

УДК 544.032.5

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ШАРІВ ПОЛОРТОАНІЗИДИНУ НА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПОВЕРХНЯХ

А. Михалець*, Ю. Горбенко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: myhalets.anna@ukr.net*

Визначено закономірності електросинтезу полі-*орто*-анізидину (ПоА) на поверхні напівпровідникового SnO₂ електрода в умовах циклічної розгортки потенціалу. Вивчено вплив електричного поля та легування калій гексаціанофератом на оптичні властивості і морфологію плівок ПоА. Виявлено, що під дією струму (або потенціалу) можна контролювати як оптичне поглинання, так і забарвлення ПоА, що свідчить про здатність цих плівок до електрохромних переходів.

Ключові слова: полі-*орто*-анізидин, електрохімічний синтез, оптичне поглинання, легування, калій гексаціаноферат.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.354>

1. Вступ

Розроблення методів синтезу і тюнінг властивостей спряжених електропровідних полімерів набуває особливої актуальності у зв'язку з новими напрямками розвитку науки і техніки, а саме сенсорики, органічної електроніки, нанохімії, матеріалознавства [1–3]. Більшість досліджень у сучасній науково-технічній літературі відведено таким відомим спряженим полімерам, як поліанілін, поліпірол, політіюфен [4–8]. Водночас модифікація структури цих полімерів завдяки введенню різноманітних функціональних груп або замісників ароматичного ядра спричиняє появу багатьох нових фізико-хімічних властивостей. Одним з найцікавіших представників класу спряжених поліаміноаренів є полі-*орто*-анізидин, який має досить високу електропровідність, виявляє цікаві й стабільні електрохімічні та електрохромні характеристики, що робить його привабливим для використання в органічних дисплеях і сенсорах [9–13]. Завдяки наявності електронодонорного метоксильного замісника (–OCH₃) бензольного кільця в *орто*-положенні щодо аміногрупи цей полімер, на відміну від поліаніліну, помітно розчиняється в кислотах та органічних розчинниках – хлороформі, ацетонітрилі, ДМФА тощо, що дає змогу отримувати ультратонкі плівки ПоА на різних поверхнях. Проте отримано мало даних про закономірності синтезу і властивості полі-*орто*-анізидину на поверхнях напівпровідникового типу та можливості використання цього полімеру як дисплейного матеріалу у невидимих оптичних пристроях.

Мета нашої праці – визначення закономірностей електрохімічного синтезу тонких плівок полі-*орто*-анізидину на поверхні станум (IV) оксиду та вивчення впливу електричного поля та легування калій гексаціанофератом на їхні оптичні властивості.

2. Матеріали та методика експерименту

Для отримання тонких плівок поліортоанізидину використовували мономер *o*-метоксіанілін (анізидин, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$), який двічі переганяли у вакуумі, $M_r = 123,14$ г/моль, $\rho^{20} = 1,092$ г/см³, $n_D^{20} = 1,5754$, $T_{\text{кип}} = 225$ °С, $T_{\text{пл}} = 5,2$ °С. Для досліджень застосовували 0,5 М водний розчин сульфатної кислоти, який готували з реактиву марки „ч.”, $\rho^{20} = 1,8350$ г/см³, та калій (III) гексаціаноферат (червона кров'яна сіль, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), $M_r = 329,24$ г/моль, $\rho^{20} = 1,85$ г/см³ марки „ч.” (“Сфера Сім”).

Полі-*орто*-анізидин у тонкому шарі на поверхні оптично прозорих SnO_2 електродів одержували методом електросинтезу, за якого полімерна плівка формується в процесі полімеризації безпосередньо на поверхні електрода. Зразки отримували у стандартній трисекційній електрохімічній комірці ЯСЕ-2. Як робочі електроди використовували скляні пластинки розміром $1 \times 2,5$ см², вкриті з одного боку провідним шаром SnO_2 (поверхнева провідність 20–40 Ом/см²), допоміжний електрод (протиелектрод) – платинову пластинку, електрод порівняння – Ag/AgCl . Як джерело живлення – потенціостат ПШ-50 в парі з цифровим контролером МТechCON-PI-50-2. Полімеризацію проводили в 0,1 М розчині мономера в 0,5 М H_2SO_4 в умовах циклічної розгортки потенціалу від $-0,2$ В до $+1,5$ В за швидкості розгортки $\nu = 20$ мВ/с впродовж 20 циклів. Товщина отриманих плівок, виміряна мікроінтерферометром МІІІ-4, становила 315 ± 14 нм. Легування ПоА виконували в розчині 0,005 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ у 0,1 М KCl в умовах циклічної розгортки потенціалу від 0 до $+1,2$ В впродовж 5 циклів. Після легування електрод з плівкою вилучали з розчину, промивали дистильованою водою і сушили на повітрі.

Оптичні спектри поглинання знімали на спектрофотометрі КФК-3, діапазон довжин хвиль – 310–990 нм. Для дослідження структури отриманих плівок використовували метод оптичної мікроскопії (мікроскоп MICROmed XS-2610) з цифровою фотокамерою „Nikon-2500”, збільшення 150 разів.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Електрохімічні методи синтезу спряжених полімерів дають можливість отримувати функціональні полімерні шари на поверхні як металічних, вуглецевих, так і напівпровідникових електродів. Для використання в електрооптичних і сенсорних пристроях важливо отримувати такі шари на оптично прозорих носіях, зокрема на склі, вкритому струмопровідним шаром SnO_2 або індій-станум оксиду (ІТО). Закономірності електрохімічної полімеризації на таких електродах мають свої особливості порівняно з металічними внаслідок особливості будови подвійного електричного шару на межі електроліт–напівпровідник [14, 15].

За електрохімічного синтезу ПоА на платиновому електроді вигляд циклічних вольтамперограм свідчить про те, що електроокиснення мономера починається за потенціалів $E > 0,65$ В, а подальше сканування потенціалу приводить до утворення електроактивного шару, для якого характерні піки окиснення–відновлення в області $E = -0,1 \dots +0,6$ В (рис. 1, а).

Циклічні вольтамперограми, отримані в процесі електросинтезу ПоА на SnO₂ електроді, наведено на рис. 1, б. Як бачимо з рисунка, перший цикл розгортки потенціалу в діапазоні від -0,2 до +1,5 В характеризується наявністю струму окиснення *o*-анідину за $E > 0,7$ В, який зростає за збільшення анодних значень потенціалу (рис. 1, б, крива 2). У зворотному циклі розгортки помітно формування катодних піків у ділянці від +0,1 до +0,2 В. Другий і наступні цикли відповідають електрохімічним реакціям окиснення-відновлення сформованого полімерного шару за $E = +0,1 \dots +0,8$ В та окиснення мономера за $E = +0,7 \dots +1,4$ В (рис. 1, б, криві 2-5). Причому потенціал окиснення мономера зсувається в катодну область завдяки полегшенню процесу окиснення на електроді, вкритому шаром електропровідного полімеру [4].

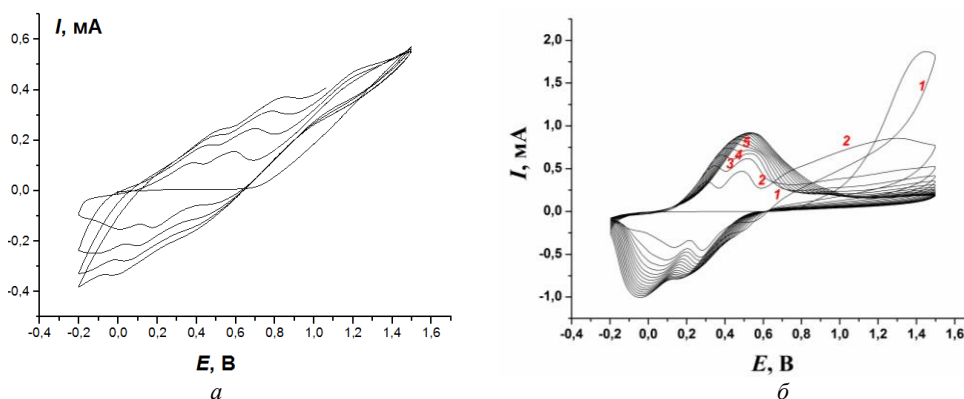
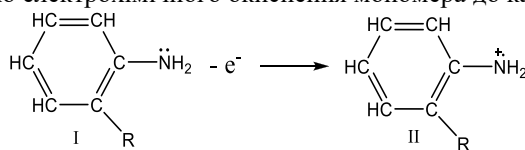
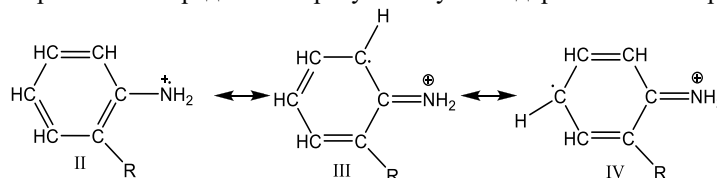


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми, отримані в процесі електрополімеризації 0,1 М розчину *o*-анідину на поверхні а) Pt дротини та б) SnO₂ електрода
Fig. 1. Cyclic voltammograms obtained during electropolymerization of 0,1 M *o*-anisidine solution on the surface of a) Pt wire and b) SnO₂ electrode

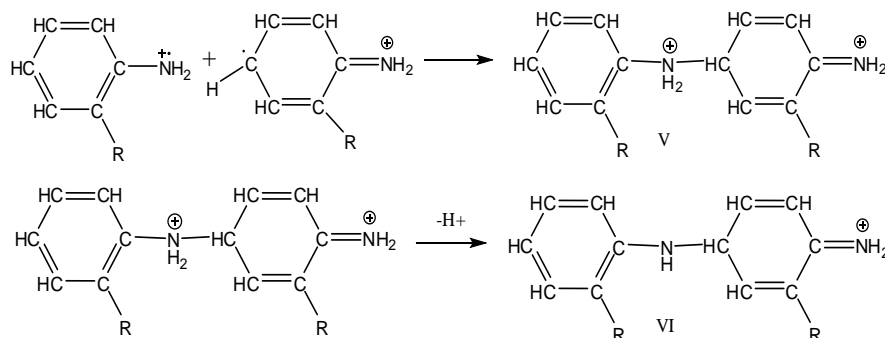
Для процесів електрохімічного синтезу *o*-анідину на напівпровідниковому електроді можна застосувати класичну схему окисної полімеризації [4]. Процес ініціюється реакцією електрохімічного окиснення мономера до катіон-радикала:



Концентрація утворених катіон-радикалів пропорційна кількості заряду. Згідно з існуючими теоріями катіон-радикали перебувають у вигляді резонансних структур II-IV:



Найбільш стабільною є структура IV, особливо за наявності електронно-донорного замісника (R). Наступні послідовні реакції – це утворення димера (тримера, тетраметра), їх депротонування і подальший ріст полімерного ланцюга:



Оскільки катіон-радикал існує переважно у вигляді структури IV, то полімеризація відбувається здебільшого в *para*-положеннях, і приєднання (окисне сполучення) вихідного та ізомеризованого катіон-радикалів відбувається за принципом “голова–хвіст”.

Відмінність в електрохімічній поведінці анізидину на електродах різної природи пов’язана з особливостями будови подвійного електричного шару, яка для металів і напівпровідників суттєво відрізняється наявністю області просторового заряду. Внаслідок цього на напівпровідниковому електроді опір стадії перенесення електрона дещо вищий порівняно з металічними поверхнями, що і спричиняє збільшення потенціалу окиснення мономера.

Для плівок поліаміноаренів характерне оптичне поглинання у видимій частині спектра [9, 11] з трьома вираженими смугами поглинання. Перша смуга, $\lambda = 350\text{--}400$ нм, викликана електронними $\pi\text{--}\pi^*$ переходами у спряженій системі; друга, $\lambda = 580\text{--}640$ нм, – характерна для $n\text{--}\pi^*$ переходу в іміно-хіноїдних структурах поліаміноаренів; третя, довгохвильова смуга, $\lambda = 800\text{--}850$ нм, – викликана поглинанням делокалізованих носіїв заряду [12].

У дослідженні спектрів отриманих плівок ПоА визначено наявність смуги в області 400–440 нм, яка відповідає $\pi\text{--}\pi^*$ переходу, та широкої інтенсивної смуги поглинання в ділянці 560–820 нм, яка, ймовірно, є суперпозицією другої і третьої смуг (рис. 2). Протяжність смуг до ближнього ІЧ діапазону свідчить про високопровідний стан синтезованої плівки ПоА і наявність вільних носіїв заряду поляронного та біполяронного типу [2].

Для з’ясування впливу електричного поля на спектри поглинання плівки ПоА витримували за потенціалів +0,2 В, +0,4 В, +0,6 В та +0,8 В у розчині електроліту (0,5 М H_2SO_4) впродовж 10 хв. Найбільш суттєві зсуви максимумів поглинання смуги при $\lambda = 850$ нм простежуються за значень потенціалів поляризації +0,2 та +0,8 В (рис. 2, криві 3 та 4). З’ясовано, що за значень потенціалів поляризації $E = +0,4$ та +0,6 В положення максимуму поглинання майже не змінюється.

Оптичні властивості плівок ПоА (забарвлення та вигляд спектрів поглинання) змінюються внаслідок окисно-відновних процесів, які відбуваються під дією зовнішньої поляризації. Ураховуючи, що значення рівноважного потенціалу для плівок ПоА на поверхні окисно-станатного електрода становить $E = +0,53 \pm 0,01$ В, можна припустити, що за потенціалу поляризації $E = +0,2$ В відбувається часткове відновлення полімерного ланцюга, про що свідчить гіпсохромний зсув максимуму поглинання та зростання оптичної густини (D) внаслідок зміни окисно-відновного стану ПоА.

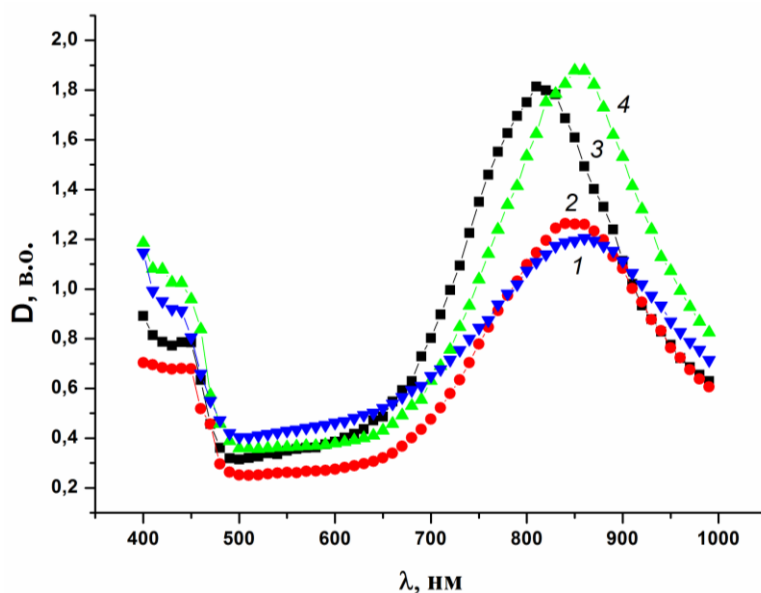


Рис 2. Спектри оптичного поглинання плівок ПоА після витримки за потенціалів: +0,4 (1); +0,6 (2); +0,2 (3) та +0,8 (4) В

Fig. 2. Spectra of optical absorption of PoA films after exposure at potentials: +0,4 (1); +0,6 (2); +0,2 (3) та +0,8 (4) V

За потенціалу поляризації +0,8 В (рис. 2, крива 4) відбувається окиснення поліаміноаренових ланцюгів ПоА, про що свідчить зсув максимуму поглинання у ближню ІЧ область, що супроводжується суттєвими змінами оптичної густини і, відповідно, кольору плівки.

Плівки ПоА, отримані внаслідок електрохімічної полімеризації на напівпровідниковій поверхні, характеризуються рівномірністю, мають темно-жовте забарвлення (рис. 3). За збільшення товщини плівки інтенсивність кольорових змін зростає.



a



b

Рис. 3. Світлини поверхні плівок ПоА, отриманих електрохімічною полімеризацією *o*-анізидину на SnO₂ електроді після витримки за потенціалів +0,2 (а) та +0,8 (б) В. Збільшення $\times 150$
Fig. 3. Surface images of PoA films obtained by electrochemical polymerization of *o*-anisidine on the SnO₂ electrode after exposure at potentials +0,2 (a) та +0,8 (b) V. Magnification $\times 150$

Отже, дією електричного поля можна контролювати як оптичне поглинання (рис. 2), так і забарвлення плівок ПоА (рис. 3), що свідчить про здатність цих плівок до електрохромних переходів. Проте гама спостережуваних кольорових змін (жовто-зелений) досить обмежена. Ураховуючи різноманітність окисно-відновних форм полі-*орто*-анідину, варто сподіватись, що методи хімічного легування можуть сприяти більшій різноманітності кольорових змін у таких функціональних плівках.

З'ясовано, що легування ПоА комплексною сполукою $K_3Fe(CN)_6$ суттєво впливає на оптичні характеристики тонких плівок (рис. 4, *a*). Під дією зовнішнього потенціалу відбувається не тільки зміна кольору плівки, а й вигляду спектрів оптичного поглинання (рис. 4, *b*).

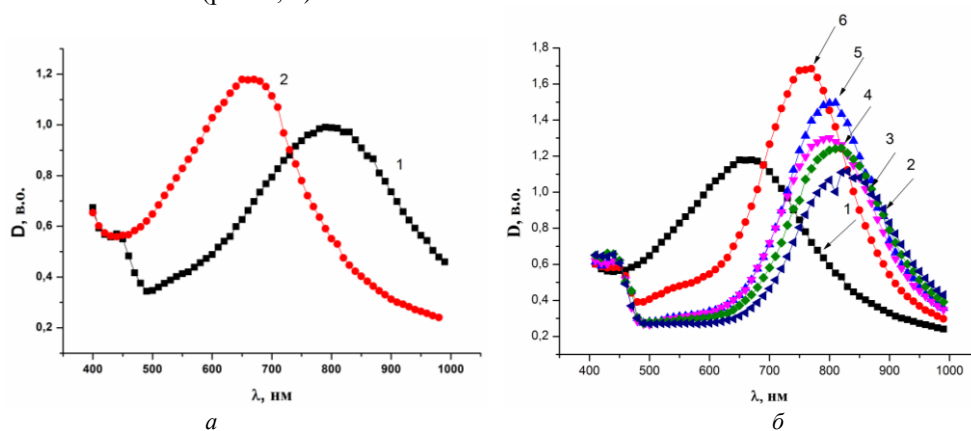


Рис. 4. Оптичні спектри плівки ПоА (крива 1, *a*, *b*) та після легування $K_3[Fe(CN)_6]$ (крива 2, *a*), витриманої за потенціалів, В: -0,2; +0,2; +0,4; +0,6; +0,8 (криві 2-6, *b*)

Fig. 4. Optical spectra of the PoA film (curves 1, *a*, *b*) and after doping with $K_3[Fe(CN)_6]$ (curve 2, *a*), maintained at potentials, V: -0,2; +0,2; +0,4; +0,6; +0,8 (curves 2-6, *b*)

Як бачимо з рис. 5, зовнішній потенціал суттєво впливає на спектри поглинання легованого ПоА, що свідчить про наявність електрохромного ефекту. Причому зсув максимуму поглинання та його інтенсивність визначається величиною і знаком прикладеного потенціалу.

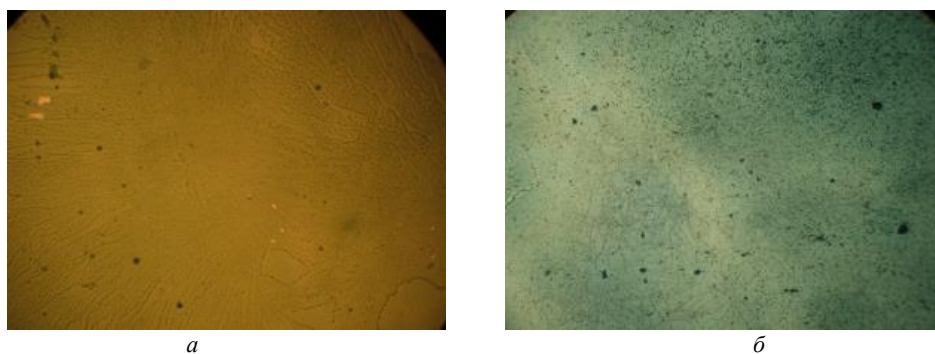


Рис. 5. Світліни поверхні плівки ПоА, легованої $K_3[Fe(CN)_6]$, після витримки за потенціалів +0,2 (*a*) та +0,8 (*b*) В. Збільшення $\times 150$

Fig. 5. Surface images of PoA film, doped with $K_3[Fe(CN)_6]$, after exposure at potentials +0,2 (*a*) та +0,8 (*b*) V. Magnification $\times 150$

Відомо, що спряжені макроланцюги ПоА та інших поліаміноаренів набувають позитивного заряду внаслідок протонування атома нітрогену [4, 5, 7]. Припускається, що в реакції легування ПоА калій гексаціанофератом відбувається відновлення хіноїдних структур до бензеноїдних [18, 19]. Ураховуючи гіпсохромний зсув максимуму поглинання, який супроводжується зміною забарвлення плівки від темно-жовтого до синього, можна припустити, що легуючий комплекс діє переважно як окисник, перетворюючи частину емеральдинових фрагментів ПоА у пернігранілінові. Причому іон феруму змінює ступінь окиснення з 3^+ до 2^+ . Наявність таких взаємодій спричиняє зміну електронної структури спряженого полімеру, ступеня його окиснення-відновлення і, відповідно, оптичних спектрів.

4. Висновки

Методом електрохімічного синтезу в умовах циклічної розгортки потенціалу отримано електроактивні полімерні шари ПоА на напівпровідниковій поверхні. Досліджено спектри оптичного поглинання і морфологію плівок в умовах впливу зовнішнього електричного поля в діапазоні $E = +0,2 \dots +0,8$ В. З'ясовано, що плівки виявляють електрохромний ефект, який полягає у зміні кольору плівки і, відповідно, положення та інтенсивності абсорбційних максимумів, особливо помітних за значень потенціалу поляризації $+0,2$ і $+0,8$ В. Легування ПоА комплексною сполукою $K_3Fe(CN)_6$ посилює електрохромні зміни, причому спричиняє зсув максимумів поглинання та зростання їхньої інтенсивності, що зумовлено зміною електронної структури полімеру внаслідок перебігу окисно-відновних реакцій.

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України, науково-дослідна робота № 0119U100259 “Вплив структурної організації напівпровідників органічної природи на люмінісцентні та фотоелектричні параметри приладів органічної електроніки”.

1. Saxena V., Malhotra B. Prospects of conducting polymers in molecular electronics // Curr. Appl. Phys. 2003. No. 3. P. 293–305.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(02\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(02)00217-1)
2. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // Synth. Met. 2002. Vol. 123. P. 23–42. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp011611w>
3. Tszh B. R., Chokhan M. I., Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Poliomy D. O. Sensors based on conducting polyaminoarenes to control the animal food freshness // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 497. P. 586–592.
DOI: <https://doi.org/10.1080/15421400802463043>
4. Aksimentyeva O. I. Electrochemical synthesis methods and conductivity of conjugated polymers. Lviv: Svit, 1998. 154 p. (in Ukrainian).
5. Molapo K. M., Ndagili P. M., Ajayi R. F., Mbambisa G., Mailu S. M., Njomo N., Masikini M., Baker P. Iwuoha E. I. Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline // Electrochem. Sci. 2012. No. 7. P. 11859–11875.
6. Ansari M. H., Parsa J. B., Arjomandi J. Application of conducting polyaniline, o-anisidine, o-phenetidine and o-chloroaniline in removal of nitrate from water via electrically switching ion exchange: Modeling and optimization using a response surface methodology // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 179. P. 104–117.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.002>

7. *Hussain A., Ahmad M. N., Jalal F., Yameen M., Falak S.* Investigating the antibacterial activity of POMA nanocomposites // *Pol. J. Environ. Stud.* 2018. Vol. 28. P. 4191–4198. DOI: <https://doi.org/10.15244/pjoes/92817>
8. *Anakli D., Cetinkaya S., Karakisla M., Sacak M.* Synthesis and characterization of conductive poly(*o*-anisidine)/talc composite // *J. Fac. Eng. Archit. Gaz.* 2018. Vol. 33. P. 381–392. DOI: <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.416349>
9. *Braga G. S., Lieberzeit P. A., Fonseca F. J.* Molecularly imprinted polymer based sensor to detect isoborneol in aqueous samples // *Procedia Eng.* 2016. Vol. 168. P. 448–451. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.542>
10. *Butoi B., Groza A., Dinca P., Balan A., Barna V.* Morphological and structural analysis of polyaniline and poly(*o*-anisidine) layers generated in a DC glow discharge plasma by using an oblique angle electrode deposition configuration // *Polymers.* 2017. Vol. 9. P. 732. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym9120732>
11. *Shelke U. N., Paithankar K. S., Deshmukh V. B., Folane S. A., Gade V. K.* Synthesis of poly *o*-anisidine based sensor for amperometric detection of pesticide carbaryl // *J. Curr. Pharm. Res.* 2019. Vol. 9. P. 3208–3215. DOI: <https://doi.org/10.33786/JCPR.2019.v09i04.002>
12. *Valentini L., Bavastrello L., Stuba E., Armentano I.* Sensors for inorganic vapour detection based on carbon nanotubes and poly(*o*-anisidine) nanocomposite material // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 383, No. 5–6. P. 617–622. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.091>
13. *Kulkarni M. V., Viswanath A. K.* Spectroscopic, thermal and electrical properties of sulphonic acids doped poly(*o*-anisidine) and their application as humidity sensor // *Sens. Actuat. B-Chem.* 2005. Vol. 107, No. 2. P. 791–797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.019>
14. *Sverdlova O. V.* Electronic spectra in organic chemistry. Leningrad: Chemistry, 1985. 248 p. (in Russian).
15. *Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Grytsiv M. Ya.* Charge transport in electrochromic films of poly-ortho-toluidine // *Funct. Mater.* 2004. Vol. 11, No. 2. P. 300–304.
16. *Aksimentyeva O. I., Horbenko Yu. Yu., Konopelnyk O. I.* Chapter 13. Hybrid nanosystems based on conjugated polyaminoarenes doped by Ferrum-containing compounds // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials.* Toronto: Apple Academic Press, 2017. P. 473–496. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315366357>
17. *Braun D., Floyd A., Seynzbery M.* Spectroscopy of organic substances. Moscow: Mir, 1992. 300 p. (in Russian).
18. *Han Y., Guo Y., Shen M., Duan P.* Preparation and electrochemical performances of hexacyanoferrate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hydrogel // *High Perform. Polym.* 2014. Vol. 26, No 5. P. 499–506. DOI: <https://doi.org/10.1177/0954008314520788>
19. *Aksimentyeva O., Zayarnyuk T., Konopelnyk O., Dyakonov V., Horbenko Yu.* Effect of doping on thermo-optical behavior of poly-3,4-ethylenedioxythiophene films // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Iss. 57. P. 2. P. 432–439.

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
POLYORTHOANISIDINE THIN LAYERS ON SEMICONDUCTOR SURFACES****A. Myhalets*, Yu. Horbenko***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: myhalets.anna@ukr.net*

The development of methods of synthesis and tuning of the properties of conductive polymers are of particular relevance due to the progress of science and technology, namely, organic electronics, nanochemistry, materials science. Modification of the structure of these polymers by introducing various functional groups or substituents of the aromatic nucleus causes a number of new physicochemical properties. Due to the presence of an electron-donating methoxyl substituent of the benzene ring in the ortho-position relative to the amino group, poly-ortho-anisidine (PoA) significantly dissolves in acids and organic solvents, which allows obtaining ultrathin films on different surfaces and makes it attractive for use in organic displays or sensors. However, little data are obtained on the regularities of synthesis and properties of PoA on semiconductor-type surfaces and the possibility of using this polymer as a display material in non-radiating optoelectronic devices.

In this work, the conditions for electrosynthesis of PoA on the surface of a semiconductor SnO₂ electrode under mode of cyclic potential sweep are established. The effect of electric field and doping with potassium hexacyanoferrate on the optical properties and morphology of the PoA films were studied. In the optical spectra of the obtained PoA films were determined the presence of a band in the region of 400–440 nm, corresponding to the $\pi - \pi^*$ transition, and a broad intense absorption band in the 560–820 nm region, which is probably a superposition of the band characteristic of the $n - \pi^*$ transition in the imino-quinoid structures of polyaminoarenes and band caused by the absorption of delocalized charge carriers. The length of the bands to the near infrared range indicates the highly conductive state of the synthesized PoA film and the presence of free charge carriers of the polaron and bipolar types. It was found that under the influence of current, both optical absorption and coloration of the PoA can be controlled, thus proving the ability of these films to electrochromic transitions. Doping PoA with K₃Fe(CN)₆ enhances the electrochromic changes. Whereby, the shift of the absorption maximum and its intensity is determined by the magnitude and sign of the applied potential. It is supposed that the doping complex acts primarily as an oxidizing agent, converting some of the emeraldine fragments of PoA into pernigraniline. Moreover, the ferric ion changes the degree of oxidation from 3⁺ to 2⁺. The presence of such interactions causes a change in the electronic structure of the conjugated polymer, the degree of its oxidation–reduction and, accordingly, the optical spectra.

Keywords: poly-ortho-anisidine, electrochemical synthesis, optical absorption, doping, potassium hexacyanoferrate.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2019

Прийнята до друку 14.01.2020