова-Иванова - ИФТТ- БАН
5. проф. д-р Минко Първанов Петров - ИФТТ- БАН

## Благодарности

*Бих искал да изкажа своята искрена и сърдечна благодарност на моите научни ръководители проф. д-рн Йордан Маринов и проф. д-р Георги Хаджихристов.*

*Благодаря за получените безценни знания и съвети. Благодаря за търпението им, за времето, което отделиха за моето научно и професионално израстване, за това да се чувствам част от сплотен научен колектив в който да продължавам да търся своето място и начин за изява!*

*Благодаря на всички колеги и приятели от Лаборатория „Течни кристали и биомолекулни слоеве“ за това, че винаги бяха на разположение при решаването на научни проблеми и практически въпроси свързани с моята работа.*

*Благодаря на моето семейство!*

# Съдържание

|                                                                                                                                                  |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Използвани означения                                                                                                                             | 6      |
| Увод                                                                                                                                             | 7      |
| Актуалност на темата                                                                                                                             | 9      |
| Цел и задачи на дисертацията                                                                                                                     | 10     |
| <br>3.1. Материали и методи на получаване на нанокompозити                                                                                       | <br>11 |
| 3.1.1. Материали и методи за получаване на полимерни нанокompозити PEO/PVP/NaIO <sub>4</sub> / TiO <sub>2</sub> и PEO/PVP/NaIO <sub>4</sub> / GO | 11     |
| 3.1.2. Материали и методи за получаване на наноструктурирани течни кристали посредством добавка на наночастици                                   | 13     |
| 3.1.2.1. Материали и методи за получаване на нанокompозит графен/ течен кристал E7                                                               | 13     |
| 3.1.2.2. Материали и методи за получаване на Полимер течен кристални композити PEO/E8 и PEO/E8/NaIO <sub>4</sub>                                 | 14     |
| 3.1.3. Материали и методи за получаване на нано-тънки Лангмюр-Блоджет (ЛБ) филми                                                                 | 15     |
| <br>3.2. Методи на изследване на получените нанокompозити                                                                                        | <br>16 |
| 3.2.1. Рентгеноструктурен анализ                                                                                                                 | 16     |
| 3.2.2. Сканиращият електронен микроскоп (СЕМ)                                                                                                    | 16     |
| 3.2.3. Поляризационен микроскоп                                                                                                                  | 16     |
| 3.2.4. Електрична импедансна спектроскопия (ЕИС)                                                                                                 | 17     |
| 3.2.5. Капково - микропипетна техника                                                                                                            | 20     |
| 3.2.6. Метод за детекция на пари на летливи органични съединения                                                                                 | 21     |
| <br>Резултати и дискусия                                                                                                                         | <br>22 |
| 4.1. Изследване на полимерни електролити                                                                                                         | 22     |
| 4.1.1. Полимерен електролит PEO/PVP/NaIO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>                                                                          | 22     |
| 4.1.2. Полимерен електролит PEO/PVP/NaIO <sub>4</sub> /GO                                                                                        | 26     |
| <br>4.2. Изследване на композити и нанокompозити базирани на течни кристали                                                                      | <br>32 |
| 4.2.1. Изследване на нанокompозит от нематичен течен кристал E7 и графен                                                                         | 32     |
|                                                                                                                                                  | 4      |

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>4.2.2. Изследване на полимер-течно кристални композити (PEO/E8)</i>                                                 | 36 |
| <b>4.3. Изследване на Лангмюр-Блоджет филми</b>                                                                        | 43 |
| <i>4.3.1. Детектиране на йони на тежки метали от биосензор с нов дизайн</i>                                            | 43 |
| <i>4.3.2. Фосфолипидни Лангмюр-Блоджетови филми и импедансна спектроскопия за детекция на пари от ацетон и метанол</i> | 47 |
| <b>Изводи и приноси</b>                                                                                                | 52 |
| <b>Изводи</b>                                                                                                          | 52 |
| <b>Приноси</b>                                                                                                         | 53 |
| <b>Списък на публикации по дисертацията</b>                                                                            | 54 |
| <b>участия на конференции</b>                                                                                          | 56 |
| <b>Литературни източници, използвани в автореферата</b>                                                                | 60 |

## **ИЗПОЛЗВАНИ ОЗНАЧЕНИЯ**

**ТК - Течни кристали**

**НТК - Нематични течни кристали**

**ЛБ - Лангмюр-Блоджет филми**

**ЛОС - Летливи органични съединения**

**ТПЕ - Твърд полимерен електролит**

**РЕО - Полиетилен оксид**

**PVP - Поливинил пиролidon**

**DPPE - Фосфолипид дипалмитоилфосфатидил-етаноламин**

**NBD - Флоуресцентно съединение нитробензоксадиазол**

**NaIO<sub>4</sub> - Натриев метапериодат**

**E7 - комерсиално достъпна смес от четири течни кристала**

**E8 - комерсиално достъпна смес от течни кристали**

**СЕМ - Сканиращ електронен микроскоп**

**XRD - Рентгеноструктурен анализ**

**ЕИС - Електрична импедансна спектроскопия**

**ПТКК - Полимер-течен кристал композити**

**ПАВ - Повърхностни акустични вълни**

**ИДЕ - Интердигитални електроди**

## Увод

В настоящата епоха на бързо развиващи се наука и технологии, създаването и изследването на нови материали със специфични свойства играе ключова роля в напредъка на различни области, като физика, биофизика, електроника, фармацевтичната и хранителната индустрия, медицината и сензорната технология. Прогресът в технологиите най-често се дължи на разработването на нови материали и структури, чиито свойства превъзхождат тези на съществуващите. Обработката на материалите на атомно и молекулярно ниво, с цел да се създадат нови желани свойства, звучи като напълно модерна концепция. Научната област, която изучава и изследва тези материали е нанотехнологията.

Технологиите на новото хилядолетие изискват не само разработване на иновационни материали, но и значителна трансформация в изследователския подход, насочен към решаване на основни проблеми като миниатюризацията на компонентите и устройствата, тяхната адаптивност и съвместимост с новите подходи и постижения в оптиката, микроелектрониката, предаването и обработката на данни, телекомуникация и използването на Изкуствен Интелект, както и подобряване на енергийната ефективност и независимост на системите. Меката материя, като термин за междинно състояние на материята, е въведена през 90-те години на 20 век [1]. То включва материали като полимери и течни кристали. Течно кристално (мезоморфно) е състояние на веществото между твърд кристал и изотропна течност [2-4]. Специално, течните кристали (ТК) са многообещаващи материали за приложения в органични-електронни устройства. Чрез дотирането с различни видове наночастици, като графен, се получават многофункционални материали с подобрени свойства, например подобрени електрични и диелектрични характеристики. От друга страна твърдите и гъвкави композити от полимери и течни кристали са други многофункционални материали с голям потенциал. Те имат подходящи механични, електрически, диелектрични и термични свойства.

Синтетичният полимер поли(етилен оксид) (PEO) често се използва като полимерна матрица в електролитите на полимер-солни композити. Полукристалната структура на този полимер го прави подходящ домакин за йони на алкални метали. Има множество изследвания на  $\text{Na}^+$  -йон-проводящи полимерни електролитни системи, базирани на смеси от PEO с високо аморфен полимер поливинил пиролidon (PVP), образуващи комплекси с различни натриеви соли. Смесването на PEO с PVP и подходящи добавки намалява степента на кристалност на полимерната матрица, като по този начин повишава йонната проводимост. Института по физика на твърдо тяло към БАН има традиции и постижения в изследването на меката материя и течните кристали, които послужиха като база за търсенето на нови многофункционални материали.

В настоящия дисертационен труд са получени нови наноструктурирани материали от вида: полимерни нанокомпозитни електролити

PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO, Течен кристал E7/графен, полимер – ТК композити PEO/E8, PEO/E8/NaIO<sub>4</sub>, фосфолипидни Лангмюр-Блоджетови филми. Разработена е капково-микропипетна техника, състояща се в нанасяне на капка течен електролит върху повърхността на фосфолипидният ЛБ филм, позволяващ да се постигне необходимия повърхностен контакт и точно локализиране. Изследвано е влиянието на добавените към полимерната електролитна система PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> наночастици TiO<sub>2</sub> и GO. Изследвани са техните оптични, електрични и диелектрични свойства с модерни методи, както и е направена оценка на параметрите йонна проводимост и диелектрична релаксация с цел оценка на тяхната пригодност за приложения в различни области като телекомуникации, сензори, меката органична електроника, в устройства за съхранение на енергия (натриево-йонни полимерни батерии) и др. Резултатите, постигнати в тази дисертация са част и допринасят за глобалните научни изследвания в тези области, което се потвърждава от цитатите на статиите ни.

Представеният дисертационен труд е разделен на 5 части. В първата е направен литературен обзор на материали от меката материя като течни кристали, полимерни електролити и ЛБ филми. Втората част включва целта и поставените задачи по дисертацията. В следващата, трета част са представени използваните материали и методи на изследване. В четвъртата част са изложени, обсъдени и анализирани получените експериментални резултати. В петата част са систематизирани и направените изводи и приносите от нашите изследвания на наноструктурираната мека материя.

## Актуалност на темата

Разработването и оптимизацията на иновативни материали са от решаващо значение за напредъка на съвременните технологии и играят ключова роля в глобалния научно-технологичен напредък. В последните години изследователският подход се насочва към решаване на основни проблеми като миниатюризацията на компонентите и устройствата, подобряване на енергийната ефективност и независимост на системите. Института по физика на твърдо тяло към БАН има дългогодишни традиции и постижения в изследването на меката материя и течните кристали, които са предпоставка за търсенето на иновационни материали на тяхна основа.

За постигането на тези цели в настоящата дисертация са използвани материали от меката материя като електролити на базата на полимера РЕО (полиетилен оксид), течни кристали и Фосфолипидни Лангмюр-Блоджет филми, като подобряване на тяхната функционалност се постига чрез дотиране с различни наночастици.

Течните кристали са в основата на много от съвременните устройства и технологии, които са причината за технологичния прогрес през 20-ти век, но имат и потенциал за получаване на нови многофункционални материали и тяхното адаптиране в оптични, електрични, магнитни, телекомуникационни и др. устройства, способствайки за ефективността на системите като цяло. Композитните електролити, получени от нематични течни кристали и полимери, са технически важни материали за използване в устройства за съхранение и преобразуване на енергия, в органична мека електроника и мехатроника, като по този начин разширяват практическите приложения както на полимерите, така и на ТК. Полимерните нанокомпозитни електролити придобиват нарастваща важност за създаването на перспективни батерии. Вкарването на подходящи наночастици в подходяща полимерна матрица може значително да подобри електрическата ефективност на полимерните нанокомпозити, при запазени механическа якост и химическа стабилност на материала. Продължава търсенето на нови многофункционални материали от мека материя за тяхната приложимост в различни области като телекомуникации, сензори и устройства.

## **Цел и задачи на дисертацията**

Целта на дисертацията е получаване на нови наноструктурирани материали от мека материя и изследване на техните оптични, електрични и диелектрични свойства.

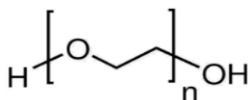
Поставени задачи - Изследване на тънки диелектрични филми и нанокомпозити посредством комплексна импедансна и диелектрична спектроскопия:

- 1.Получаване и изследване на полимерни електролити. Характеризиране на тяхната функционалност
- 2.Получаване и изследване на наноструктурирани течни кристали с добавени наночастици
- 3.Изследване на биосензорни свойства на нано-тънки Лангмюр-Блоджет (LB) филми

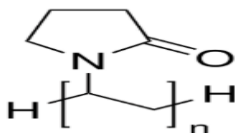
### 3.1. Материали и методи на получаване на нанокompозити

#### 3.1.1. Материали и методи за получаване на полимерни нанокompозити PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> и PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO

В настоящия дисертационен труд за получаване на нанокompозитите PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> и PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO са използвани полимерите Полиетилен оксид (PEO) (Фигура 1) [5] и Поливинилпиролидонът (PVP) [5] (Фигура 2). Полиетилен оксидът (PEO) е линеен полимер с дълга верига, съставен от повтарящи се единици на етилен оксид. Молекулното тегло на PEO може да варира, което влияе върху неговите физични и химични свойства. Често има молекулно тегло в диапазона от 100 000 до няколко милиона далтона. Полиетилен оксидът (PEO) е универсален полимер, който намира широко приложение в различни индустрии, поради разнообразните му свойства: силно разтворим във вода, има висок вискозитет и проявява термопластично поведение. Поливинилпиролидонът (PVP) е водоразтворимо полимерно съединение, направено от мономера N-винилпиролидон. PVP е разтворим във вода и други полярни разтворители. Когато е сух, той е лек, люспест хигроскопичен прах, който лесно абсорбира до 40% от теглото си в атмосферна вода. В разтвор има отлични омекрящи свойства и лесно образува филми. Това го прави подходящ като покритие или добавка към покрития. PVP се използва и в много технически приложения: като специална добавка за батерии, керамика, фибростъкло, мастила и хартия за мастилено-струйни принтери и други.



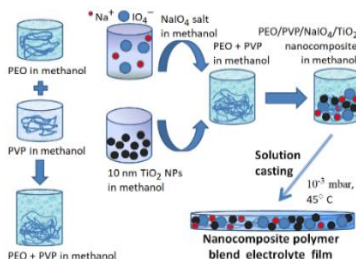
Фигура 1. Молекулни структури на Полиетилен оксид (PEO).



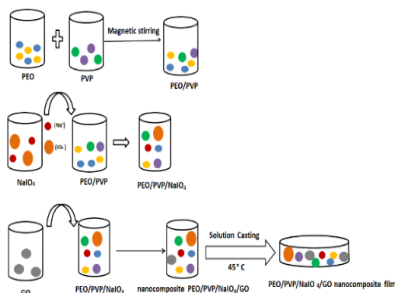
Фигура 2. Молекулни структури на Поливинилпиролидон (PVP).

Нанокompозитните филми бяха получени чрез техника на отливане от разтвор (фигура 3а и фигура 3б). Освен двата полимера PEO и PVP (набавени от Aldrich и използвани без допълнително пречистване), като добавки бяха използвани солта Натриев метаперйодат (NaIO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich) и наночастиците Титанов диоксид (TiO<sub>2</sub>, Sigma Aldrich) и GO. Първо, подходящи количества от мономерите PEO и PVP (в настоящите експерименти съотношението е 70:30 тегловни %) бяха разтворени в метанол. Следва механично разбъркване при

стайна температура в продължение на 15 часа, за да се получи еднородна смес. Междувременно солта  $\text{NaIO}_4$  се разтваря отделно в метанол и този разтвор се добавя към приготвения вискозен полимерен разтвор на PEO/PVP, за да се получи полимерният комплекс  $\text{PEO/PVP/NaIO}_4$ , където концентрацията на  $\text{NaIO}_4$  е 10 тегл. %. Определени количества от наночастиците  $\text{TiO}_2$  (със среден размер 10 nm) или GO (със средна дължина 5  $\mu\text{m}$  и дебелина 2 nm) се диспергират отделно в разтвор на метанол. След това сместа се разбърква с ултразвуков хомогенизатор в продължение на 30 минути. Получената смес се добавя към  $\text{PEO/PVP/NaIO}_4$  за получаване на нанокомпозитен електролит  $\text{PEO/PVP/NaIO}_4/\text{TiO}_2$  или  $\text{PEO/PVP/NaIO}_4/\text{GO}$ . Приготвените вискозни разтвори се изсипват в плоско петри и разтворителят (метанол) се оставя да се изпари бавно при стайна температура. Крайните продукти от свободно стоящи полимерни електролитни филми се сушат при температура (45° C) и под вакуум, за да се премахнат следите от разтворителя. За да се избегнат следи от влага, филмите се поставят в ексикатори със силикагел. Получените образци имат дебелина около 150 микрометра.



Фигура 3 а) Схема за получаване на нанокомпозитни полимерни електролитни филми  $\text{PEO/PVP/NaIO}_4/\text{TiO}_2$ .

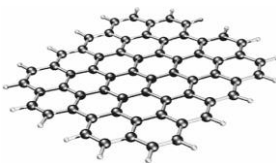


Фигура 3 б) Схема за получаване на нанокомпозитни полимерни електролитни филми  $\text{PEO/PVP/NaIO}_4/\text{GO}$ .

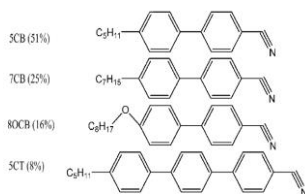
### 3.1.2. Материали и методи за получаване на наноструктурирани течни кристали посредством добавка на наночастици

#### 3.1.2.1. Материали и методи за получаване на нанокomпозит графен/ течен кристал E7

Нематичният течен кристал E7 и наночастици от графен с ниска концентрация ( $10^{-3}$  тегловни %) (фигура 4) бяха използвани за получаването на нанокomпозита графен/ течен кристал E7. Този нематик представлява смес от цианобифенилови и цианотерфенилови ТК в различни тегловни % (фигура 5) [6]. Течен кристал E7 е смес от специално подбрани течни кристали и има по-голямо двойно лъчепречупване. Класически ТК са PAA и MBVA.



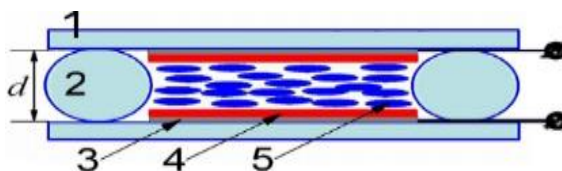
Фигура 4. Кристална структура на графенови наночастици.



Фигура 5. Състав и химична структура на отделните съставки на течен кристал E7.

За да се получи хомогенна дисперсия, смес от графен-E7 беше обработена с ултразвук в продължение на 30 минути при 4000 оборота в минута. След това тази смес се нагрява над  $60^{\circ}\text{C}$ , за да достигне изотропна фаза на течният кристал и се напълва капилярно в стъклени клетки (фигура 6). Вътрешните повърхности на стъклените плочи на клетките имат прозрачни проводими слоеве от индий-калаев оксид (ITO) (за да служат като електроди), като допълнително са покрити

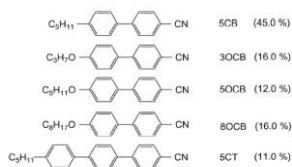
с полиимидни ориентиращи слоеве, успоредно втривани, за да се постигне равнинна ориентация на изследваните филми. За да бъдат използвани като референтни клетки, идентичните празни клетки бяха запълнени с нелегиран ТК E7.



Фигура 6. Схема на Течно кристална клетка: 1 - плоско стъкло / ITO подложка, 2 - спейсер, 3 - равнинен електрод (на ITO), 4 - ориентиращ слой, 5 – пръчковидна течна кристална молекула E7.

### 3.1.2.2. Материали и методи за получаване на Полимер -Течно Кристални Композити PEO/E8 и PEO/E8/NaIO<sub>4</sub>

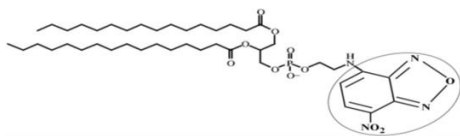
Материалите използвани за получаването на тези композити включват полимера Полиетилен оксид (PEO) и течния кристал E8 в нематична фаза. Съставът на този нематик включва течни кристали в различно процентно съотношение (45 % 5CB, 16 % 3OCB, 12 % 5OCB, 16 % 8OCB и 11 % 5CT) (фигура 7) [7]. Тънки слоеве от полимер течна кристалният композит PEO/E8 бяха синтезирани чрез техниката отливане на разтвор. Използвано е съотношението PEO:E8 = 70:30 тегловни %. Установено е, че това съотношение е оптимално както за йонната проводимост, така и за диелектричните свойства на тези композити. За да се произведат PEO/E8/NaIO<sub>4</sub> йон-полимерни комплекси, солта натриев метапериодат (NaIO<sub>4</sub>) се добавя в концентрация от 10 тегл.% към композита PEO/E8. Такова съдържание на натриевата сол осигурява сравнително добра йонна проводимост и подходяща диелектрична проникваемост на електролитните филми PEO/E8/NaIO<sub>4</sub> без промяна на другите свойства, качество и дългосрочна стабилност [8].



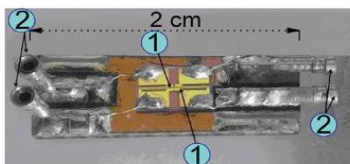
Фигура 7. Химични структури на компонентите на течен кристал E8.

### 3.1.3. Материали и методи за получаване на нано-тънки Лангмюр-Блоджет (ЛБ) филми

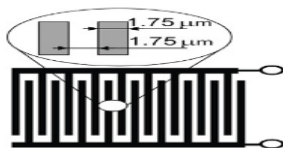
Изследваните в тази дисертация Лангмюр-Блоджетови (ЛБ) филми бяха получени от фосфолипида Дипалмитоилфосфатидил-etanoламин (DPPE), маркиран с нитробензоксадиазол (NBD) (фигура 8) [9]. DPPE-NBD беше закупен от Avanti Polar Lipids (САЩ) в разтвор на хлороформ с концентрация 1 mg / ml и е с 99,5% претендирана чистота. Тънките филми бяха отложени върху електропроводим стъклен субстрат и резонатор на повърхностни акустични вълни (ПАВ), оформен с планарни интердигитални електроди (ИДЕ) (Фигура 9) по стандартен Лангмюр-Блоджет метод за молекулно отлагане на органични ултратънки филми.



Фигура 8. Химична структура на фосфолипид дипалмитоилфосфатидил-etanoламин (DPPE -NBD).



(a)



(b)

Фигура 9. (a) Кварцово ПАВ устройство с два комплекта интердигитални златни електроди (1) последователно на повърхността; (2) външни клеми. (b) Схема (изглед отгоре) на интердигитални електроди, състоящи се от две взаимосвързани гребеновидни матрици.

## **3.2. Методи на изследване на получените нанокomпозити**

За постигане целта на дисертационният труд са използвани следните методи: Ренгеноструктурен анализ (XRD), Сканиращ електронен микроскоп (SEM), Поляризационен микроскоп, Електрична импедансна спектроскопия (ЕИС), Капково- микропипетна техника, метод за детекция на пари на летливи органични съединения.

### **3.2.1. Ренгеноструктурен анализ**

Структурните свойства на изследваните образци бяха анализирани на дифрактометър Bruker D8 Advance, използвайки CuK $\alpha$  лъчение и детектор LynxEye.

Полимерните нанокomпозитни електролити PEO/PVP/NaIO $_4$ /GO бяха изследвани при следните експериментални условия: ъглов диапазон от 10° – 80° при постоянна стъпка 0.02° и време на пресмятане/ преброяване 35 s/ стъпка.

### **3.2.2. SEM**

Сканиращият електронен микроскоп е вид електронен микроскоп, който се използва за изучаване и увеличение на обекти.

Чрез използването на Сканиращ електронен микроскоп се предоставя информация за:

- Топография на образца – обектите от повърхността му, ограничени до дълбочина няколко нм
- Морфология на образца – размер, форма и подреждане на частиците в образца, образуване на агрегати и др.
- Информация за химичен състав – елементния състав на образца.

Тези възможности правят метода широко използван в разнородни области като физика, химия, екология, медицина, материалознание и др.

SEM изследванията на полимерни електролити PEO/PVP/NaIO $_4$ /GO в настоящата дисертация са извършени с апарат “SEM Philips 515 digitalized”.

### **3.2.3. Поляризационен микроскоп**

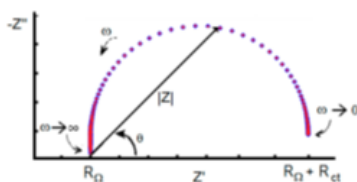
Поляризационният микроскоп е вид оптичен микроскоп. Характерни за устройството му са поляризаторът, разположен под кондензора (превръща преминаващата през него светлина в линейно поляризирана), и анализаторът, разположен над обектива (с него се определя плоскостта на поляризация на светлината, излизаща от обекта). В настоящата дисертация оптичните изследвания на образца PEO/E8 бяха извършени с NU-2 universal polarizing

optical microscope (Carl Zeiss Jena) при условия на кръстосани поляризатор и анализатор и без поляризатори.

### 3.2.4. Електрична импедансна спектроскопия (ЕИС)

Принципът на електричната импедансна спектроскопия е да се възбуди (да се внесе смущение) със слаб променлив сигнал (променливо напрежение или променлив ток) в широк диапазон от честоти и да се наблюдава как системата в стационарно състояние следва това смущение. Когато измерванията са направени в широк честотен диапазон, системата разделя отделните процеси с различни времеви константи, които след това могат лесно да бъдат анализирани. (Много) бавните процеси могат да бъдат изследвани при (много) ниски честоти, докато (много) бързите процеси могат да бъдат изследвани при (много) високи честоти. Тези уникални възможности са утвърдили електричната импедансна спектроскопия (EIS) като мощна и високо конкурентна техника за изучаване на различни материали. Тази техника се използва широко в изследвания на корозията, изучаването на полупроводниците, технологиите за преобразуване и съхранение на енергия, химичните сензори и биосензорите, неинвазивната диагностика, в областта на фундаменталната електрохимия, нано- и биотехнологиите и др. [10, 11]. Комплексната електрична импедансна спектроскопия се изразява с уравнението  $Z = Z' - iZ''$ , където  $i = \sqrt{-1}$  е комплексната единица,  $Z'$  е реалната част (активното съпротивление), а  $Z''$  е имагинерната част (реактивното) съпротивление.

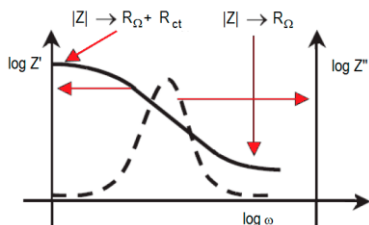
ЕИС се изразява/показва по два основни начина [10]. Найкуист графиката (имагинерната част на импеданса като функция на реалната му част) Фигура.10 [10] дава информация за стойностите на обемното съпротивление ( $R_\Omega$ ), на съпротивлението на носителите на заряд (charge transfer resistance ( $R_{ct}$ )), както и може да установи появата на дифузионен процес. Вторият начин за изразяване /показване на импеданса е Бode графиката (фигура 11). Тя представлява



Фигура 10. Найкуист графика

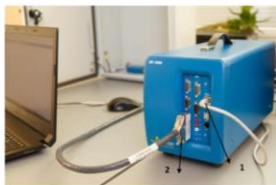
имагинерната част на импеданса като функция на честотата, и реалната част на импеданса като функция на честотата. Счита се, че комбинацията от Найкуист и

Боде графики дава достатъчно пълна информация за електрическото поведение на изследваната система.



Фигура 11. Боде графика

Работната станция SP-200 за ЕИС е апаратура, която има възможност да измерва в потенциостатичен и галваностатичен режим (снимка 1). Уредът е предназначен основно за провеждане на научни експерименти в областта на импедансната спектроскопия в честотния диапазон от 0.1 Hz до 3 MHz. Допълнително уредът е оборудван със сонда за ултра нисък ток (снимка 2), което разширява обхвата на тока в диапазона от 1 pA до 500 mA. Електро импедансната характеристика на всички получени в този дисетационен труд образци на различни материали са извършени със спектрометър модел SP-200 (Bio-Logic Science Instruments)



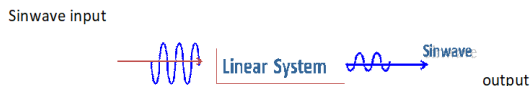
Снимка 1. Работна станция на електричната импедансна спектроскопия (ЕИС), където: 1 - usb свързващ кабел; 2- потенциостат /галваностат кабел.



Снимка 2. Сонда за ултра нисък ток.

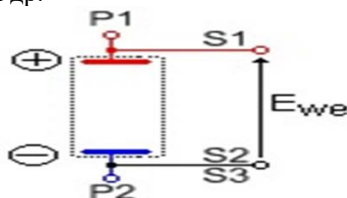
Терминът „импеданс“ е въведен от Оливър Хевисайд през 1886 г. Импедансът е физична величина, характеризираща връзката между стойността на тока и напрежението във вериги с променлив ток. Импедансът е обобщение на електрическото съпротивление, включващ всички загуби от активни, индуктивни и капацитивни съставки във веригите.

При импеданса входящият сигнал е ток ( $I$ ), а изходящият сигнал - напрежение ( $U$ ) Фигура 12 [12].



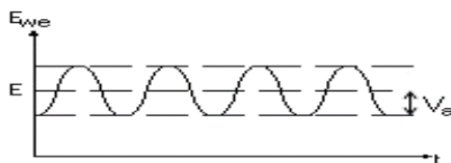
Фигура 12. Схема импеданс (входящият сигнал ток ( $I$ ), а изходящият сигнал - напрежение ( $U$ )).

Дву – електродното свързване (фигура 13) [13] обикновено се използва за измерване на двуполусници: тънки слоеве, полупроводникови преходи, течнокристални клетки и др.



Фигура 13. Стандартно дву – електродно свързване.

Един от основните начини за измервания на импеданса е Потенциостатичната електрична импедансна спектроскопия (Фигура 14) [13]. Това е експеримент, който извършва измервания на импеданса в потенциостатичен режим чрез прилагане на синусоиден потенциал  $E$ , който може да бъде зададен с фиксирана стойност или относително спрямо зададен постоянен потенциал на образца.



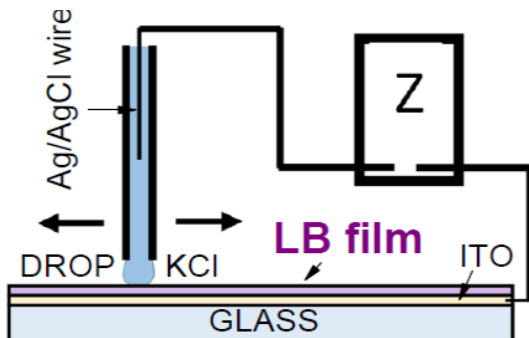
Фигура 14. Обща диаграма на Потенциостатична електрична импедансна спектроскопия.

Електричната импедансна спектроскопия е използвана за измерване на всички получени в дисертацията образци ( композити и нанокмозити) в диапазона от 0.1 Hz до 1 MHz.

### 3.2.5. Капково- микропипетна техника

Разработената в дисертацията капково- микропипетна техника е използвана за детекция на йони на тежки метали. Схема на тази иновативна техника е представена на Фигура 15 и снимка 3.

Върху стъкло с нанотънък (<100 нм. дебелина) електро-проводим слой от индиево-калаен оксид (ITO) беше отложен ЛБ филм с дебелина около 6 нм. ITO слойт служеше като работен електрод. С помощта на спринцовка, прикрепена към държача на пипетата, се образуваха капки течен електролит (воден разтвор на KCl при 150 милимоларна концентрация) върху върховете на стъклената микропипета. Ag/AgCl жица беше поставена в пипетата преди напълването ѝ с електролита. Капката течен електролит (капка образувана от микропипетата) се използваше като втори електрод. Такъв подход позволява необходимия повърхностен контакт и точно локализиране. Чрез позициониране на интерфейса на капката може да се избира желаната повърхност за провеждане на детекция.



Фигура 15. Схема на капково-микропипетна техника. Z - електрическият импеданс.



Снимка 3. Лабораторна установка за капково микропипетна техника.

### 3.2.6. Метод за детекция на пари на летливи органични съединения

Използваният в дисертацията метод за детекция е показан на фигура 16. Изследваният газов детекторен елемент, съставен от фосфолипиден Лангмюр-Блоджет филм, отложен върху интердигитални микроелектроди, беше поставен в стъклен ексикатор. Измерванията бяха проведени с работна станция BioLogic SP-200, която е свързана към сензорният елемент и се намира извън ексикатора. Изследваното летливо органично съединение (метанол, ацетон) се изпаряваше от петри при постоянна температура. Концентрацията на парите беше определена чрез измерване на загубата на тегло в съда с помощта на чувствителна електронна везна. По време на измерванията температурата се поддържаше фиксирана на  $26 \pm 0,1$  °C, както отвън, така и вътре в ексикатора.



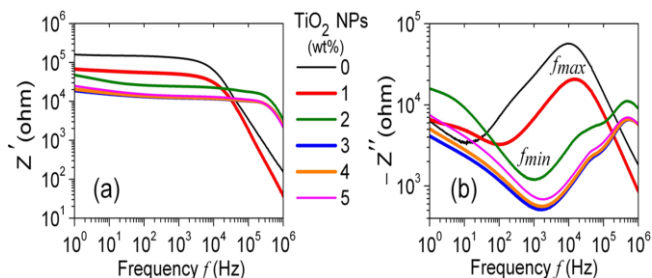
Фигура 16. Експериментална установка за детекция на летливи органични съединения.

## Резултати и дискусия

### 4.1. Изследване на полимерни електролити

#### 4.1.1. Полимерен електролит $PEO/PVP/NaIO_4/TiO_2$

За измерване на йонната им проводимост, твърдите полимерни електролитни филми  $PEO/PVP/NaIO_4/TiO_2$  бяха поставени между два медни електрода с диаметър 1 cm. Изследванията бяха проведени при стайна температура чрез електрична импедансна спектроскопия с апарата SP-200 (Bio-Logic Science Instruments). Чрез експерименталната техника електрична импедансна спектроскопия реалните ( $Z'$ ) и имагинерните ( $Z''$ ) части на електрическия импеданс  $Z^*$  се измерват едновременно като функция на честотата на приложеното върху образца променливо-токово електрично поле (Фигура 17).



Фигура 17. Честотни спектри на реални (a) и имагинерни (b) части от комплексен импеданс на  $PEO/PVP/NaIO_4/TiO_2$  филми при различни концентрации на наночастици  $TiO_2$ .

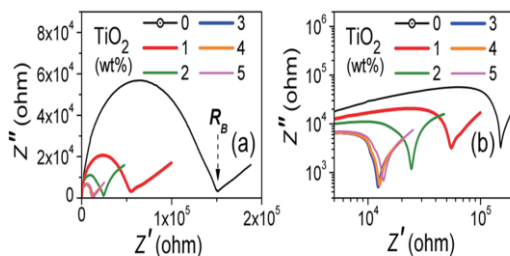
В реалната част ( $Z'$ ) се наблюдава намаляване на стойността на импеданса в нискочестотната област при увеличаване на концентрацията на наночастиците. Интензитетът на електричното поле е нисък, но достатъчен, за да се изследва диполния характер на изследваните електролитни материали. В представените спектри на електрическия импеданс на  $PEO/PVP/NaIO_4/TiO_2$  се вижда, че честотното поведение, свързано с концентрациите на  $TiO_2$  от 2–5 тегл.%, значително се различава от това при концентрации 0 и 1 тегл.% на  $TiO_2$ . Пикът при честота  $f_{max}$  в имагинерната част на спектрите произлиза от ориентацията на диполите. В случай на чист диелектрик,  $Z''$  има само един диелектричен пик на релаксация, затова и само една времеконстанта на релаксация  $= (2\pi f)^{-1}$  (наречена релаксация на Дебай).  $Z''(f)$  спектрите показват, че с увеличаването на процента на наночастиците от  $TiO_2$  ориентацията на диполите става по-сложна. Максимумът на  $Z''$  се измества към по-високите честоти, от  $f_{max} \sim 10$  kHz до 0.5

MHz. При по-високи концентрации, до 5 тегловни %, максимумът на  $Z''$  остава почти постоянен и клони към стойност на насищане. Наблюдаваното изместване на  $Z''$  пика означава намаляване на времето за диелектрична релаксация. Установеното насищане на диелектричната релаксация предполага, че присъствието на  $\text{TiO}_2$  при концентрация над 3 тегловни % (в нашия случай 4-5 тегловни %) в полимерната матрица не е благоприятно за усилване на сегментното движение на полимерните вериги. Данните за минимум в  $Z''$  спектрите, при честотата  $f_{\min}$ , показват натрупването на заряди в областта на интерфейса между електрод и електролита (електрически двоен слой, който има изключително висока стойност на съпротивление при ниски честоти). Наличието на двоен слой (електродна поляризация) влияе върху релаксацията и разпределението на времената на релаксация. Регистрираните  $Z''$  спектри показват, че в нашия конкретен случай не се наблюдава идеална релаксация на Дебай.

Ефектът на добавените наночастици  $\text{TiO}_2$  върху електрическите свойства може ясно да се види в Nyquist графиките (фигура 18). Nyquist графиките представят зависимостта на реалната ( $Z'$ ) спрямо имагинерната ( $Z''$ ) част на електрическият импеданс. Импедиметричните отговори/отклик на изследваните нанокомпозитни ТПЕ се състоят от полукръгли дъги от високочестотната страна, последвани от стръмна линия от нискочестотната страна. Наблюдаваната форма (част от полукръг) потвърждава типично йонно поведение на изследваните образци. Полукръгът съответства на обемната проводимост на полимерния електролит и това е характеристика на йонната проводимост. Такава форма е релевантна за еквивалентната схема на капацитет и съпротивление, свързани паралелно. В областта на по-ниските честоти, постепенното увеличаване на стойностите на  $Z''$  с намаляването на честотата показва натрупване на електрически двуслоен капацитет на границата електрод/електролит. В представените графики (фигура 18) пресичането на полукръга с  $Z'$  определя стойността на обемното съпротивление  $R_v$ . Йонната проводимост ( $\sigma$ ) се изчислява по уравнение (1).

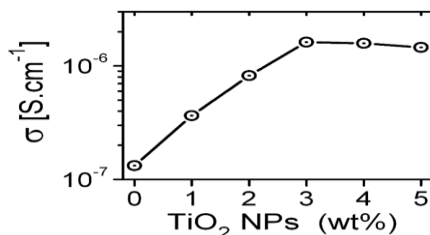
$$\sigma = t \div (A \times R_B) \quad (1)$$

където  $t$  и  $A$  са дебелината на пробата и площта на електродите (електроактивната площ на електролитния филм). Йонната проводимост, изчислена по този начин при стаината температура за електролитен филм PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$  (10 тегл.%), е  $1.57 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ .



Фигура 18. Nyquist графики на нанокомпозита PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>: при различни концентрации на добавката от наночастици TiO<sub>2</sub>: а) Линеен мащаб б) логаритмичен мащаб.

При увеличаване на концентрацията на наночастиците се наблюдава нарастване на стойността на йонната проводимост на нанокомпозита PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Повишаването на йонната проводимост е свързано с подобрението в аморфността на нанокомпозитните електролити, поради високите междупазови взаимодействия на включените наночастици с полимерните вериги. От своя страна, този ефект води до увеличаване на сегментната мобилност на полимерните вериги, което подпомага бързия йонен транспорт. От графиката се вижда, че повишаването на съдържанието на TiO<sub>2</sub> с повече от 3 тегл.% не допринася за подобряване на проводимостта на нашите проби от ТПЕ. Тази зависимост е по-ясно проследима на графиката, представена на фигура 19.



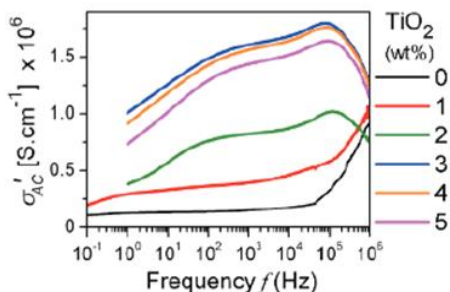
Фигура 19. Зависимост на йонната проводимост на нанокомпозита PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> от концентрацията на наночастиците TiO<sub>2</sub>.

При добавки до 3 тегл. % TiO<sub>2</sub>, се наблюдава постоянно увеличение на йонната проводимост, достигайки разлика от повече от един порядък. При последващо нарастване на добавката, обаче, (при 4 и 5 тегл. % TiO<sub>2</sub>) се появява насищане на стойностите на проводимостта и дори лек спад. Този ефект най-вероятно се дължи на образуването на допълнителни кълстери от TiO<sub>2</sub> и йонната проводимост започва да спада.

Реалната част на променливотоковата проводимост за изследваните нанокomпозитни твърди полимерни електролити PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> ( $\sigma'_{AC}$ ) беше определена с помощта на честотните спектри на комплексния електрически импеданс реална и е показана на фигура 20. Тя е изчислена по уравнение (2), където  $t$ - дебелина на филма;  $A$ - електрически активна площ.

$$\sigma'_{AC}(f) = tZ' \div (A |Z|^2) \quad (2)$$

Тази величина описва макроскопичното естество на електропроводимият процес. От физична гледна точка, тя се отнася до разсейването на зарядите и представлява дисипацията на енергия, дължаща се на диполите или потока на носителите на заряда (потока на енергия). При ниски честоти поведението на изследваната система може да се обясни с процеса на акумулация на зарядите на интерфейса електрод-електролит. Вследствие на електродната поляризация проводимостта  $\sigma'_{AC}$  намалява с намаляване на честотата. Постепенно нарастване на  $\sigma'_{AC}$  с увеличаване на честотата се наблюдава обикновено в йонно- проводими системи.



Фигура 20. Реална част на променливотоковата проводимост  $\sigma'_{AC}$

Важно е да се отбележи, че реалната част на променливотоковата проводимост на системата допирана с наночастици TiO<sub>2</sub> е по-висока от тази без наночастици. Счита се, че това се дължи на увеличените йонно- проводими пътища вследствие на нано добавките. При нанокomпозита с 1 тегл. % TiO<sub>2</sub> добавка се наблюдават два различни наклона- в ниските и високочестотните области. При високите честоти по- стръмното повишаване, най-вероятно, се дължи на полукристалната природа на сместа от полимери PEO/PVP.

При високи честоти реална част на променливотоковата проводимост  $\sigma'_{AC}$  би следвало да се подчинява на зависимостта на Йончер (3) при определена

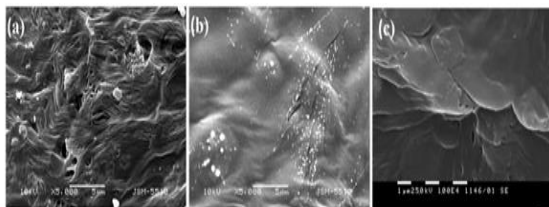
температура, където:  $C$  - константа ;  $\sigma_0$  е проводимост при честота  $f$ , клоняща към 0;  $n$ - степенен показател (стойности в интервала от 0 до 1).

$$\sigma'_{AC}(f) = \sigma_0 + Cf^n \quad (3)$$

Степенният показател  $n$  може да даде информация за механизма на йонната динамика при различни честотни области (в нашия конкретен случай се появява „хопинг“ преносен механизъм, т. е. прескачане на електрони от кластер на кластер). При честоти по-ниски от  $10^5$  Hz, проводимостта на разлежданите нанокompозитни полимерни системи с добавки от 2 до 5 тегл. % се подчинява на зависимостта на Йончер (3). Обаче при високи честоти ( $f > 10^5$  Hz), реалната част на променливотоковата проводимост започва рязко да намалява.

#### 4.1.2. Полимерен електролит PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO

Графеновият оксид (GO) е признат за един от уникалните въглеродни материали поради наличието на множество кислородсъдържащи функционални групи, които му позволят да се диспергира добре в полярни разтворители и да подобри подвижността на йоните, което да доведе до подобряване на йонната проводимост в полимерни електролитни системи. Направените изследвания на новосинтезираният нанокompозит PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO със сканиращ електронен микроскоп (Фигура 21) показват, че повърхността на чистия композит PEO/PVP (Фигура 21 а) се наблюдава като относително грапава и съставена от микрокухини и пукнатини, което е индикация за кристална природа на материала.

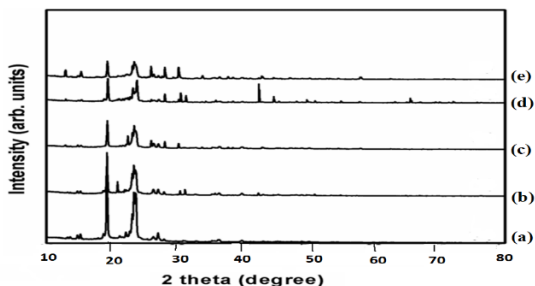


Фигура 21. Снимки на СЕМ на нанокompозит PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO : а) чист композит PEO/PVP , b) композит PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> (10 wt. %) , c) PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> (10 wt%)/GO (0.4 wt%).

Очевидно повърхностите на смесените електролитни филми показват тенденция за намаляване на грапавостта си и по-гладка повърхност при увеличаване на концентрацията на сол, както е видно на Фигура 21 b. Това относително загладяване на повърхността най-вероятно се дължи на по-високото съдържание на аморфната част в матрицата на смесените електролити

дължащо се на дисоциация на солта. Показателно е, че полимерните електролити, легирани допълнително и с GO, са със сравнително по-гладка повърхностна топология (Фигура 21 с). Тя се определя от между-повърхностните взаимодействия на наночастиците с полимерната матрица.

Структурните свойства на електролитните филми PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO бяха анализирани чрез рентгеноструктурен анализ (XRD) (Фигура 22). Дифракционната картина на чиста смес (PEO/PVP) показва силни дифракционни пикове при ъгли  $2\theta = 19.3$  и  $2\theta = 23.4$  (Фигура 22а), съответстващи на характерни кристални пикове на PEO, което произтича от подреждането на страничните вериги на полиетера и силното междумолекулно взаимодействие между PEO веригите чрез водородни връзки [14]. Тяхната интензивност намалява значително при добавянето на NaIO<sub>4</sub> сол. Това се дължи на силно взаимодействие на разтворената NaIO<sub>4</sub> сол с полимерната матрица и междумолекулно взаимодействие между полимерните вериги на смесените електролити, което води до увеличаване на аморфната фаза в полимерните смесени електролити. Интензитетите на острият характерен кристални пикове на PEO допълнително намаляват в резултат на легирането с наночастици GO на електролитните филми PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>. Това е индикация за увеличаването на аморфността на полимерните нанокомпозитни електролити, което води до повишаване на йонната им проводимост.

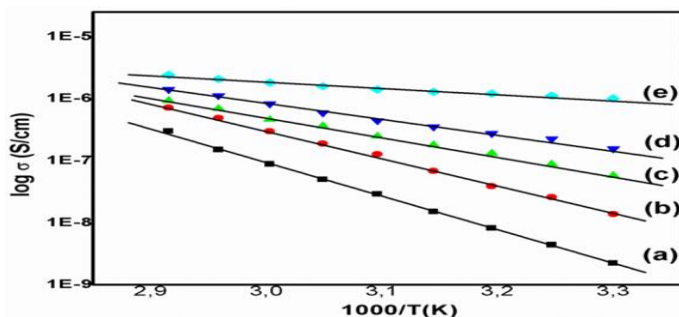


Фигура 22. XRD спектри за полимерни смесени електролитни филми: (a) чиста смес PEO/PVP (b) PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> (5 wt. %) (c) PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> (7.5 wt. %) (d) PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> (10wt%) , (e) PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> (10 wt. %)/GO (0.4 wt. %).

Зависимостта на проводимостта като функция на температурата на изследваните полимерни нанокомпозити се представя чрез Арениус-графики (Фигура 23). Установено е, че те се подчиняват на зависимостта (4), където  $\sigma_0$  пре-експоненциален фактор,  $E_a$  е активационната енергия,  $K$ - константа на Болцман,  $T$ - абсолютна температура в градуси Келвин.

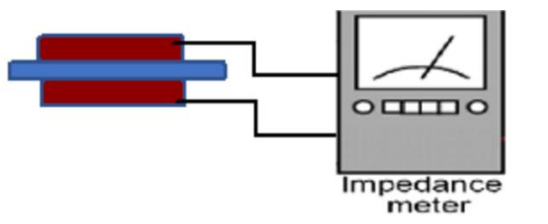
$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a \div KT) \quad (4)$$

Температурната зависимост на Арениус за композита с добавени наночастици GO (Фигура 23) показва, че най- голяма стойност на величината активационна енергия ( $E_a$ ) притежава образеца на чистата смес PEO/PVP. Най- малка активационна енергия има образеца с добавени наночастици. Установено е, че йонната проводимост на смесените електролити се увеличава, като функция на температурата. Това се дължи на усилването на полимерната подвижност.



Фигура 23. Арениус- графики на (a) чиста смес PEO/PVP, (b) PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$  (5 wt%), (c) PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$  (7.5wt%), (d) PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$  (10wt%) , (e) PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$  (10wt%)/ GO (0.4 wt%).

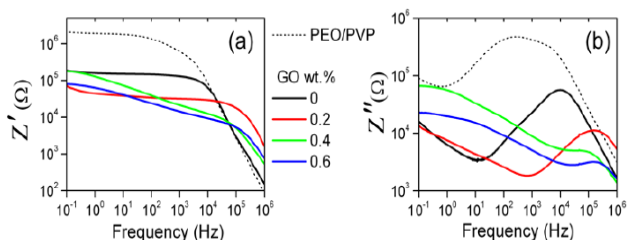
За измерване на йонната им проводимост, твърдите полимерни електролитни филми бяха поставени между два медни електрода с диаметър 1 cm (Фигура 24). Изследванията бяха проведени при стайна температура чрез електрична импедансна спектроскопия с апарата SP-200 (Bio-Logic Science Instruments).



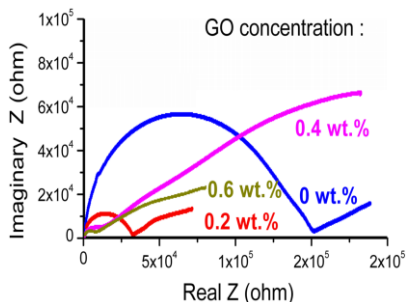
Фигура 24. схема на експерименталната обстановка.

Фигура 25 представя честотните спектри на реалната ( $Z'$ ) и имагинерната ( $Z''$ ) част на комплексния електрически импеданс на изследваните нанокompозити. В реалната част ( $Z'$ ) (Фигура 25 а) се наблюдава намаляване на

импеданса в нискочестотната област при увеличаване на концентрацията на наночастиците. В представените Найкуист графики (Фигура 26) за всички наши проби се наблюдават добре дефинирани полукръгове, дължащи се на наличието на паралелна комбинация от обемно съпротивление и обменен капацитет. Пресичането на полукръга с реалната ос (реално  $Z$ ) дава стойността на обемното съпротивление ( $R_b$ ). Наблюдава се намаляване на стойността на  $R_b$  с увеличаване на концентрацията на GO, което води до увеличаване на йонната проводимост. Йонната проводимост ( $\sigma$ ) е изчислена чрез уравнение (1).



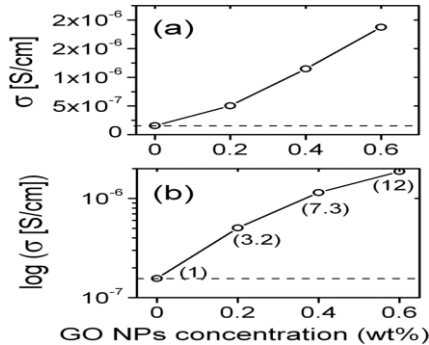
Фигура 25. Честотните спектри на реалната (a) ( $Z'$ ) и имагинерната (b) ( $Z''$ ) части на комплекс електрически импеданс на изследваната система PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO при различни концентрации на добавката GO



Фигура 26. Nyquist графики PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO при различни концентрации на добавката GO.

Зависимостта на йонната проводимост от концентрацията на наночастиците е показана на Фигура 27. При добавянето на 0.6 тегловни % GO йонната проводимост се покачва с повече от един порядък (12 пъти) спрямо  $\sigma$  на недотиран електролит PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>. Подобренето на йонната проводимост в резултат на добавката от GO се дължи на добре познатия ефект на силните междупазови взаимодействия на нанодобавките с полимерните вериги, в нашия случай – с определени функционални групи както на PEO, така и на PVP. Добре известно е, че такива взаимодействия са на нанониво и водят до подобрене както

на аморфността, така и на гъвкавостта на полимерната матрица. Този ефект води до увеличаване на сегментното движение на полимерните вериги в полимерната матрица на нанокмпозитните полимерни електролити, като по този начин се повишава мобилността на носителите на заряд, а оттам и йонната проводимост.



Фигура 27. Зависимостта на йонната проводимост от концентрацията на наночастиците GO при PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO.

Освен йонната проводимост, интерес представляват и диелектричните свойства на разглежданите нанокмпозитни електролити. Диелектричната проникваемост се представя чрез уравнението (5).

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (5)$$

Реалната и имагинерната част на диелектричната проникваемост се изчисляват по формулите (6) и (7),

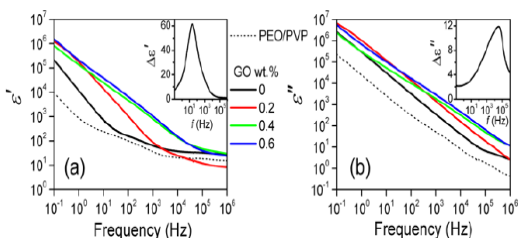
$$\epsilon' = -\frac{z''}{\omega C_0(z'^2 + z''^2)} \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \frac{z'}{\omega C_0(z'^2 + z''^2)} \quad (7)$$

където  $C_0$  е капацитета на еквивалентен кондензатор във вакуум  $C_0 = \epsilon_0 A / t$ ;  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F / m е диелектричната проникваемост на свободното пространство). Ъгловата честота е зададена като  $\omega = 2\pi f$ , където  $f$  е честотата на приложеното електрическо поле.

Диелектричните свойства представляват интерес, защото определят способността на диелектричния материал да съхранява електрическа енергия. Реалната част ( $\epsilon'$ ) е диелектричната проникваемост без загуби т.е. представлява способността на диелектричния материал да съхранява енергия по време на всеки цикъл на зареждане и да я връща в електрическото поле в края на цикъла. Имагинерната част на диелектричната проникваемост ( $\epsilon''$ ) представлява диелектричните загуби (енергията, разсейвана чрез проводимост).

Спектрите на реалната ( $\epsilon'$ ) и имагинерната ( $\epsilon''$ ) части на диелектричната проникваемост на изследваните нанокомпозити PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO са представени на Фигура 28. От графиката се наблюдава увеличаване на диелектричната проникваемост при повишаване на концентрацията на наночастиците. Известно е, че увеличаването на диелектричната проникваемост при ниска честота е свързано с ефекта на поляризация на електрода (наличието на противоположни свободни заряди на интерфейса електрод-електролит) [15]. От Фигура 28 а е видно, че за образеца с допинг 0.6 тегл.% GO, реалната част на диелектричната проникваемост може да се подобри до 60 пъти.



Фигура 28. Диелектричната проникваемост (а) реалната, (b) имагинерната) за нанокомпозита PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO.

От проведените изследвания на електролитната система PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> и нейните модификации с различни типове наночастици, по поставената Задача №1 на настоящата ндисертацията, могат да се направят следните изводи и заключения:

1. При дотиране на PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> с TiO<sub>2</sub> наночастици се постига контролирано модифициране на йонната проводимост и на диелектричната проникваемост на електролитната система PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Те се подобряват при допиране в интервала до 3 тегловни % TiO<sub>2</sub>.
2. Повишаването на йонната проводимост и диелектричната проникваемост при добавяне на TiO<sub>2</sub> наночастици може да бъде обяснено с относителното увеличаване на подвижността на полимерните вериги, както и на увеличеното количеството на дисоциираните йони в полимерната матрица.

3. Наночастиците от GO имат синергично действие, поради интерфейсни ефекти на нано-повърхностите. В сравнение с нелегирания електролит PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>, значителното увеличаване на йонната проводимост на нанокomпозитния електролит PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/GO се дължи на повърхнинни взаимодействия между наночастиците GO и определени функционални групи на двата полимера PEO и PVP.
4. При 0.6 тегловни % GO, подобряването на реалната част на диелектричната проницаемост може да е до 60 пъти.

## **4.2. Изследване на композити и нанокomпозити базирани на течни кристали**

### ***4.2.1. Изследване на нанокomпозит от нематичен течен кристал E7 и графен***

Добре известно е, че носителите на свободни йони, присъстващи в нематичните течни кристали (НТК), могат силно да повлияят на цялостната ефективност на електро-оптичните течни кристални устройства - например проблемът с йонната екранировка в широко използваните течнокристални дисплеи [16, 17]. Създаването на нови композитни материали, базирани на течни кристали е вълнуващо предизвикателство за изследване, което да реши този проблем. Един от най-обещаващите начини за намаляване на това голямо препятствие е дотирането на течен кристал с малко количество наночастици. Такъв нанодопинг е добре утвърдена нанотехнология, която в момента е актуална тема на съвременните изследвания на кондензираната мека материя [18, 19]. Сред различните наночастици, графенът е въглеродният наноматериал, който е обещаващ за подобряване на електрическите свойства на нематичите поради своите електронни транспортни свойства [20, 21].

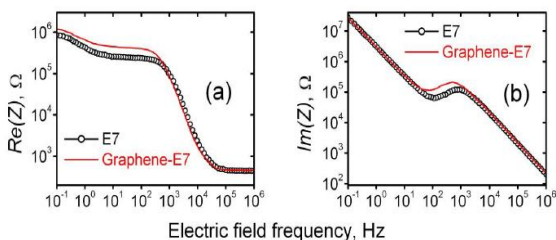
Характеризирането на получените течни кристални клетки E7 и графен/E7 е извършено чрез потенциостат/гальваностат на френската фирма Bio-Logic Science Instruments, модел SP-200. Комплексният електрически импеданс на филмите се измерва в честотния диапазон 0,1 Hz - 1 MHz. Електрически активната зона (контактната площ на ITO) на пробите е  $A = 1 \text{ cm}^2$ .

Хардуер филтрирането позволява премахване на нежелани електромагнитни шумове, които могат да повлияят на качество на експерименталните данни. Както се вижда на показаните зависимости (Фигура 29), има известен честотен диапазон, а именно под 1 kHz, в който импедансът на пробата легиран с графен E7 е по-висок от този на пробата с чист течен кристал E7. Трябва да се отбележи, че измерванията с много ниска честота дават ценна информация за електрическата проводимост и йонния принос.

На пръв поглед, по-ниската проводимост, която наблюдавахме за легиран с графен E7, в сравнение с нелегирания E7, противоречи на добрата проводимост и високата електронна мобилност на графена [20, 21].

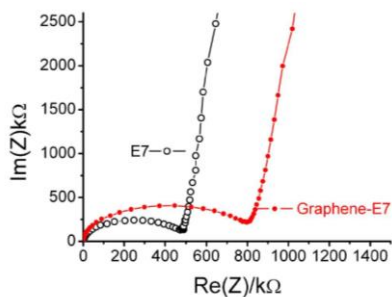
В настоящия случай за ТК E7, графеновите наночастици са в течно кристална среда с умерена (до ниска) проводимост. Известно е, че този ТК има висока концентрация на примесни йони. В течно кристалните дисплей наличието на излишни йони причинява няколко проблема, като например бавни реакции, дългосрочни ефекти на залепване на изображението и краткосрочни ефекти на трептене [22 , 23 ].

Очевидно е, че наличието на графен води до неутрализиране на част от тези свободни носители на заряд в изследвания тук нанокомпозит. Най-вероятно това се случва чрез процеси на улавяне на йони (съответният физичен механизъм е сложен и се нуждае от допълнително изследване). Вследствие на това, йонното екраниране също трябва да бъде намалено при съответните честотни стойности. Намирайки се в смес графен-ТК, графенът намалява йонния транспорт и това води до намаляване на ротационния вискозитет на сместа графен-ТК. Следователно, горният резултат е важен, защото предполага, че изследваният наноструктуриран ТК материал трябва да показва подобрени електро- оптични характеристики, подобно на други ТК нанокомпозитни материали, в които дотирането с графен (или производно на графен) подобрява техните електрооптични свойства. Такъв положителен ефект е известен и за нематичните течни кристали, легирани с въглеродни нанотръбички: малки количества от тези нанодобавки намаляват концентрацията на йони и по този начин потискат нежеланите ефекти на йонния заряд в нематичните ТК [24, 25].



Фигура 29. Данни, получени чрез импедансна спектроскопия на ТК E7 и негови модификации с графен: (а) реални и (b) имагинерни части от комплекс електрически импеданс, измерени за пробите: E7 (отворени кръгове); легиран с графен E7 (плътни линии). Измерванията са проведени при постоянна температура  $T=26^\circ\text{C}$ .

Влиянието на графеновите наночастици може да се види ясно в Найкуист графиките (имагинерната част спрямо реалната част на импеданса) (Фигура 30) на нашите течно- кристални проби.

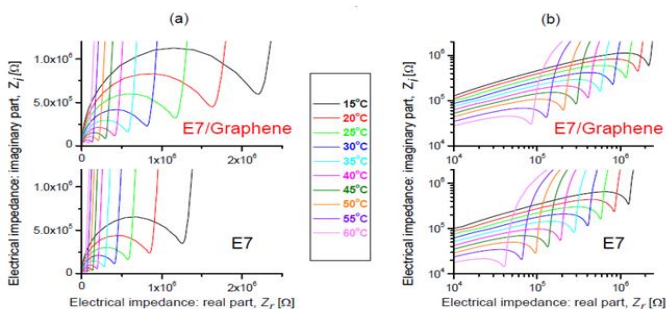


Фигура 30. Найкуист Графики на импеданс за изследваните проби

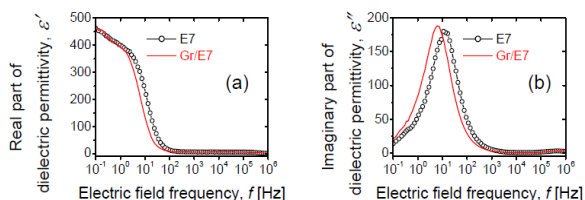
Графиката на Найкуист се състои от част от полукръг към страната с висока честота, последвана от стръмна линия от страна на по-ниска честота. Пресичането на полукръгът с оста  $\text{Re}(Z)$  определя стойността на обемното съпротивление ( $R_b$ ). Чрез опростения израз (1), може приблизително да се изчисли, че проводимостта  $\sigma$  за пробата дотирана с графен E7 е почти два пъти по-ниска от тази на референтната проба E7.

Проведено е изследване с импедансната спектроскопия в температурния диапазон от 15°C до 60°C през интервал от 5 °C. Получените графики на Найкуист (фигура 31) за пробите E7 и E7/графен демонстрират полукръгли дъги. Установено е, че при тънките равнинни филми от ТК E7 легиран с графен, обемното съпротивление е приблизително два пъти по-високо от стойностите на  $R_b$  на филмите с чист ТК E7 и това е валидно за всяка температура в изследвания широк температурен диапазон.

Изчислените стойности на йонната проводимост ( $\sigma$ ) показват, че тя намалява при дотирането с графен. Всъщност, намаляването на йонната проводимост на нематичния ТК E7 поради наличието на графенови наночастици може да се обясни с ефекта на улавяне на йони, добре познат за нематичните ТК, легирани с относително малко количество графенови наночастици [26]. По принцип ТК са слабо проводими диелектрици. Тяхната йонна проводимост идва от примеси в тези материали (неконтролируемо замърсяване по време на техния синтез).



Фигура 31. Графики на Найкуист за равнинни филми от нанокмозит графен / E7 и нелегиран E7, измерени при идентични експериментални условия, но при различни температури, а) Линеен мащаб б) Логаритмичен мащаб



Фигура 32. Честотни спектри на реалната (а) и имажинерната (б) части на сложната функция на диелектрична прониксаемост  $\epsilon^*$  за равнинни филми от графен / E7 нанокмозит и нелегиран E7, измерени при 26 °C и идентични други експериментални условия.

Изследването продължи с изчисляване на реалните ( $\epsilon'$ ) и имажинерните ( $\epsilon''$ ) компоненти на комплексната диелектрична прониксаемост (Фигура 32). Те бяха изчислени от измерените честотни спектри  $Z_r(f)$  и  $Z_i(f)$  посредством добре известните съотношения (7) и (8). Реалната част на комплексната диелектрична прониксаемост  $\epsilon'$  е мярка за енергията, съхранявана в материала по време на всеки цикъл, която трябва да бъде върната в електрическото поле в края на цикъла. Високите стойности на  $\epsilon'$  в нискочестотната област ( $f < 10^2$  Hz)) могат да се тълкуват като дължащи се на натрупване на заряд близо до интерфейса между електрода и течния кристал, който частично блокира транспорта на заряда. С увеличаване на честотата величината на  $\epsilon'$  намалява до почти постоянна стойност. Показателно е, че легираният с графен ТК E7 показва по-ниска стойност на диелектрична константа от нелегирания E7. Тази разлика е най-добре изразена

в нискочестотната област, в нашия конкретен случай от 1 Hz до 100 Hz. Както е известно, в този диапазон диелектричното поведение се дължи на поляризацията на заряда, т.е. добавянето на наночастици графен към богатия на йони нематичен гостоприемник E7 ефективно води до улавяне на подвижни йони и намаляване на поляризацията на заряда. Намаляването на диелектричната константа представлява частично намаляване на плътността на заряда поради добавянето на графенови наночастици в ТК E7, което води до по-ниска йонна проводимост.

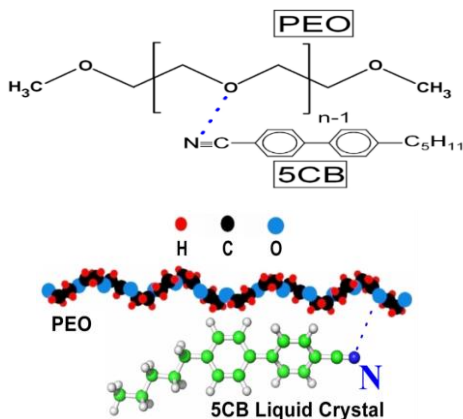
Резултатите от нашето проучване показват, че електрическото и диелектрично поведение на равнинно подравнени относително тънки филми от нематичен течен кристал E7 се влияят от неговото легиране с графенови нанолюспи, дори при много ниска концентрация от  $10^{-3}$  тегловни %. Нематичните нанокомпозити, получени от графен и нематични течни кристали могат да бъдат полезни за практически приложения, като например: за електро- оптични материали в течно кристалните дисплейни технологии.

#### **4.2.2. Изследване на полимер-течно кристални композити (PEO/ E8)**

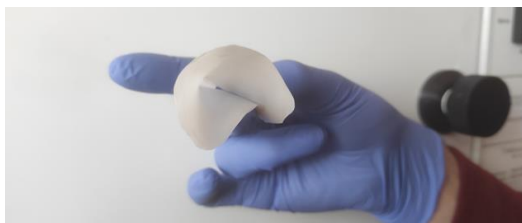
През последните години полимер - течно кристалните композити (ПТКК) привлякоха голям изследователски и приложен интерес поради техните уникални електрически, диелектрични, механични и термични свойства [27 - 31]. Различни видове усъвършенствани многофункционални ПТКК, проектирани чрез използване на нематични течни кристали, са широко проучени с оглед на практическото им използване в меката органична електроника и сензорика, както и в областта на акумулаторни мини батерии. Добре известно е, че увеличаването на аморфната част в ПТКК е ключов фактор за повишаване на тяхната йонна проводимост. За тази цел през 2016 г. от акад. Александър Г. Петров предложихо обещаващ подход, базиран на възможностите на течните кристали да образуват стъкловидно състояние. Като цяло, образуването на стъкловидно състояние в течно-кристалните системи може да бъде провокирано от промяна на концентрацията на добавките. Освен това има доказателства, че свързването на течните кристали към полимерната мрежа в този случай води за повишаване на вискозитета на ПТКК. Добре познатият нематик E8 се характеризира с висока химична и термична стабилност, широк температурен диапазон на нематичната фаза, относително голяма диелектрична анизотропия, както и характерни еластични константи и вискозитет.

Установено е, че включването на НТК E8 при стайна температура в полимера поли(етилден оксид) може да доведе до значително подобряване на електрическата проводимост на йон-проводимия материал PEO/E8, чрез взаимодействия между молекулите на полимера и течният кристал. Това междумолекулно свързване се дължи на полярността на цианогрупата в течният кристал E8 и кислородният атом в структурата на полимера PEO. Възникналото взаимодействие е електрическо дипол-диполно (Фигура 33).

Композитите PEO/E8 имат голям потенциал като платформа за производство на електролити и други функционални материали за приложения в сензориката и органичната електроника. В сравнение с чистия PEO, беше установено, че тези композити имат значително повишена електрическа проводимост и диелектрична проникваемост, както и голяма гъвкавост ( снимка 4).



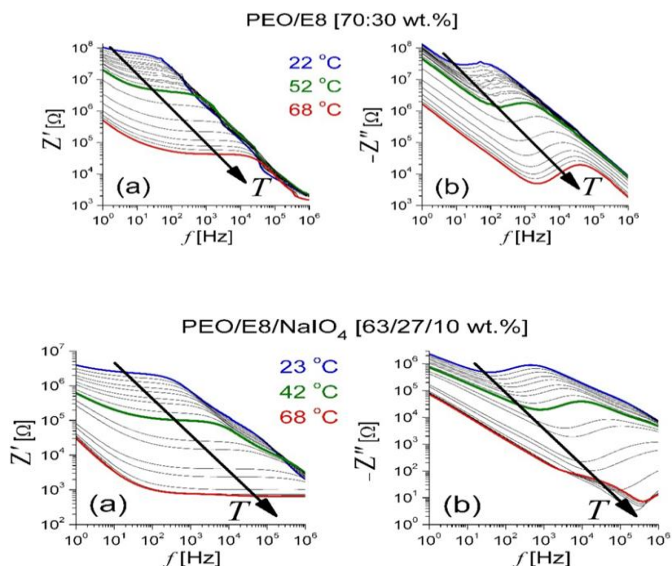
Фигура 33. Междумолекулно свързване на PEO с течен кристал 5CB



Снимка 4. Композит PEO/E8

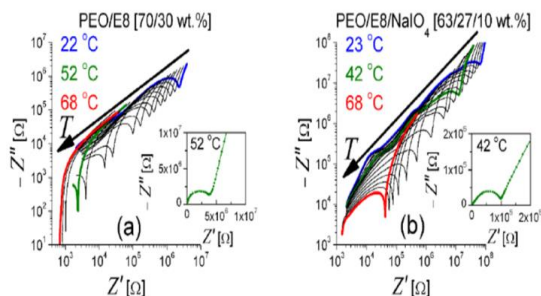
Освен това бяха синтезирани и изследвани електролити от типа PEO/E8/NaIO<sub>4</sub>, т. е. Натриево йонно проводими полимерни ТК електролити [8]. Те демонстрираха отлични йонни електролитни и диелектрични свойства [8, 32] и следователно са привлекателни за различни приложения. Тези нанокompозитни електролити са интересни от гледна точка на тяхното приложение за мини батерии и гъвкави материали за различни устройства в меката електроника, които са сред най-актуалните материали.

Целта на проучването е изследване на честотните спектри на комплексния електрически импеданс и диелектричната проникваемост на новосинтезираните тънки слоеве от композитите PEO/E8 и PEO/E8/ $\text{NaIO}_4$ , както и обстойно изследване на свойствата им при температури в близост до тяхната температура на остъкляване - ситуация, при която приносът на дипола към импеданса и диелектричния отговор може да бъде добре разграничен. Изследването на диполната поляризация и диелектричните релаксации в изследваните йонно-проводими ПТКК на основата на PEO/E8 и техните температурни зависимости е директно свързано с практическите приложения на тънките слоеве на тези модерни материали. При направените изследвания беше установено, че поведението на импеданса показва релаксационен характер. Резултатите от проведените изследвания с електричната импедансна спектроскопия показват намаляване на импеданса при увеличаване на температурата и при двата композита PEO/E8 и PEO/E8/ $\text{NaIO}_4$  около температурата им на встъкляване (Фигура 34). По-специално, всеки от спектрите  $Z''$  показва чифт широк минимум (при по-ниска честота) и един широк пик (при по-висока честота), и двата свързани с типична диелектрична релаксация в диелектрични среди.



Фигура 34. Честотни спектри на Реални и Имагинерни части на импеданса на полимер/течно кристални композити

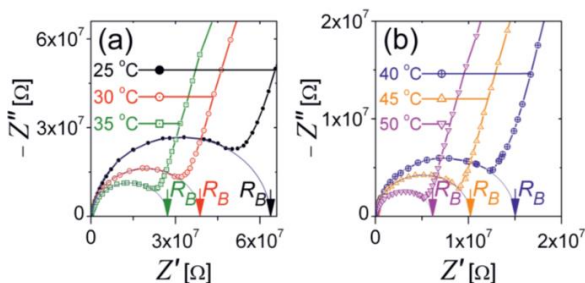
Известно е, че минимумът в спектъра  $Z''$  е свързан с ефекта на поляризация на електрода, т.е. натрупването на заряди в интерфейса електрод-електролит и образуването на двоен електрически слой. Наличието на двоен слой (електродна поляризация) силно влияе върху процесите на диелектрична релаксация. Като цяло, релаксационните явления се контролират от кинетика, активирана от свободен обем, или от термично активирана кинетика. Максимумът на  $Z''$  съответства на основната диелектрично-активна релаксация, която се появява в диелектричните материали под действието на външно променливо електрическо поле (т.е. чрез индуцирана електрическа поляризация). Като цяло, в такива среди, изследвани чрез импедансна спектроскопия, може да се приеме, че този пик  $Z''$  се дължи на ориентацията на диполите (диелектрична релаксация на ориентационната електрическа диполна поляризация). Максимумът се измества към високите честоти с повишаване на температурата. Това показва, че времето на диелектричната релаксация намалява.



Фигура 35. Найкуист графики на композитите PEO/E8 и PEO/E8/ NaIO<sub>4</sub> при различни температури

Фигура 36 илюстрира графиките на Найкуист ( $-Z''$  спрямо  $Z'$  комплексни диаграми) за импедансите, измерени за РЕО/Е8 композитен филм при различни температури. Следва да се отбележи, че стойностите на имагинерната част ( $Z''$ ) на комплексния импеданс на тези диелектрични материали са отрицателни, т.е. импедансът е капацитивен. От Фигура 36 се вижда, че импедансният отклик на изследваните тънки филми РЕО/Е8 се състои от полукръгла дъга от страната на високите честоти, последвана от стръмна линия от страната на ниските честоти. Центърът на вдлъбнатия полукръг лежи на оста  $Z'$ . Известно е, че формата на полукръг в този тип представяне съответства на обемните електропроводими свойства на пробата. Такава форма е релевантна за еквивалентната схема от капацитет и съпротивление, свързани паралелно.

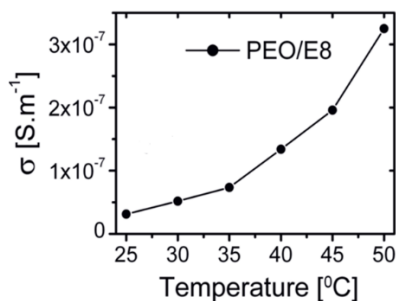
В нискочестотната област, стръмното увеличение на стойностите на  $Z''$  с намаляването на честотата е свързано с натрупване на електрически двуслоен капацитет на границата електрод/композиитен електролит (явление, известно като ефект на поляризация на електрода от натрупани междофазови заряди и постоянна/индуцирана поляризация). Стойността на обемното съпротивление на материала е определена от точката на пресичане на нискочестотния край на полуокръжността с оста  $Z'$ .



Фигура 36. Найкуист графики на композита PEO/E8 при различни температури

От Найкуист графиките (фигури 35 и 36) на изследваните композити се наблюдава намаляване на обемното им съпротивление  $R_B$  и повишаване на йонната им проводимост при повишаване на температурата.

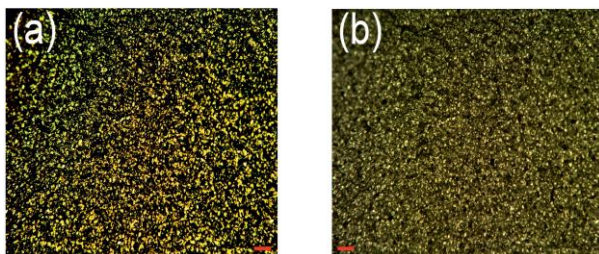
Зависимостта на йонната проводимост от температурата е показана на графиката (Фигура 37). Наблюдава се покачване на йонната проводимост с повишаване на температурата. Нарастващата тенденция може да се обясни с термично активиран транспортен механизъм - „хопинг“.



Фигура 37. Зависимост на йонната проводимост от температурата на композита PEO/E8.

Проучването на изследвания композит РЕО/Е8 с оптичен микроскоп (Фигура 38) показва неговата морфология. Тя включва хомогенно разпределена течно кристална фаза (ТК домени), както и полимерна фаза. Подобна морфология на фазово разделена смес на полимер-ТК е добре позната, например полидоменни микроструктури, съдържащи нематични ТК [33- 36].

Чрез използването на поляризираща оптична микроскопия (Фигура 38 а) се наблюдава оптичната анизотропия. В микромащаб, нематичните течно кристалните образувания в РЕО/Е8 филмите имат произволна ориентация. Трябва да се отбележи, че наблюдаваната морфология на изследваните тънки филми РЕО/Е8 остава същата, независимо от температурата на филмите ( между 25° С и 50 °С)



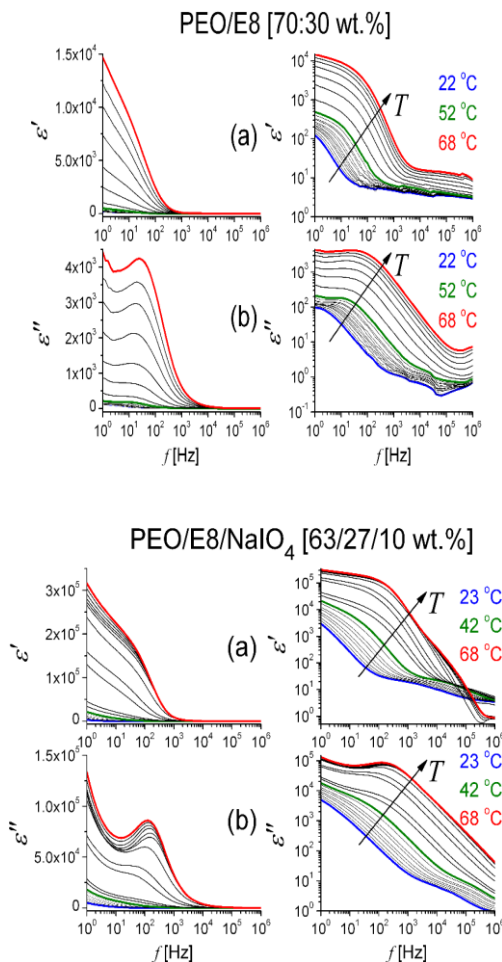
*Фигура 38. Микроскопски снимки на композит с дебелина 150  $\mu\text{m}$  при стайна температура: а) с кръстосани поляризатор и анализатор б) Без поляризатори  
Размерът на индикатора е 100  $\mu\text{m}$ .*

Резултатите от изчислената диелектрична проникваемост на изследваните композити са показани на Фигура 39. Нейната стойност е пресметната чрез уравнения (7) и (8), където площта на електродите е 1  $\text{cm}^2$ , а дебелината на образците е 150 микрона.

Дисперсионните криви както за реалната, така и за имажинерната части на диелектричната проникваемост имаха релаксационен характер. При дадена температура, рязкото увеличение на диелектричната проникваемост при ниска честота най-вероятно може да се дължи на поляризацията на електрода, която се появява поради образуването на двоен електрически слой. В променливотокови полета, отложените заряди, образуващи диполи при електродите, водят до релаксационно поведение, подобно на диполярната релаксация, и диелектрикът показва поведение несъответстващо на зависимостта на Дебай.

На Фигура 39 се наблюдава увеличаване на стойностите на диелектрична проникваемост на композитите РЕО/Е8 (70/30 тегл. %) и РЕО/Е8/NaIO<sub>4</sub> (63/27/10 тегл. %) в целият честотен диапазон при повишаване на температурата. Увеличенията както на реалната, така и на имажинерната част на комплексната диелектрична проникваемост може да се дължат на това, че повишаването на

температурата благоприятства ориентацията на молекулярните диполи върху приложеното електрическо поле, които биха могли да поляризират всяка отделна молекула и диелектричната среда като цяло. По-специално, промяната на диелектричните загуби ( $\epsilon''$ ) с температурата означават диполна релаксация и намаляване на времето на диелектрична релаксация.



Фигура 39. Честотни спектри на реални (а) и имагинерни (б) части на комплексната диелектрична проникваемост за PEO/E8 и PEO/E8/ NaIO<sub>4</sub> при различни температури. Данните за  $\epsilon$  са представени в линейна скала (вляво) и логаритмична скала (вдясно).

Извършената изследователска работа по задача №2 на настоящата дисертация води до следните изводи и заключения:

1. Легирането с графенови наночастици на нематичния ТК E7 при ниска концентрация ( $10^{-3}$  тегл. %) намалява йонната проводимост и диелектричната проникваемост на нематика. Това се дължи на захващането на свободните йони.
2. Нематичните нанокомпозити, получени от графен и нематични течни кристали могат да бъдат полезни за практически приложения, като например: за електро - оптични материали в точно кристалните дисплейни технологии.
3. Диелектричната релаксация на композитите PEO/E8 и PEO/E8/ $\text{NaIO}_4$  е характеризирана с комплексна импедансна и диелектрична спектроскопия в честотния диапазон 1 Hz – 1 MHz, и при температури близки до температурата им на остъкляване. Релаксацията на диполните образувания в тези композити е установена и сравнена.
4. Междумолекулното свързване на PEO с Течен кристал E8 се дължи на електрическо дипол-диполно взаимодействие
5. Резултатите показват, че изследваните йонно-проводящи композити са привлекателни за приложения в гъвкавата органична електроника и устройства за съхранение на енергия.

#### **4.3. Изследване на Лангмюр-Блоджет филми**

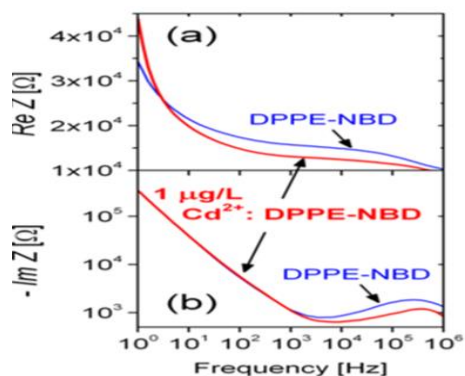
##### **4.3.1. Детектиране на йони на тежки метали от биосензор с нов дизайн**

В днешно време аналитичните технологии за мониторинг на водата са добре развити да отговарят на високите изисквания за опазване на общественото здраве [37]. Тъй като качеството на питейната вода е от първостепенно значение за човешкото здраве, голямо внимание, много усилия и много изследвания се отделят за подобряване на откриването на замърсители (неорганични и органични химични съединения, биообекти, наночастици, атоми/йони на тежки метали и др.), които могат да причинят инфекции и заболявания [38]. „Директивата на ЕС за питейната вода“ [39] определя нови важни параметри, които трябва да бъдат наблюдавани, за да се защити човешкото здраве, по отношение на замърсители като тежки метали, перфлуорирани съединения, някои видове ендокринни разрушители и наночастици. По-специално, кадмият (Cd) в питейната вода е вреден, тъй като може да доведе до редица хронични заболявания (напр. рак и сърдечно-съдови заболявания) [40, 41], наред с други отрицателни ефекти върху здравето [42-44]. Това е продължаващ проблем в индустриализираните страни, но все повече и в страните с ниски и средни доходи. Ето защо знанията за методите за откриване на Cd и съответните сензорни устройства са от особен интерес. Съществуват множество техники за откриване на замърсители при много ниска концентрация във водата, например конвенционален инструментален анализ

(лабораторен анализ), микрофлуидни устройства, спектроскопски подходи, плазмонична сензорика и др. [45-49].

Като мощна алтернатива на конвенционалните аналитични техники за контролиране на качеството на водата, биосензорите могат също така да осигурят подходящо и високочувствително откриване на замърсители във вода. Биомолекулите имат потенциал да бъдат използвани за чувствително физико-химично откриване поради тяхната висока селективност и уникални свойства. Поради такова практическо приложение, ние съсредоточихме вниманието си върху системи, базирани на липиди. Ние се интересуваме предимно от нанотънки ЛБ филми от фосфолипида дипалмитоилфосфатидил-etanoламин (DPPE), маркиран с нитробензоксадиазол (NBD). Тези нано тънки органични филми имат добре развита 3D структура, което би трябвало да доведе до повишена чувствителност на сензора. Фосфолипидните DPPE-NBD молекули са известни със своето сходство с биомембранните молекули. Следователно се очаква, че те могат да служат като матрица за обездвижване на протеини, ензими, като същевременно запазват своята функция за селективна реакция с органични аналити. DPPE ЛБ филмите се отлагат от водна подфаза върху повърхността на електропроводим стъклен субстрат и по време на отлагането те се модифицират с много малко количество  $\text{Cd}^{2+}$  йони при концентрация от 1  $\mu\text{g/L}$ . Тази концентрация е пет пъти по-ниска от допустимата за питейна вода. Импедиметричният отговор на фосфолипидните монослоеве към  $\text{Cd}^{2+}$  йони беше изследван чрез прилагане на капково-микропипетна техника. Електрическите измервания бяха извършени чрез електрична импедансна спектроскопия в честотния диапазон 1 Hz-3 MHz. Измерванията бяха проведени с работна станция BioLogic SP-200 (BioLogic Science Instruments) при стайна температура.

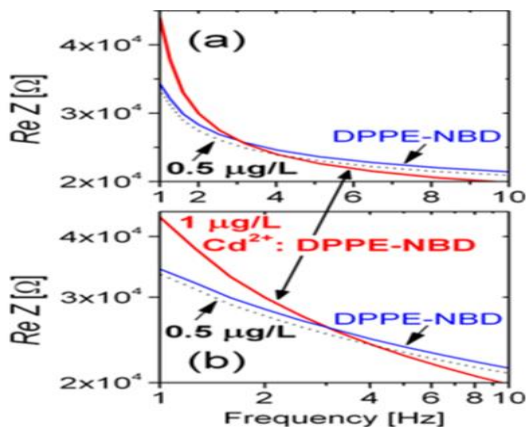
Фигура 40 представя честотни спектри на комплексен електрически импеданс ( $Z$ ), измерен за изследваните DPPE-NBD ЛБ филми, отложени върху проводяща ИТО-стъклена подложка. За имагинерната част ( $\text{Im}Z$ ) на импеданса, ефектът от присъствието на  $\text{Cd}^{2+}$  йони е очевиден при висока честота ( $>1\text{kHz}$ ) –  $\text{Cd}^{2+}$  йони водят до намаляване на стойността на  $\text{Im}Z$  (Фигура 40 b). За разлика от  $\text{Im}Z$  спектъра,  $\text{Cd}^{2+}$  йони водят до промяна на  $\text{Re}Z$  в рамките на целият измерен диапазон (Фигура 40 a).



Фигура 40. Честотни спектри на реалната (a) и имагинерната (b) части на комплексния електрически импеданс, измерени за изследваните DPPE ЛБ филми. Измерванията са направени при идентични експериментални условия. Температура на филмите е 25 °C.

Спектрите на реалната част на комплексния електрически импеданс, в рамките на нискочестотната област (Фигура 41) показват, че добавянето на  $\text{Cd}^{2+}$  йони води до значително увеличаване на наклона на честотната зависимост на  $\text{Re}Z$  в диапазона 1–10 Hz. Това може да се използва за количествен анализ на ефекта от добавянето на  $\text{Cd}^{2+}$  йони – концентрацията им може да се оцени с помощта на калибриран набор от такива характеристични криви, получени като в зависимост от няколко концентрации на  $\text{Cd}^{2+}$  йони. Анализите на наклоните на кривите могат да се използват за оценка на ефекта от добавките ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Обърнете внимание, че разглежданият наклон на честотната зависимост на  $Z'$  дава ясна информация и неговата стойност не зависи от абсолютните стойности на  $\text{Re}Z$ . Физически, увеличаването на този наклон в присъствието на йони на Cd се дължи на електрическия импеданс на границата между течния електрод и мекия липиден материал на комплексната диелектрична среда от DPPE-NBD. Може да се смята, че ефектите на пространствения заряд са причина за междофазовото съпротивление.

На Фигура 41 е показано също честотно зависимата реална част ( $\text{Re}Z$ ), измерена при същите експериментални условия за идентичен DPPE-NBD ЛБ филм, легиран по същия начин с  $\text{Cd}^{2+}$  йони, но при два пъти по-ниска концентрация. Както се вижда, съответното поведение се различава незначително от това на нелегираните ЛБ филми. Това означава, че концентрацията на  $\text{Cd}^{2+}$  от 0,5  $\mu\text{g/L}$  е праг на детекция при тези условия (конфигурация на измерване, прилагана в момента за отчитане на тези йони на тежки метали).



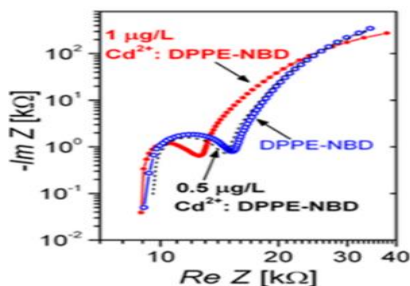
Фигура 41. Честотни спектри на реалната част на комплексния електрически импеданс, но ограничен в рамките на нискочестотната област. (а) линеен мащаб (b) логаритмичен мащаб.

Найкуист графиките ( $\text{Im}Z$  vs.  $\text{Re}Z$ ) на записаните импедансни спектри са представени на Фигура 42. Подобната на полукръг форма (свързана с високочестотната страна на импедансните спектри) и стръмната крива (свързана с нискочестотната страна на импедансните спектри) в тези графики отговарят съответно на електропроводимите свойства и поляризационния ефект на електрода. Поляризационния ефект на електрода е натрупване на заряди, преминали на дълги разстояния в интерфейсите между електрода и диелектрика [38, 39, 50-51]. Това зависи от топографията на повърхността, химията и площта на електрода, както и химичния състав на пробата (ЛБ филма), която се анализира.

Стойността на пресичането на полукръга с реалната ос може да определи величината на параметъра ( $R_{ic}$ ), който е от значение за електрическата проводимост ( $\sigma$ ) на ЛБ филма. Както се вижда от Фигура 48, наличието на  $\text{Cd}^{2+}$  йони в изследвания липиден DPPE-NBD ЛБ монослой води до повишаване на неговата проводимост, съгласно израз (1), където  $t$  и  $A$  представляват дебелината и електрически активната площ от пробата. Последната в нашия случай е равна на площта на контакта между ЛБ филма и капковидния електрод.

Увеличаването на проводимостта на липидния монослой DPPE-NBD е резултат от неговите конформационни промени, дължащи се на  $\text{Cd}^{2+}$  йони. Тези резултати показват, че тези електро-аналитични методи с микропипетна техника са достатъчно чувствителни и могат да се прилагат за електрическа детекция на съединения от химичен,

биохимичен или екологичен интерес (откриване на наличие на тежки метали-йони на Cd.)



Фигура 42. Найкуист графика на изследваните Лангмюр-Блоджет филми

#### 4.3.2. Фосфолипидни Лангмюр-Блоджетови филми и импедансна спектроскопия за детекция на пари от ацетон и метанол

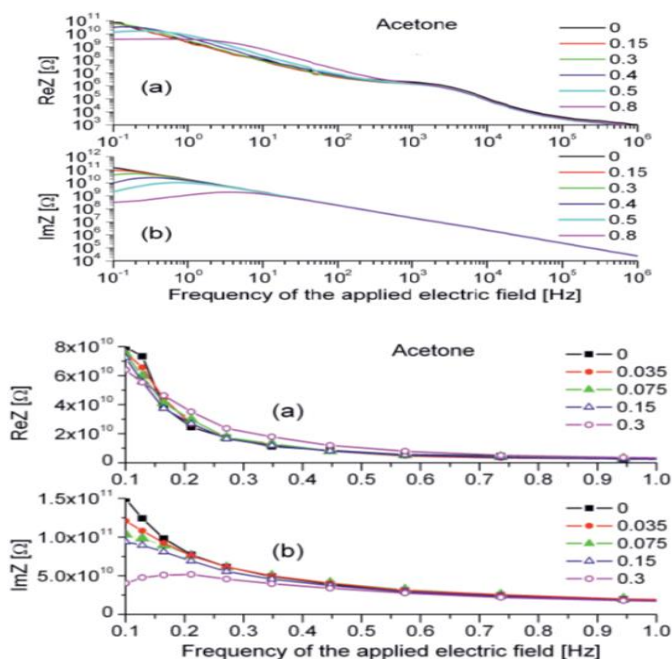
Летливите органични съединения (ЛОС) принадлежат към клас реактивни газове и пари, които в момента привличат все по-голямо внимание. Тези химикали имат високо налягане на парите и бързо се изпаряват при стайна температура.. Когато бъдат пуснати в атмосферата, те могат да предизвикат сериозна заплаха за околната среда и човешкото здраве. Метанолът се използва широко в различни индустрии (органичен синтез, фармацевтична и пластмасова индустрия) за производството на бои, лекарства, пестициди, експлозиви и др. Той е токсично съединение (при поглъщане) и може да причини наранявания на очите. Парите му са запалими, експлозивни и опасни, особено при вдишване. Измерването на ЛОС е предизвикателство, тъй като цяло те не реагират и имат ограничен афинитет към твърди повърхности. Това затруднява намирането на материали, които селективно да се свързват с тях или да ги адсорбират.

Повечето от използваните в момента високоефективни аналитични методи, напр. газовата хроматография или масовата спектроскопия са лабораторни методи за измерване и задълбочени анализи. Те са трудни за прилагане в реално време, затова подходи като химически сензори и биосензори се разглеждат като алтернатива. Фосфолипидните слоеве имат голям потенциал да бъдат използвани за чувствително физико-химично откриване и за химично/биохимично наблюдение поради тяхната висока селективност и уникални свойства [52-54]. По-специално, Лангмюр-Блоджетовите филми DPPE-NBD имат голям потенциал за химическо и биологично отчитане [55]. Както е известно отлагането на ЛБ филм е една от най-добрите техники използвани за получаване на стабилни организирани супрамолекулни архитектури (supramolecular architectures). Лангмюр-Блоджет технологията осигурява

прецизен контрол на дебелината и молекулярната ориентация, както и отлагане в произволна фаза на слоя [56, 57].

За нашето изследване, фосфолипидните ЛБ филми бяха отложени върху активната зона на резонатора на повърхностни акустични вълни (ПАВ), оформени с планарни интердигитални електроди (ИДЕ). Дебелината на отложеният фосфолипиден филм е около 3 нм.

Резултатите от електрическите измервания за пари на ацетон са показани на Фиг. 43. Както се вижда, наличието на парите на това летливо органично съединение води до значителни промени както на реалните (ReZ), така и на имагинерните (ImZ) спектри на DPPE ЛБ филм. Промените са добре изразени в нискочестотната област и са по-големи за имагинерните спектри.



Фигура. 43. Експериментални честотни зависимости на реалната (a) и имагинерната (b) части на ЕИС за пари на ацетон при различни концентрации ( $\text{g/dm}^3$ ).

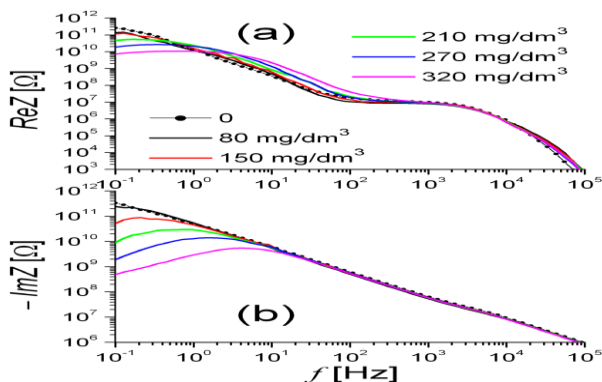
Долни графика : В линеен мащаб в нискочестотната област

Показателно е, че при много ниска честота (в нашия случай 0,1 Hz) измерената ReZ ясно показва намаляване на омичното съпротивление (т.е.

повишена електрическа проводимост) на изследвания фосфолипиден монослой в присъствието на изпарения на ацетон. Повишаване на концентрацията на изпарения ацетон води до засилване на наблюдаваните спектрални промени. Такива промени в импедансните спектри са подходящи за количествено определяне на експерименталните данни, получени при сегашното ниво на концентрация на откритите пари на ацетон.

Разумно е, че вариациите в честотно-зависимите стойности на импеданса, дължащи се на въздействието на измерените пари, съответстват на промени в диелектричните свойства на DPPE ЛБ филма. Физико-химичният механизъм на наблюдавания ефект е молекулярното взаимодействие между фосфолипидния монослой и газовите молекули на откритите ЛОС. Най-вероятно този ефект е свързан с електростатичното дипол-диполно взаимодействие, последвано от физическа адсорбция на повърхността на фосфолипидния ЛБ филм. Важен резултат от нашето изследване е наблюдаваната обратимост на въздействието на газовите молекули на изследваните съединения т.е. след отстраняване на парите на летливите органични съединения,  $ReZ$  и  $ImZ$  възстановяват началните си стойности.

Фигура 44 представя честотните спектри на реалните и имагинерни части на импеданса, измерени за изследвания DPPE ЛБ филм, изложен на пари на метанол при различни концентрации. При постепенното увеличаване на концентрацията на метаноловите пари се регистрира систематична тенденция за намалени стойности на импеданса в нискочестотната област на спектрите.



Фигура 44. Честотна зависимост на реалната а) и имагинерната б) части на комплексния електрически импеданс при различни концентрации пари на метанол

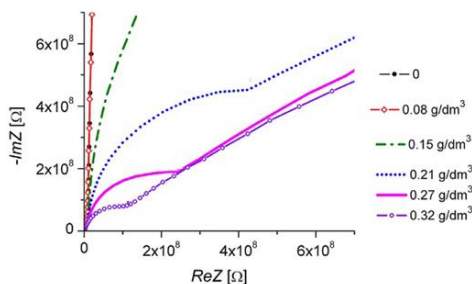
Ефектът е по ясно изразен за имажинерната част на спектрите. Добре известно е, че намаляването на стойностите на  $\text{Re}Z(f)$  и  $\text{Im}Z(f)$  към нулевата честота е свързано с намаляването съответно на омичното съпротивление и електрическият капацитет [58 - 60]. Чрез диелектрика в „capacitor-like geometry“, намаляването на стойностите на реалната ( $\text{Re}Z$ ) и имажинерната ( $\text{Im}Z$ ) части към нулевата честота се дължи на ефекта на поляризацията на електрода.

При ниски честоти този процес доминира над другите процеси на диелектрична поляризация. Електродната поляризация е всъщност натрупване на заряди, преминали на дълги разстояния, на границите между електрода и диелектричния филм. Чувствителността на измерването на приноса на тази поляризация може да се подобри с увеличаването на контактната площ при използване на интердигитални микроелектродни решетки (подобна конфигурация е използвана и при нашите измервания).

В Найкуист графиките на изследваните Лангмюр-Блоджетовите фосфолипидни филми при пари на метанол (фигура 45) се наблюдават полукръгли дъги. Те се състоят от вдлъбнат полукръг (при високи честоти), последван от стръмна линия (нискочестотна страна) за измерените импеданси. Формата на дъгата съответства на процесите на електрическа проводимост, докато стръмната линия при нискочестотните данни се дължи на доминиращия принос на дифузията на заредените частици.

Ефекта на дифузия в нискочестотната област може да се дължи на две причини: Дефекти на слоя и възникващите при по-високи полета пертурбации на границата на микроелектрода .

Наблюдаваните полукръгове посочват процес на електрическа проводимост. Проводимостта може да се дължи на адсорбцията на молекулите на метанолния газ върху повърхността на ЛБ филма. Механизмът на взаимодействие



Фигура 45. Найкуист графики при пари на метанол в различни концентрации.

между метаноловите газови молекули и фосфолипидния молекулен монослой е доста сложен, в случая сорбцията се дължи най-вероятно на електростатично взаимодействие между газовите молекули и фосфолипидния мономолекулярен слой. Трябва да се отбележи, че сорбционният ефект зависи от плътността на ЛБ филма, както и от неговата грапавост и нееднородност. Точките на пресичане на полукръговете с ReZ-оста дават стойността на електрическото съпротивление на ЛБ филмите (в нашия случай повърхностното съпротивление). Наблюдаваното намаляване на повърхностното съпротивление с увеличаване на концентрацията на метанола е от значение за увеличаване на електрическата проводимост на Лангмюр-Блоджетовите фосфолипидни филми.

Резултатите от изследването на летливи органични съединения върху Лангмюр-Блоджет филми от фосфолипида DPPE показват промяна на импедиметрично поведение на филмите (намаляване на електрическият импеданс и увеличаване на тяхната електрическа проводимост). Важно е да се отбележи, че ефекта на газовите пари е обратен т.е. при тяхното премахване се възстановяват първоначалните импеданс спектри. Получените резултати установяват, че използваните фосфолипидни ЛБ филми могат да бъдат подходящи за производство на сензори за отчитане на летливи органични съединения.

На основата на получените резултати от изследванията на нано тънките ЛБ филми могат да се определят следните изводи и заключения:

1. Добавянето на  $\text{Cd}^{2+}$  йони към DPPE-NBD ЛБ филмите води до промяна на импедансните им спектри - намалява обемното съпротивление ( $R_B$ ) и се повишава електрическата проводимост.
2. Електро-импедансния отклик е достатъчно чувствителен, за да се ползва за откриване на  $\text{Cd}^{2+}$  йони във вода при концентрации, по-ниски или съвместими с допустимите граници за питейна вода (  $1 \mu\text{g/L}$ , което е 5 пъти по-ниска от допустимата норма ) и могат да се ползват за количествено определяне на концентрацията на йоните.
3. Чрез използване на DPPE фосфолипидни монослое, тези електро-аналитични методи с микропипетна техника могат да се прилагат за електрическа детекция на съединения от химичен, биохимичен или екологичен интерес.
4. Сорбцията на газовите молекули на летливи органични съединения върху DPPE ЛБ филм е достатъчно ефективна при изследваните нива на техните концентрации, и може да се регистрира посредством импедансна спектроскопия. Тя се дължи най-вероятно на електростатично взаимодействие между молекули и фосфолипидния мономолекулярен слой.
5. ЛБ филми от фосфолипида DPPE могат да бъдат подходяща молекулна матрица за биоразпознаване в активни слоеве на възможни микро-биосензори.

## Изводи и приноси

### Изводи

- ✓ При дотиране на електролитната система PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$  с  $\text{TiO}_2$  наночастици се постига контролирано модифициране на нейната йонната проводимост. Оптимални изменения са регистрирани при дотиране до 3 тегл. %  $\text{TiO}_2$  наночастици. Повишаването на йонната проводимост при дотиране на  $\text{TiO}_2$  наночастици се дължи на увеличаването на подвижността на полимерните вериги и на количеството на дисоциираните йони в полимерната матрица на електролитната система PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$ / $\text{TiO}_2$ .
- ✓ Дотирането на наночастиците от GO оказва синергично въздействие дължащо се на интерфейси на нано-повърхностите. В сравнение с нелегирания електролит PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$ , значителното увеличаване на йонната проводимост на нанокомпозитния електролит PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$ /GO се дължи на повърхнинни взаимодействия между наночастиците GO и определени функционални групи на двата полимера PEO и PVP.
- ✓ Подобрените свойства, получени чрез дотиране с наночастици показват, че изследваните полимерни нанокомпозитни йонни електролити PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$ / $\text{TiO}_2$  и PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$ /GO са обещаващи за приложения в органичната електроника и електрохимични клетки (натриево-йонни полимерни батерии).
- ✓ Дотирането с графенови наночастици на нематичния ТК E7 при ниска концентрация ( $10^{-3}$  тегл. %) води до понижена йонната проводимост и диелектричната проникваемост на нематика, дължащо се на захващането на свободните йони. Нематичните нанокомпозити, получени от графен и нематични течни кристали могат да бъдат полезни за практически приложения, като например: за електро- оптични материали в течно кристалните дисплейни технологии.
- ✓ Диелектричната релаксация на композитите PEO/E8 и PO/E8/ $\text{NaIO}_4$  е характеризирана с комплексна импеданс и диелектрична спектроскопия в честотния диапазон 1 Hz – 1 MHz, при изменение на температурата около температурата им на встъкляване. Релаксацията на диполните образувания в тези композити е установена и сравнена. Резултатите показват, че изследваните йонно-проводящи композити са перспективни за приложения в гъвкавата органична електроника и устройства за съхранение на енергия.
- ✓ Дотирането на  $\text{Cd}^{2+}$  йони към DPPE-NBD ЛБ филмите води до промяна на импедансните им спектри - намалява обемното съпротивление ( $R_B$ ) и повишава електрическата проводимост. Електро-импедансния им отклик е достатъчно чувствителен, за да се ползва като метод за детектиране на  $\text{Cd}^{2+}$  йони във вода при концентрации, по-ниски или съвместими с допустимите стойности за питейна вода (1  $\mu\text{g/L}$ , което е 5 пъти по-ниска от допустимата норма) и могат да се ползват за количествено определяне на концентрацията на йоните.

- ✓ Чрез използване на DPPE фосфолипидни монослое, тези електро-аналитични методи с микропипетна техника могат да се прилагат за електрическа детекция на съединения от химичен, биохимичен или екологичен интерес.
- ✓ Сорбцията на газовите молекули на летливи органични съединения върху DPPE ЛБ филм е достатъчно ефективна при изследваните нива на техните концентрации и може да се регистрира посредством импедансна спектроскопия. Тя се дължи най-вероятно на електростатично взаимодействие между молекулите и фосфолипидния мономолекулярен слой.
- ✓ ЛБ филми от фосфолипида DPPE могат да бъдат подходяща молекулна матрица за биоразпознаване в активни слоеве на възможни микро-биосензори.

## Приноси

1. Разработен е метод капково-микропипетна техника. Методът се състои в нанасяне на капка течен електролит върху повърхността на фосфолипидният ЛБ филм. Такъв подход позволява необходимия повърхностен контакт и точно локализиране. Доказано е, че този електро-аналитичен метод може да се прилага за електрическа детекция на съединения от химичен, биохимичен или екологичен интерес. Импедиметричният отговор на фосфолипидните монослое към  $\text{Cd}^{2+}$  йони беше изследван чрез прилагане на капково-микропипетна техника.
2. Установено е влиянието на добавените към полимерната електролитна система PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$  наночастици  $\text{TiO}_2$  и GO върху нейните свойства. Постигнато е увеличение с повече от един порядък на йонната проводимост и подобряване на диелектричната проницаемост до 60 пъти.
3. С помощта на електричната импеданс спектроскопия е изучен механизма на взаимодействие между газови молекули и отложени ЛБ филм. Създаденият на тази база фосфолипиден микро-биосензор има предимството, че е обратим т.е. при премахване на газовете на летливите органични съединения се възстановяват първоначалните импедансни спектри.
4. Чрез използваната импедансна спектроскопия са изследвани течнокристални композити с нематичните ТК E7 и E8. На база получени резултати, при проведените експериментални изследвания, е направена оценка на параметрите йонна проводимост и диелектрична релаксация и е установено, че изследваните нанокompозити са привлекателни за приложения в електро-оптичните материали, меката органична електроника и в устройства за съхранение на енергия (натриево-йонни полимерни батерии).

***Списък на Публикации по дисертацията :***

1. H. K. Koduru, M. T. Iliev, K. K. Kondamareddy, D. Karashanova, T. Vlahov, X-Z, Zhao, N. Scaramuzza, Investigations on Poly (ethylene oxide) (PEO) – blend based solid polymer electrolytes for sodium ion batteries, Journal of Physics: Conference Series, 764, 2016, 012006 (1-8)

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/764/1/012006>

**0.211 SJR 6e3 IF**

2. T. E. Vlahov, Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, N. Scaramuzza  
Complex electrical impedance and dielectric spectroscopy of Na<sup>+</sup>-conducting PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub> solid polymer electrolyte with incorporated nano-sized Graphene Oxide, Journal of Physics: Conference Series, 1762, 2021, 012010 (1-6)

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1762/1/012010>

**0.210 SJR 6e3 IF**

3. Todor E. Vlahov, Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov, Nicola Scaramuzza Ion conductivity of nanocomposite solid polymer electrolyte PEO-PVP-NaIO<sub>4</sub> with added TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, 75 (3), 2022 (349-357)

<https://doi.org/10.7546/CRABS.2022.03.04>

**0.329 IF Q3**

4. Todor E. Vlahov, Yordan G. Marinov, Georgi B. Hadjichristov, Nicola Scaramuzza, Electrical conductivity properties of solid polymer electrolytes PEO-PVP-NaIO<sub>4</sub> filled with TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences, 75 (6), 2022 , (804-811)

<https://doi.org/10.7546/CRABS.2022.06.03>

**0.329 IF Q3**

5. Todor Vlahov, Yordan Marinov, Georgi. Hadjichristov, Alexander Petrov

Electrical impedance spectroscopy of graphene-E7 liquid-crystal nanocomposite, Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education Volume 27 Number 5, 2018 (648-657)

6. G. B. Hadjichristov , T. E. Vlachov , Y. G. Marinov  
Impedance and dielectric spectroscopy study of graphene doped liquid crystal E7, Journal of Physics: Conf. Series 1186, 2019, 012032 (1-6)  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1186/1/012032>

#### **0.227 SJR 6e3 IF**

7. Georgi B. Hadjichristov, Todor E. Vlachov, Yordan G. Marinov, Nicola Scaramuzza Ion-Conducting Flexible Thin Films of Composites from Poly(ethylene oxide) and Nematic Liquid Crystals E8—Characterization by Impedance and Dielectric Relaxation Spectroscopy, Polymers, 13 (24), 2021, 4465 (1-27)  
<https://doi.org/10.3390/polym13244465>

#### **4.967 IF Q1**

8. Todor E. Vlachov, Yordan G. Marinov, Georgi B. Hadjichristov, Nicola Scaramuzza, Electrical conductivity of composites from polymer poly(ethylene oxide) and nematic liquid crystals E8, Comptes rendus de l'Acad'emie bulgare des Sciences, 75 (8), 2022 (1115-1122)  
<https://doi.org/10.7546/CRABS.2022.08.03>

#### **0.329 IF Q3**

9. G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov, T. E. Vlachov, N. Scaramuzza  
Phospholipid Langmuir-Blodgett nano-thin monolayers: electrical response to Cadmium ions and harmful volatile organic compounds, Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly, 34, Chapter 5, 2021 (129-172)  
<https://doi.org/10.1016/bs.abl.2021.11.005>

#### **0.280 SJR Q4**

10. Todor E. Vlachov, George R. Ivanov, Yordan G. Marinov, Georgi B. Hadjichristov, Phospholipid langmuir–blodgett films and impedance spectroscopy

for detection of acetone and methanol vapours, Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, 74 (6), 2021 (828-834)

[https://www.proceedings.bas.bg/DOI/doi2021\\_6\\_04.html](https://www.proceedings.bas.bg/DOI/doi2021_6_04.html)

### **0.378 IF Q3**

11. T. E. Vlahov, G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov

Impedimetric response of phospholipid Langmuir-Blodgett films to methanol vapors, Bulgarian Chemical Communications, 54 (B2), 2022 (88-93)

[http://www.bcc.bas.bg/bcc\\_volumes/Volume\\_54\\_Special\\_B2\\_2022/bcc-54-b2-88-93-vlahov-0514.pdf](http://www.bcc.bas.bg/bcc_volumes/Volume_54_Special_B2_2022/bcc-54-b2-88-93-vlahov-0514.pdf)

### **0.398 IF Q4**

#### ***Участия на конференции:***

1. T. Vlahov, Y. Marinov, G. Hadjichristov, G. Ivanov

Electrical impedance spectroscopy-based detection and quantification of methanol vapors by use of phospholipid Langmuir-Blodgett film (**Постер E.P1.**)

**XXX International scientific conference “ELECTRONICS ET 2021” Sozopol, Bulgaria 15.09.2021 - 17.09.2021**

2. Todor E. Vlahov, Georgi B. Hadjichristov, George R. Ivanov, Yordan G. Marinov, Impedimetric response of phospholipid Langmuir-Blodgett films to methanol vapors (**Постер P-P-7**)

**Девета международна конференция Югозападен университет “Неофит Рилски“, Природо-математически Факултет Благоевград, България 15.09.2021 - 19.09.2021**

3. Todor E. Vlahov, Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov

Electrical impedance spectroscopy of sodium-ion-conducting nanocomposite solid polymer electrolytes PEO/PVP/NaIO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (Доклад)

**XXIV-ти Зимен семинар на младите учен и докторанти от БАН "Интердисциплинарна физика", Webinar София, България 07.12.2021 - 09.12.2021**

4. Т. Влахов, Й. Маринов, Г. Хаджихристов

Електрическо характеризиране на реакцията на нано-тънък ленгмюир-блodgeт фосфолипиден монослой спрямо кадмиеви(II) йони (**Постер VIII-16**), **XIX НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ, ДОКТОРАНТИ И СТУДЕНТИ, ХТМУ 2022, София, България, 17.06.2022**

5. Т. Влахов, Г. Хаджихристов, Й. Маринов.

Комплексна електрическа импедансна спектроскопия на тънки филми от  $\text{TiO}_2$ -наноотирани PEO/PVP/ $\text{NaIO}_4$  полимер-йонни електролити (**Постер VIII-17**)

**XIX НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ, ДОКТОРАНТИ И СТУДЕНТИ, ХТМУ 2022, София, България 17.06.2022**

6. Todor E. Vlahov, Yordan G. Marinov, Georgi B. Hadjichristov.

Langmuir-blodgett phospholipid molecular monolayers: response to cadmium ions, as studied by complex electrical impedance spectroscopy (Доклад)

**XV-ти Пролетен семинар на докторантите и младите учени “Интердисциплинарна химия” –Webinar София,България 22.06.2022 - 24.06.2022**

7. Todor E. Vlahov, Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov.

Sodium-ion conducting PEO-PVP polymer blend electrolytes doped with titania nanoparticles, studied by complex electrical impedance and dielectric spectroscopy (Доклад)

**XV-ти Пролетен семинар на докторантите и младите учени “Интердисциплинарна химия” –Webinar София, България 22.06.2022 - 24.06.2022**

8. Todor E. Vlahov, G. B. Hadjichristov, Y. G. Marinov.

Dielectric spectroscopy study of  $\text{Na}^+$ -ion conducting PEO/E8/ $\text{NaIO}_4$  salt-complexed polymer/liquid crystals composite (**Постер 1-P5**)

**11-а Национална конференция по химия София, България 23.06.2022 - 25.06.2022**

9. Yordan G. Marinov, Todor E. Vlahov, Georgi B. Hadjichristov

Volatile organic compound vapor sensing with nano-thin Langmuir-Blodgett phospholipide monolayer (**Постер 1.4.**)

**22nd International school on condensed matter physics “State of the art in functional materials & technologies“, 29.08.2022 - 02.09.2022 Варна, България**

10. Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov, Todor E. Vlahov

Thin films of nanocomposites from glassy-state tris(keto-hydrozone) discotic liquid crystals and single-walled carbon nanotubes, for optoelectronics (**Постер 1.11.**)

**22nd International school on condensed matter physics „State of the art in functional materials & technologies“, 29.08.2022 - 02.09.2022 Варна, България**

11. George R. Ivanov, Todor Vlahov, Evgenia Bogdanova, Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov

Gas sensing of volatile organic compounds by Arachidic Acid Langmuir-Blodgett sensing layers and electrical impedance spectroscopy (**Постер 1.12.**)

**22nd International school on condensed matter physics „State of the art in functional materials & technologies“ 29.08.2022 - 02.09.2022 Варна, България**

12. Todor E. Vlachov, Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov

Dielectric spectroscopy study of composite PEO/E8 (polymer/ liquid crystals) soft-matter thin films for flexible electronics (**Постер 1.21.**)

**22nd International school on condensed matter physics „State of the art in functional materials & technologies“ 29.08.2022 - 02.09.2022 Варна, България**

13. Тодор Влахов, Йордан Маринов, Георги Хаджихристов

Смесени PEO/PVP полимери-комплекси с NaIO<sub>4</sub> сол, дотирани с наночастици от Графенов Окис (**Доклад № 22**)

**3 Национална студентска конференция по фармацевтични и химични науки 05.10.2022 - 06.10.2022 София, България**

14. Т. Е. Влахов, Г. Б. Хаджихристов, Й. Г. Маринов

PEO-PVP-NaIO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> йонно-проводящи нанокомпозитни твърди полимерни електролити (Постер)

**IX-тата ePoster научна сесия за студенти, докторанти и млади учени 11.11.2022 София, България**

15. Тодор Е. Влахов, Йордан Г. Маринов

Нанотънки фосфолипидни молекулни монослоеви: отклик спрямо кадмиеви йони, изследван чрез снемане на електрохимични импедансни спектри (Доклад)

**XIX Национална младежка научно-практическа конференция 17.11.2022 - 18.11.2022 София, България**

16. Тодор Е. Влахов, Георги Б. Хаджихристов

Електрохимична импедансна спектроскопия за изследване на Na<sup>+</sup> -йонно проводящи PEO/PVP твърди полимерни електролити, дотирани с наночастици от TiO<sub>2</sub> (Доклад)

**XIX Национална младежка научно-практическа конференция 17.11.2022 - 18.11.2022 София, България**

17. Todor E. Vlachov, Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov

TiO<sub>2</sub>-nanofilled NaIO<sub>4</sub>-salt-complexed PEO/PVP polymer blend electrolytes (Доклад)

**XXV-ти Зимен семинар на младите учен и докторанти от БАН "Интердисциплинарна физика" 06.12.2022 - 07.12.2022 Sofia, Bulgaria**

18. Todor E. Vlachov, Yordan G. Marinov, Georgi B. Hadjichristov.

Sensing of cadmium ions by Langmuir – Blodgett phospholipid molecular monolayer and complex electrical impedance spectroscopy (Доклад)

**XXV-ти Зимен семинар на младите учен и докторанти от БАН  
"Интердисциплинарна физика" 06.12.2022 - 07.12.2022 Sofia, Bulgaria**

19. Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov, Todor E. Vlachov.  
Nematic liquid crystals/polymer composites as ion conductors (**Постер №12**)  
**International NCMCT Workshop on advanced materials & technologies**  
**28.02.2023 - 01.03.2023 Veliko Tarnovo, Bulgaria**

20. Тодор Е. Влахов, Йордан Г. Маринов, Георги Б. Хаджихристов.  
Твърди полимерни йонни електролити с наночастици от графенов окис (**Постер 1, Висше образование**)  
**51-ва Национална конференция по въпросите на обучението по физика**  
**10.04.2023 - 13.04.2023 София, България**

21. Todor E. Vlachov, Yordan G. Marinov, Georgi B. Hadjichristov.  
Mg<sup>2+</sup>-ion-conducting PEO/5CB/MgCl<sub>2</sub> salt-complexed polymer/liquid-crystal composites (Доклад)  
**XVI Пролетен семинар "Интердисциплинарна химия"**  
**24.04.2023 - 25.04.2023 София, България**

22. Boyko Katranchev, Minko Petrov, Haritun Naradikian, Todor Vlachov, Marco Castriota.  
Dimeric liquid crystal nanocomposites functionalized by graphene oxide and amide graphene oxide (Постер)  
**16th European conference on liquid crystals 10.07.2023 - 14.07.2023 Rende, Italy**

23. Todor Vlachov  
To what extent the EU is an effective security actor in dealing with the hybrid threats in and around Europe? (Есе)  
**Международна лятна школа "Европейският съюз и хибридните заплахи в по-широкото съседство", 04.9-15.9. 2023г Истанбул, Турция**

24. Todor E. Vlachov, Yordan G. Marinov, Georgi B. Hadjichristov  
Ion conductivity of PEO/5CB/MgSO<sub>4</sub> salt-complexed polymer/liquid crystal flexible composite electrolyte (Доклад)  
**XXVI Зимен Семинар "ИНТЕРДИСЦИПЛИНАРНА ФИЗИКА" на младите учени и докторанти 09-10 декември 2023 г. Копревчица, България**

*Забелязани цитати на публикуваните работи по дисертационния труд:*

**Общо 55 броя**

## Литературни източници, използвани в автореферата

- [1] Петров, А. Г., Физика на живата материя. Течнокристален подход (АИ „Проф. Марин Дринов”) (2014).
- [2] Collings, P. J., Goodby, J. W., Introduction to Liquid Crystals (Boca Raton, FL: CRC Press) (2019).
- [3] De Gennes, P. G., Prost, J., The Physics of Liquid Crystals (Oxford: Clarendon) (1993).
- [4] Blinov, L. M., Structure and Properties of Liquid Crystals (New York, NY: Springer) (2010).
- [5] [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)
- [6] Bouriche, A., Alachaher-Bedjaoui, L., Barrera, A., Staelens, J-N., Maschke, U., Thermal Degradation Studies of Poly(2-ethyl hexyl acrylate) in the Presence of Nematic Liquid Crystals, *Polymers*, 15(19), 3934 (2023).
- [7] Jafari, A., Ghanadzadeha, A., Tajalli, H., Yeganeha, M., Moghadam, M., Electronic absorption spectra of cresyl violet acetate in anisotropic and isotropic solvents, *Spectrochimica Acta Part A* 66 (2007).
- [8] Koduru, H. K., Marinov, Y. G., Hadjichristov, G. B., Scaramuzza, N., Characterization of polymer/liquid crystal composite based electrolyte membranes for sodium ion battery applications, *Solid State Ionics* 335, 86–96 (2019).
- [9] <https://en.wikipedia.org/wiki/Dipalmitoylphosphatidylethanolamine>
- [10] da Silva, G. M. G., Faia, P. M., Mendes, S. R., Araújo, E. S., A Review of Impedance Spectroscopy Technique: Applications, Modelling, and Case Study of Relative Humidity Sensors Development, *Appl. Sci.*, 14, 5754 (2024).
- [11] Lazanas, A. Ch., Prodromidis, M. I., Electrochemical Impedance Spectroscopy-A Tutorial, *ACS Meas. Sci. Au*, 3, 162–193 (2023).
- [12] Докторантски Курс : Електрохимична импедансна спектроскопия-теоретични основи и някои приложения, Лектор: проф. Дария Владикова (2022).

- [13] EC-Lab software Techniques and Applications manual , Bio Logic science instruments (2014).
- [14] Agrawal, R. C., Hashmi, S. A., Pandey, G. P., Electrochemical cell performance studies on all-solid-state battery using nano-composite polymer electrolyte membrane, *Ionics* 13, 295–298 (2007).
- [15] Kremer, F., Schönhals, A., *Broadband Dielectric Spectroscopy* Berlin: Springer (2003).
- [16] Garbovskiy, Y., Glushchenko, I., Nano-Objects and Ions in Liquid Crystals: Ion Trapping Effect and Related Phenomena, *Crystals* 5 501–533 (2015).
- [17] Urbanski, M., On the impact of nanoparticle doping on the electro-optic response of nematic hosts, *Liq. Cryst. Today* 24 102–115 (2015).
- [18] Hegmann, T., Qi, H., Marx, V. M., Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 17 483–508 (2007).
- [19] Lagerwall, J. P. F., Scalia, G., „Liquid Crystals with Nano and Microparticles“, *Nanoparticles in Liquid Crystals*, (World Scientific Publishing Co., Singapore) chapters 13–22 pp. 461–771 (2017).
- [20] Geim, A. K., Novoselov, K. S., The rise of graphene, *Nature Materials* 6 183–191 (2007).
- [21] Issi, J.-P., Araujo, P. T., Dresselhaus, M. S., Electron and phonon transport in graphene in and out of the bulk (pp. 65 – 112). In: Aoki, H. & Dresselhaus, M.S. (Eds.). *Physics of graphene*. Heidelberg: Springer (2014).
- [22] De Vleeschouwer, H., Verweire, B., D’Have, K., Zhang, H., Electrical and optical measurements of the image sticking effect in nematic LCD’S , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 331, 567 (1999).
- [23] Sasaki, N., A new measurement method for ion density in TFT-LCDs. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst. Sci. & Tech.*, 367, 671 – 679. (2001).
- [24] Baik, I.-S., Jeon, S. Y., Lee, S. H., Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell, *Appl. Phys. Lett.*, 87, art. no. 263110. (2005).

- [25] Rahman, M., Lee, W., Scientific duo of carbon nanotubes and nematic liquid crystals, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, art. no. 063001 (2009).
- [26] Garbovskiy, Y., Glushchenko, I., Nano-Objects and Ions in Liquid Crystals: Ion Trapping Effect and Related Phenomena, *Crystals* 5 501–533 (2015).
- [27] Said S. M., Sahamir, S. R., Sabri, M. F. M. , Kamarudin M. A., Hayashi K., Polymer electrolyte liquid crystal mixtures as phase-dependent thermoelectric materials, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 642(1), 9–17 (2017).
- [28] Kamarudin M. A., Khan A. A., Said, S. M. , Qasim M. M., Wilkinson T. D., Composite liquid crystal-polymer electrolytes in dye-sensitised solar cells: effects of mesophase alkyl chain length, *Liq. Cryst.*, 45(1), 112–121 (2018).
- [29] Kim T. H., Kim M., Manda R., Lim Y. J., Cho K. J., Flexible liquid crystal displays using liquid crystal-polymer composite film and colorless polyimide substrate, *Curr. Opt. Photonics*, 3(1), 66–71 (2019).
- [30] Lin J. D., Zhang Y. S., Lee J. Y., Mo T. S., Yeh H. C., Electrically tunable liquid-crystal-polymer composite laser with symmetric sandwich structure, *Macromolecules* 53(2), 913–921 (2020).
- [31] Pozhidaev E. P., Kaznacheev A. V., Torgova S. I., Kesaev V. V., Barbashov V. A., Polymer dispersed liquid crystals with electrically controlled light scattering in the visible and near-infrared ranges, *Opt. Mater. Express*, 10(12), 3030–3040 (2020).
- [32] Hadjichristov G. B., Marinov Y. G., Ivanov T. E., Koduru H. K., Scaramuzza N., “PEO/E8 Polymer-Liquid Crystal Flexible Complex Blend Electrolyte System for Na Ions”, *Liquid and Single Crystals: Properties, Manufacturing and Uses*, ( Nova Science Publ.: New York, NY, USA) ed Goosen, J., pp. 1–64 (2020).
- [33] Ailincal, D., Pamfil, D., Marin, L., Multiple bio-responsive polymer dispersed liquid crystal composites for sensing applications, *J. Mol. Liq.*, 272, 572–582 (2018).
- [34] Jain, A. K., Deshmukh, R. R., An overview of polymer-dispersed liquid crystals composite films and their applications. In: *Liquid Crystals and Display Technology* (eds M. S. Ghamsari, I. Carlescu), London, IntechOpen, 11–78 (2020).

- [35] Ailincăi, D., Pamfil, D., Marin, L., Multiple bio-responsive polymer dispersed liquid crystal composites for sensing applications, *J. Mol. Liq.*, 272, 572–582 (2018).
- [36] Jain, A. K., Deshmukh, R. R., An overview of polymer-dispersed liquid crystals composite films and their applications. In: *Liquid Crystals and Display Technology* (eds M. S. Ghamsari, I. Carlescu), London, IntechOpen, 11–78 (2020).
- [37] ANNEX 4, “Analytical methods and achievability”, *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*, (World Health Organization, WHO Press, Geneva), pp. 476–484 (2017).
- [38] “Guidelines for drinking-water quality, Fourth Edition Incorporating the first addendum”, *Chemical Fact Sheets Cadmium WHO Library Cataloguing in Publication Data*, (World Health Organization, WHO Press, Geneva), Chapter 12, pp. 327–328 (2017).
- [39] Klaassens, E., Kros, H., Romkens, P., Vries, W. de, Hulsmann, A., Schellekens, J., Evaluation of the EU drinking water directive, *Ecorys* (2015).
- [40] Waalkes, M. P., Rehm, S., Cadmium and prostate cancer, *J. Toxicol. Environ. Health* 43, 251–269 (1994).
- [41] Saini S., Dhanial G., “Cadmium as an environmental pollutant: ecotoxicological effects, health hazards, and bioremediation approaches for its detoxification from contaminated sites”, *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety, Volume II: Biological Agents and Methods for Industrial Waste Management*, eds. R. Bharagava, G. Saxena (Springer Nature Singapore Pte Ltd, Singapore), pp. 357–387 (2020).
- [42] “Cadmium and health: a toxicological and epidemiological appraisal”, *Exposure, Dose and Metabolism*, Vol. 1, eds. L. T. Friberg, C. G. Elinder, T. Kjellstrom, G. F. Nordberg (CRC Press, Boca Raton, FL), (1985). and *Effects and Response*, Vol. 2, eds. L. T. Friberg, C. G. Elinder, T. Kjellstrom, G. F. Nordberg (CRC Press, Boca Raton, FL) (1986).

- [43] Jarup, L., Berglund, M., Elinder, C.G., Nordberg, G., Vanter, M., Health effects of cadmium exposure—a review of the literature and a risk estimate, *Scand. J. Work Environ. Health*, 24, 1–51 (1998).
- [44] “Cadmium in Drinking-Water”, Guidelines for Drinking-Water Quality, (WHO Press, World Health Organization, Geneva, Switzerland) (2011).
- [45] Khosraviani, M., Pavlov, A. R., Flowers, G. C., Blake, D. A., Detection of heavy metals by immunoassay: optimization and validation of a rapid, portable assay for ionic Cadmium, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 137–142 (1998).
- [46] Pujol, L., Evrard, D., Groenen-Serrano, K., Freyssinier, M., Ruffien-Cizsak, A., Gros, P., Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups contribution, *Front. Chem.*, 2, 1–24 (2014).
- [47] Shtenberg, G., Massad-Ivanir, N., Segal, E., Detection of trace heavy metal ions in water by nanostructured porous Si biosensors, *Analyst*, 140, 4507–4514 (2015).
- [48] Vikesland, P. J., Nanosensors for water quality monitoring, *Nat. Nanotechnol.* 13, 651–660 (2018).
- [49] Xiang, H., Cai, Q., Li, Y., Zhang, Z., Cao, L., Li, K., Yang, H., Sensors applied for the detection of pesticides and heavy metals in freshwaters, *J. Sens.* 2020, 8503491, 1–22 (2020).
- [50] Davey, C. L., Kell, D. B., The influence of electrode polarisation on dielectric spectra, with special reference to capacitive biomass measurements: I. Quantifying the effects on electrode polarisation of factors likely to occur during fermentations, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 46 91–103 (1998).
- [51] Raicu, V., Feldman, Y., Dielectric Relaxation in Biological Systems: Physical Principles, Methods, and Applications, (Oxford University Press, Oxford) (2015).
- [52] Pichot, R., Watson, R. L., Norton, I. T., Phospholipids at the interface: current trends and challenges, *Int. J. Mol. Sci.* 14(6), 11767–11794 (2013).
- [53] Angione, M. D., Magliulo, M., Cotrone, S., Mallardi, A., Altamura, D., Volatile general anesthetic sensing with organic field-effect transistors integrating phospholipid membranes, *Biosens. Bioelectron.* 40(1), 303–307 (2013).

- [54] Wan, X. J., Mu, W., Han, X. J., Preparation methods for phospholipid vesicle arrays and their applications in biological analysis, *Chinese J. Anal. Chem.* 47(8), 1134–1144 (2019).
- [55] Ivanov, G. R., Georgiev, G., Lalchev, Z., Fluorescently Labeled Phospholipids - New Class of Materials for Chemical Sensors for Environmental Monitoring Relevant Perspectives in Global Environmental Change", ed J I Agboola (London: InTech Int.) chapter 6 pp 89 – 112 (2011).
- [56] Roberts, G. G., *Langmuir-Blodgett films*, Plenum Press, New York (1990).
- [57] Petty, M. C., *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- [58] MacDonald, J. R., in: *Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems*, J. R. Macdonald (ed.), John Wiley and Sons Inc., New York, p. 13. (1987).
- [59] Barsoukov, E., MacDonald, J. R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley, Hoboken (2005).
- [60] Lvovich, V. F., *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2012).