

На правах рукописи

Конаков Артём Олегович

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА ЙОДИД МЕДИ – ПОЛИПИРРОЛ

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Научный руководитель: **Золотухина Екатерина Викторовна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Фалина Ирина Владимировна**
доктор химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, заведующий кафедрой

Грибкова Оксана Леонидовна
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет"

Защита состоится «22» декабря 2026 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета 24.1.108.04 на базе ФИЦ ПХФ и МХ РАН по адресу: 143432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, корп. 1/2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Konakov/Disser_Konakov.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н.  Шмыглева Любовь Вячеславовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. Органо-неорганические гибридные (ОНГ) материалы, содержащие проводящий полимер и неорганическую фазу, привлекают внимание исследователей за счет улучшения свойств материала по сравнению с отдельными компонентами или приобретения им принципиально новых свойств[1,2]. Наличие полимерной оболочки позволяет стабилизировать частицы неорганической фазы, сохранить их размер, в том числе, нанометровый. Сам материал при этом может иметь порошкообразную форму, что дает ему преимущество по сравнению с коллоидными системами, стабилизированными в жидкой фазе.

Малоизученными являются ОНГ материалы, в которых неорганическая фаза (металл, оксид, соль) распределена внутри проводящей полимерной матрицы. Такие материалы находят применение в качестве материалов электрохимических сенсоров, в оптоэлектронике, в качестве катализаторов химических и электрохимических процессов.

В подавляющем большинстве случаев основным методом получения ОНГ материалов типа неорганическая фаза-проводящий полимер является смешение двух отдельно полученных компонентов, либо же добавление ранее полученной дисперсной фазы в дисперсионную среду во время реакции полимеризации полимерной матрицы[2]. Такой подход более распространен в сравнении с другими способами синтеза по причине различий в реагентах и растворителях, используемых для получения проводящих полимеров и неорганических компонентов, а также сложности совмещения методов их управляемого синтеза. Неорганический компонент получают: золь-гель, сольвотермальным, микроэмульсионным синтезами, а проводящие полимеры – методами химической окислительной полимеризации, межфазной полимеризации, электрохимической полимеризации[2]. Как правило, совмещение двух синтезов – неорганического компонента и полимерной матрицы – приводит к усложнению общей технологии получения ОНГ материалов, а также к формированию двухфазных систем, а не гибридного материала. Современные тенденции следовать при синтезах принципам «зеленой» химии и к сокращению стадий синтезов до одного этапа еще больше усложняют методику синтеза ОНГ материалов с заданными свойствами.

В 2000-х годах в цикле работ Золотухиной Е.В. и Воротынцева М.В. был предложен ряд однофазных и одностадийных методов синтеза материалов неорганическая фаза-проводящий полимер в водном растворе без введения

[1] Бобрышев, А. Н.[и др.] Полимерные композиционные материалы, Саранск : Издательство АСВ, 2013. – 480 с
[2] Nikshitha M.[и др.] Organic-inorganic hybrids: A comprehensive review on synthesis and their potential applications // Materials Chemistry and Physics. – 2025. – Т. 331. – С. 130181.

дополнительных реагентов, кроме тех, что участвуют в реакции. Предлагаемый подход к синтезу заключался в создании ОНГ материалов в виде порошков или электроактивных пленок на различных подложках за счет проведения реакции в разбавленном смешанном растворе прекурсоров. В ходе окислительно-восстановительной реакции между прекурсорами неорганической фазы и полимера в растворе или под действием катодно-анодной поляризации на электроде формировались наноструктурированные материалы, в которых в проводящей матрице сопряженного полимера распределялись наночастицы неорганической фазы. Управление морфологией и свойствами таких материалов достигалось изменением концентрации и соотношения компонентов в смешанном растворе прекурсоров, а в случае электрохимического синтеза – еще и процедурой поляризации электрода. Предложенные подходы были успешно апробированы на системах палладий-полипиррол, берлинская лазурь-полипиррол, и затем серебро-полипиррол[3]. В то же время, предлагаемый подход имеет и определенные ограничения, связанные с кинетикой происходящих в реакционной смеси процессов: формирование ОНГ материала с равномерным распределением наноразмерной неорганической фазы по проводящему полимеру достигалось за счет сопоставимых скоростей формирования твердой неорганической фазы в ходе реакции восстановления соотвествующих прекурсоров и полимера в ходе реакции окисления мономера. Попытка перенесения разработанного подхода на системы, в которых формирование неорганической фазы происходит гораздо быстрее полимерной, например, система йодид меди-полипиррол, CuI-PPy, привела к образованию двухфазного композита с крупными кристаллами маршита (1-5 мкм) в окружении глобул полипиррола, т.к. константа скорости реакции образования CuI в проводимых синтезах значительно превышала константу скорости окислительной полимеризации пиррола. Таким образом, требуется развитие подходов к одноэтапному синтезу наноструктурированных морфологически однородных ОНГ материалов сложного состава, обладающих электрохимической активностью.

Цель работы состояла в определении закономерностей и условий формирования наноструктурированных электроактивных ОНГ материалов типа «неорганическая фаза-проводящий полимер» с воспроизводимыми морфологией и свойствами на примере композита йодид меди-полипиррол в ходе одноэтапного синтеза.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи:**

[3] Selective electrooxidation of acetaldehyde in aqueous ethanol alkaline solutions on silver-containing electrodes / S. A. Kleinikova, K. V. Gor'kov, E. V. Gerasimova [и др.] // Electrochimica Acta. – 2021. – Т. 377. – С. 138076.

1. Разработать процедуру одностадийного химического редокс-синтеза ОНГ иодид меди-полипиррол с варьированием концентрации реагентов для получения наноструктурированного материала.

2. Определить влияние условий синтеза на морфологию и свойства получаемых композитов и оценить электрохимическую активность и стабильность синтезированных материалов в щелочной и кислой средах.

4. Установить условия полной электрохимической модификации неорганического компонента в композите йодид меди-полипиррол путем электроокисления.

5. Оценить электрокаталитические свойства полученного композита электроокисленный иодид меди-полипиррол на примере реакции электроокисления формальдегида (метаналь).

6. Оценить антибактериальную активность получаемых композитов иодид меди-полипиррол в сравнении с активностью чистого иодида меди, полученного методом химического редокс-синтеза в сходных условиях.

Научная новизна результатов работы

Предложен способ одноэтапного химического редокс-синтеза ОНГ материалов иодид меди-полипиррол с воспроизводимой морфологией из водных растворов прекурсоров. Показана возможность управления морфологией наноструктурированого материала путем изменения условий синтеза и подтверждена электрохимическая активность синтезированных ОНГ, аналогичная иодиду меди. Вклад полипиррольной матрицы на ЦВА-зависимостях проявляется в виде емкостного тока.

Путем подбора модельных систем для ЦВА-анализа получена информация о процессах, ответственных за токовые отклики при поляризации электродов, модифицированных порошками синтезированных материалов CuI-PPy в растворах кислоты и щелочи.

На основании полученной информации подобраны условия электрохимической *in situ* модификации ОНГ иодид меди-полипиррол путем электроокисления неорганической фазы с формированием ОНГ оксид меди-полипиррол. Подтверждена электроактивность модифицированных материалов в реакции электроокисления метаналя, в том числе, в метанольных растворах. Показаны преимущества ОНГ материала в сравнении с чистым оксидом меди, сформированным путем электроокисления иодида меди. Так, при падении чувствительности к формальдегиду на ~18 % для ОНГ по сравнению с чистым оксидом меди, чувствительность к метанолу (мешающий компонент) для ОНГ уменьшается в ~31 раз, а для оксида меди всего в ~12 раз.

Показаны преимущества использования ОНГ материалов иодид меди-полипиррол в качестве биоцидных добавок в лакокрасочных материалах в сравнении с чистым иодидом меди. Так, CuI-PPy обладает более высокой бактериостатической активностью в отношении *E.coli* в питательной среде по сравнению с чистым иодидом меди, полученным методом одностадийного химического синтеза. Лакокрасочные покрытия на основе алкидной краски с добавкой иодид меди-полипиррола обладают более высокой биоцидной активностью в буферном растворе в отношении *E.coli*, чем лакокрасочные покрытия с добавлением чистого иодида меди.

Теоретическая значимость результатов работы. В работе установлены закономерности получения электроактивных наноструктурированных ОНГ типа «неорганический компонент-проводящий полимер», состоящих из частиц иодида меди и полипиррола, методом одноэтапного редокс-синтеза в водном растворе, что соответствует принципам «зеленой химии», и их *in situ* электрохимической модификации на электроде. Особенность кинетики формирования ОНГ иодид меди-полипиррол состоит в быстрой реакции образования труднорастворимой неорганической фазы и медленной реакции формирования полимера, что обычно приводит к образованию двухфазного образца при одностадийном и однофазном проведении синтеза. Подобранные в работе условия синтеза позволили получить наноструктурированные ОНГ материалы с высокой воспроизводимостью морфологии и свойств, что расширяет представления о способах формирования наноразмерных ОНГ материалов. Предложен подход электрохимической модификации полученных материалов непосредственно на электроде с полной заменой неорганического компонента с иодида меди (I) на оксид меди (II).

Практическая значимость результатов работы. Полученные представления о закономерностях формирования композитов иодид меди-полипиррол и их электрохимической модификации до материалов оксид меди-полипиррол открывают возможность управляемого синтеза аналогичных материалов со схожей кинетикой формирования неорганического и полимерного компонентов. Показана практическая ценность разработанных ОНГ в качестве биоцидных добавок для лакокрасочных материалов, как проявляющих более высокую бактериостатическую и бактерицидную активность в сравнении с чистым неорганическим компонентом CuI. Полученные экспериментальные данные по электроокислению формальдегида на синтезированных электрохимической модификацией материалах оксид меди-полипиррол позволяют рекомендовать подобные материалы в качестве активного слоя многоразового сенсора для амперометрического определения формальдегида в водных, в том числе метанолсодержащих средах (нижний предел обнаружения, НПО, 7.3 мкМ).

Методология и методы, использованные в диссертационной работе. В работе использованы известные теоретические и экспериментальные подходы для характеристики свойств получаемых композитов иодид меди-полипиррол. Для решения научной задачи по определению физико-химических закономерностей синтеза материалов иодид меди-полипиррол с воспроизводимой морфологией и свойствами использован вариативный подход, а именно, при синтезе варьировали концентрации реагентов, а также порядок и время их смешения. Кроме того, использован сравнительный метод анализа, при котором экспериментальные результаты для ОНГ иодид меди-полипиррол сопоставлялись с данными, полученными для чистого иодида меди и с данными, опубликованными для аналогичных систем в научной литературе.

Определение морфологии и состава ОНГ выполнено с помощью общепринятых физико-химических методов анализа (просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия с приставкой для EDX-анализа, термогравиметрия, элементный анализ (H, C, N, S, O), рентгенофазовый анализ). Электрохимические свойства характеризовали с использованием циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии. Для определения антибактериальных свойств использовали МТТ-тест, метод задержки роста бактериальных культур.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ одноэтапного химического редокс-синтеза наноструктурированных электроактивных ОНГ материалов иодид меди-полипиррол с воспроизводимой морфологией из водных растворов прекурсоров.
2. Способ *in situ* электрохимической модификации состава неорганического компонента ОНГ материала иодид меди-полипиррол на оксид меди (II) с сохранением морфологии ОНГ материала.
3. Повышенная бактерицидная и бактериостатическая активность ОНГ материалов иодид меди-полипиррол и улучшенные электроаналитические свойства материалов оксид меди (II)-полипиррол в реакции электроокисления формальдегида в сравнении с чистым иодидом меди обеспечиваются стабилизацией кристаллов иодида меди полимерной матрицей полипиррола.

Личный вклад автора. Формулировка целей, задач, постановка эксперимента, обобщение результатов в виде выводов к работе выполнена соискателем совместно с научным руководителем. Экспериментальные работы по синтезу ОНГ-материалов, электрохимическому окислению формальдегида, исследованию антибактериальной активности с помощью МТТ-теста выполнены соискателем лично. Экспериментальные работы по изучению бактериостатического эффекта с помощью

метода задержки роста бактериальных культур на полученных ОНГ-материалах выполнены совместно с к.х.н. н.с. лаборатории электродных процессов в жидкостных системах Дмитриевой М.В. Характеризация морфологии и состава получаемых материалов выполнена сотрудниками аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Анализ, обобщение и интерпретация полученных данных выполнены соискателем лично. Подготовка публикаций и обобщение результатов работы выполнены совместно с научным руководителем.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается воспроизводимостью результатов экспериментов, согласованностью результатов различных методов анализа, а также непротиворечивостью полученных результатов известным из научной литературы.

По материалам диссертации в соавторстве опубликовано 13 работ (общий объем 67 стр.), из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах (категория К1 и К2), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus, 9 тезисов докладов.

Основные результаты работы доложены на международных и российских конференциях: Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI», Томск (2019, 2022), International Meeting “Fundamental Problems of Solid State Ionics, Chernogolovka (2020, 2022), Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы», Иваново (2023), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2018», Москва (2018).

Плановый характер работы. Основные результаты работы получены в рамках ПТНИ ФИЦ ПХФ и МХ РАН № госрегистрации АААА-А19-119061890019-5 и 124013000692-4.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 138 страницах, содержит 51 рисунок и 6 таблиц, 1 приложение. Список литературы включает 216 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой** главе проведен обзор литературы с анализом основных подходов к синтезу органо-неорганических гибридных материалов, в том числе, на основе галогенидов меди (I). Описано использование галогенидных соединений меди и гетероструктур на их основе в качестве материалов катализаторов окисления и электроокисления важных органических соединений, а также в роли антибактериальных агентов. На основании проведенного обзора литературы

обоснована необходимость получения органо-неорганических гибридных материалов иодид меди-полипиррол и гетероструктур на его основе типа смешанный оксид меди-иодид меди-полипиррол с изучением их морфологии, состава, электрокаталитических и бактерицидных свойств.

Во **второй** главе описаны подходы к синтезу органо-неорганических гибридных материалов иодид меди- полипиррол, оксид меди-полипиррол и методы анализа их свойств.

Синтез ОНГ CuI-PPy проводили в смешанном растворе реагентов общим объемом 500 мл. Объемное соотношение сульфата меди по отношению к остальным реагентам составляло 1:9. Порядок смешения и условия отдельных синтезов указаны в соответствующих разделах диссертации. Для контроля за ходом синтеза из реакционной смеси отбирали аликвоты для анализа в УФ-видимой области спектра. После анализа аликвоту возвращали в реакционную смесь. Для улучшения перемешивания раствор синтеза помещали в ультразвуковую ванну ежедневно в течение 2-3 дней. Морфологию полученных порошкообразных материалов изучали с помощью растрового микроскопа марки SUPRA 25 (Zeiss, Германия) и просвечивающего электронного микроскопа марки Jeol (JEOL JSM-6400F) с различным увеличением. Рентгенограммы записывали на приборе ДРОН-4 и Empyrean (PANalitical, Нидерланды) в диапазоне углов 2θ 10º до 85º со скоростью развертки 2º в минуту с временем накопления 5 с в геометрии Брегга-Брентано. Термогравиметрический анализ в сочетании со сканирующей дифференциальной калориметрией проводили на приборе STA 409 Luxx (NETZSCH, Германия). Модификацию поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) синтезированными материалами осуществляли капельным методом. Синтез материалов типа смешанный оксид меди-полипиррол осуществлялся на СУЭ, модифицированном суспензией CuI-PPy (10 мг/мл), электроокислением в потенциостатическом режиме в 0.1 М NaOH при 0.5 В по Hg/HgO в течении 2-х ч. Никелевые нановолокна (НВ) были синтезированы методом химического восстановления хлорида никеля гидразин гидратом в среде этиленгликоля в присутствии внешнего магнитного поля[4]. Полученные волокна никеля по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) были 150 – 250 нм в толщину и 10 – 50 мкм в длину.

Вольтамперограммы и хроноамперограммы снимали в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате PGSTAT Autolab 302N. Изучение антибактериальных свойств CuI-PPy и для сравнения CuI проводили двумя способами.

[4] Получение никелевых нанопроволок и модификация их поверхности для вольтамперометрического обнаружения формальдегида / А. М. Манукян, А. М. Мальтанова, А. О. Конаков [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2025. – Т. 2. – С. 12-20

В первом варианте суспензию CuI или CuI-PPy добавляли в питательную среду с *E. coli* так, чтобы итоговые концентрации составляли 0.1 и 1 мг/мл соответственно. Далее снимали кривые роста *E. coli* в питательной среде на шейкере-инкубаторе GFL-3031 (Германия) при 37^0 С. Во втором варианте были приготовлены лакокрасочные составы на основе алкидной краски (эмаль Dail, производство НПП «Рогнеда») и CuI или CuI-PPy, которыми покрывали квадратные стеклянные пластины 6.25 $см^2$ методом контактного нанесения. После высыхания пластины с лакокрасочными покрытиями в условиях ламинарного потока воздуха помещали в чашки Петри, содержащие буферный раствор (50 мМ KH_2PO_4, 8 мл) и клетки *E. coli*. Инкубирование проводили при 37ºС в течение 12, 3 и 1 ч. Далее буферную среду с клетками *E. coli* отбирали с помощью пипетки Пастера и проводили МТТ-тест.

В **третьей** главе представлены данные по синтезу ОНГ материалов CuI-PPy.

При формировании йодида меди использовали прямую реакцию Cu^{2+} и I^-. Как правило, размер частиц CuI находится в микрометровом диапазоне, реже – в нанометровом, так как константа реакции образования CuI достаточно велика[5,6]. Для получения кристаллов CuI с наименьшим размером используют соотношения реагентов 1:10, 1:20[5]. В качестве одного из подходов к синтезу ОНГ на основе йодида меди осуществляли смешение Cu^{2+}, I^-, пиррола (Py) с варьированием соотношения компонентов в реакционной смеси по реакционной схеме 1. В таблице 1 приведены условия синтезов, проведенных по данной реакционной схеме.

Схема синтеза № 1

$$Cu^{2+} + {}^1/_2\,Py + KI = {}^1/_{2n}\,[PPy]_n \cdot CuI + H^+ + K^+ \quad (1)$$

$$Cu^{2+} + 2KI = CuI + {}^1/_2\,I_2 + K^+ \quad (2)$$

На рис. 1 представлены снимки порошков CuI-PPy, полученные методом РЭМ.

На рис. 2 представлены типичные рентгенограммы образцов CuI-PPy, полученных в синтезах № 1 и № 8 (для примера). Красным обозначены рефлексы CuI по картотеке JCPDF № 83–1137, соответствующие структуре маршита.

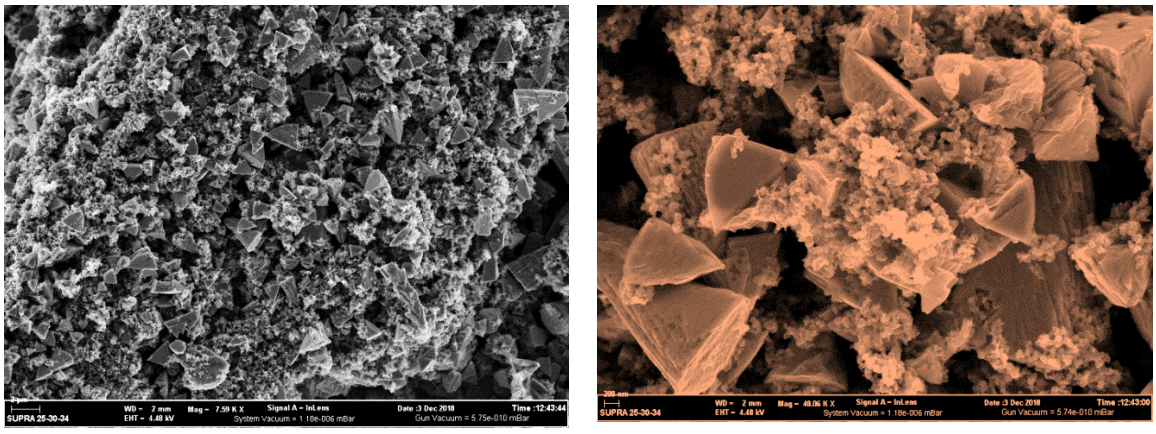
[5] Bokshits, Y. V. [и др.] Formation of CuI Colloidal Particles in Aqueous Solution // Colloid Journal. – 2004. – Т. 66. – № 1. – С. 25-28.

[6] Li, H. T. [и др.] Preparation and characterization of cuprous iodide nanoparticles // Inorganic Materials. – 2007. – Т. 43. – № 1. – С. 85-89

Таблица 1 − Условия синтеза по схеме 1, размер и содержание неорганического компонента в композите CuI-PPy

№	Состав раствора	Условия синтеза	время, ч	Размер CuI, мкм	CuI*, масс. %
1	$CuSO_4$ – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I_2 – 2 мМ	$CuSO_4$ добавлен спустя 7 мин после смешения I_2, KI, Py	1.7	1−5	86.8
2	$CuSO_4$ – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I_2 – 1 мМ	$CuSO_4$ добавлен сразу после смешения I_2, KI, Py	2.5-3	1−4	87.6
3	$CuSO_4$ – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 50 мМ, I_2 – 1 мМ	$CuSO_4$ добавлен спустя 10 мин после смешения I_2, KI, Py	3-3.5	2.0−3.5	84.6
4	KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I_2 – 2 мМ	Смешаны KI, I_2, Py	3	-	-
5	KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I_2 – 1 мМ	Смешаны KI, I_2, Py	6	-	-
6	$CuSO_4$ – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 100 мМ	$CuSO_4$ добавлен спустя 10 мин после смешения I_2, KI, Py	3-3.5	1-5	94.5
7	$CuSO_4$·– 1.5 мМ, KI – 3 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 0.5 мМ	$CuSO_4$ добавлен спустя 1 ч после смешения I_2, KI, Py	7	0.9−2.3	77.9
8	$CuSO_4$ – 1.5 мМ, KI – 3 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 0.5 мМ	$CuSO_4$ добавлен спустя 2 ч после смешения I_2, KI, Py	5.5	1.2−5.2	-

Примечание. * Содержание CuI в образцах определено по результатам TGA, HCNS или EDX анализов



а *б*

Рис. 1 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 7 (таблица 1). (а) увеличение 7600 раз, (б) увеличение 40000 раз. Размер кристаллов составляет 0.9−2.3 мкм

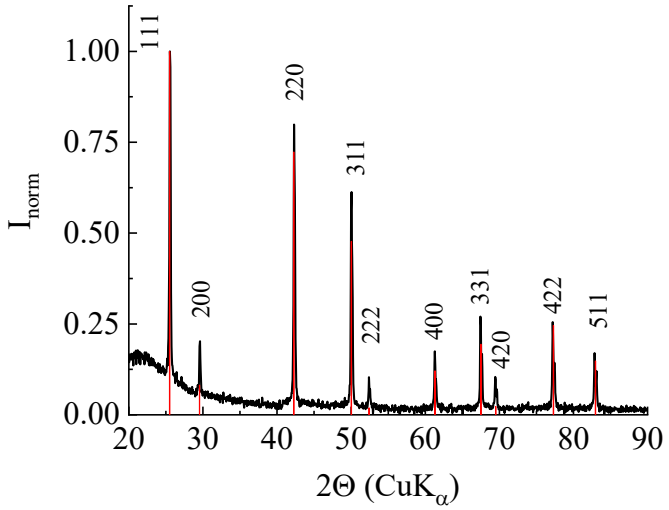


Рис. 2 – Рентгенограмма образца CuI-PPy, синтез № 1

Поскольку модификация условий синтеза по реакционной схеме 1 не привела к заметному изменению морфологии ОНГ, даже при введении дополнительного окислителя – иода, то схему синтеза было решено модифицировать. Из исходных реагентов был исключен йодид калия:

Схема синтеза № 2

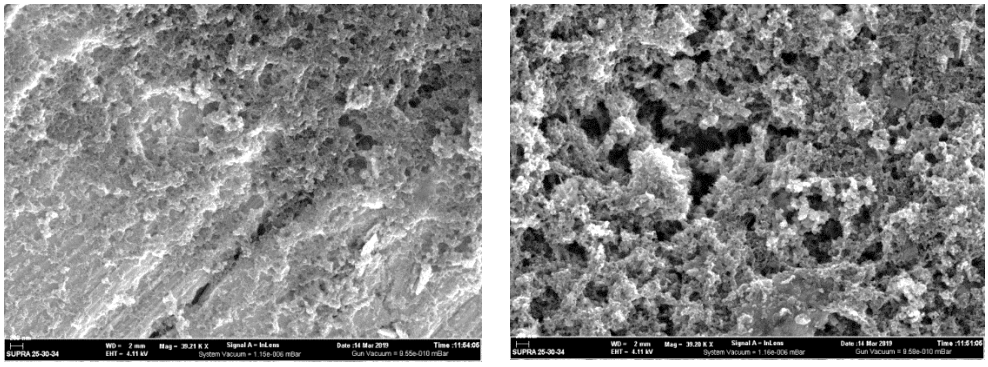
$$Cu^{2+} + {}^{1}/_{2}\,Py + I_2 = {}^{1}/_{2n}\,[PPy]_n \cdot CuI + H^+ \qquad (3)$$

Согласно данной схеме реагентами являются иод, пиррол и сульфат меди, причем, иодид-анионы являются продуктом реакции окисления пиррола с образованием полипиррола, а ионы меди (II) вступают в реакцию с образовавшимися в ходе синтеза полипиррола иодид-анионами. Варианты изменяющихся условий синтеза для реакционной схемы 2 приведены в таблице 2.

Стоит отметить, что для синтезов по *схеме 1* количество микрокристаллов иодида меди высоко, тогда как в синтезах образцов 12 и 13 по схеме 2 крупные кристаллы отсутствуют (рис. 3) и, по данным ПЭМ (рис. 4) полученные по реакционной схеме 2 образцы CuI-PPy содержат только неорганические включения размером 5–10 нм внутри глобул полипиррола. Электронограмма в выделенной области, записанная для образца CuI-PPy № 13, демонстрирует картину дифракции, соответствующую лишь ближнему упорядочению полученных кристаллов.

Таблица 2 – Условия синтеза по реакционной схеме 2 и характеристика образующегося неорганического компонента.

№	Состав раствора	Условия синтеза	время, ч	Размеры CuI, мкм	CuI, масс. %
9	$CuSO_4$ – 1.5 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 1.5 мМ	$CuSO_4$ добавлен через 1 ч после смешения I_2, Py	4	0.7-4.1	-
10	$CuSO_4$ – 1.5 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 5 мМ	$CuSO_4$ добавлен через 1 ч после смешения I_2, Py	4	2.2-4.6	-
11	$CuSO_4$ – 1.5 мМ, Py – 100 мМ, I_2 – 5 мМ	$CuSO_4$ добавлен через 2 ч после смешения I_2, Py	4.5	1.3-2.9	-
12	$CuSO_4$ – 1.5 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 1 мМ	$CuSO_4$ добавлен через 4 ч после смешения I_2, Py	12	0.05-0.40	-
13	$CuSO_4$ – 1.5 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 0.5 мМ	$CuSO_4$ добавлен через 4 ч после смешения I_2, Py	24	0.005-0.010	57.7



а *б*

Рис. 3 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 13, увеличение 40000 раз. (*а*) и (*б*) – разные участки порошка композита. Единичных кристаллов в образце не наблюдается

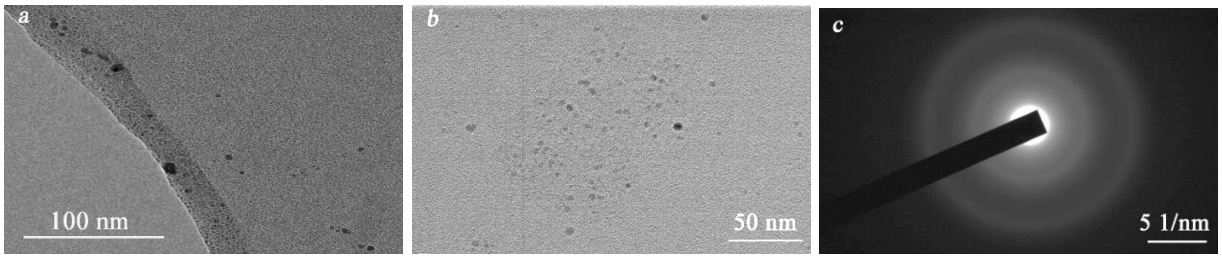


Рис. 4 – ПЭМ микрофотографии образцов CuI-PPy: (*а*) синтез № 6, (*b*) синтез № 13, (*с*) электронограмма образца CuI-PPy синтез № 13

Рентгенограммы образцов ОНГ, полученных из разбавленных растворов по реакционной схеме 2, (образцы 12 и 13, таблица 2) отличаются, как видно из рисунка 5. На рентгенограмме образца №12 также присутствуют рефлексы маршита, но меньшей интенсивности в сравнении с образцами реакционной схемы 1. На рентгенограмме образца №13, в котором содержались только наночастицы 5-10 нм, виден только один рефлекс грани <111> маршита, как имеющий наибольшую интенсивность, что объясняет результаты электронограммы рис.4.

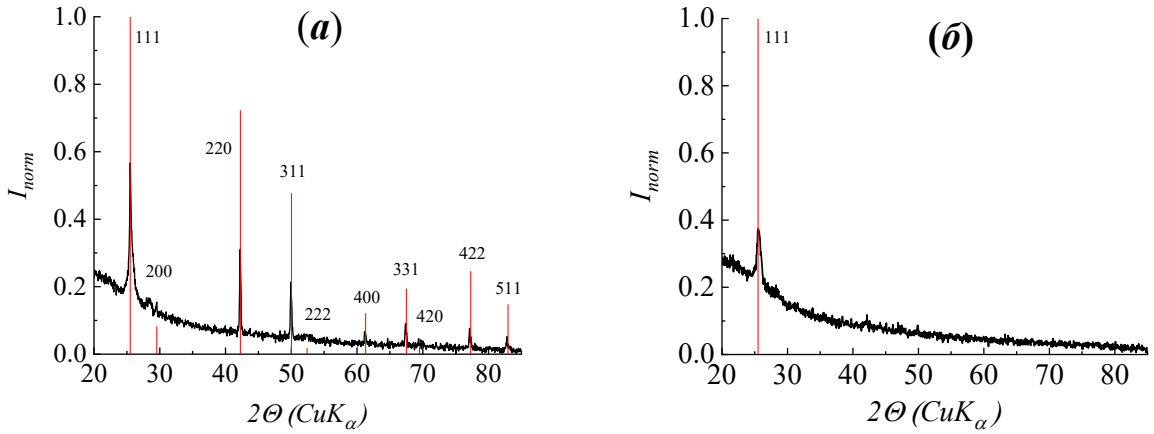


Рис. 5 – Рентгенограмма образца CuI-PPy, (*а*) синтез № 12, (*б*) синтез № 13, таблица 2

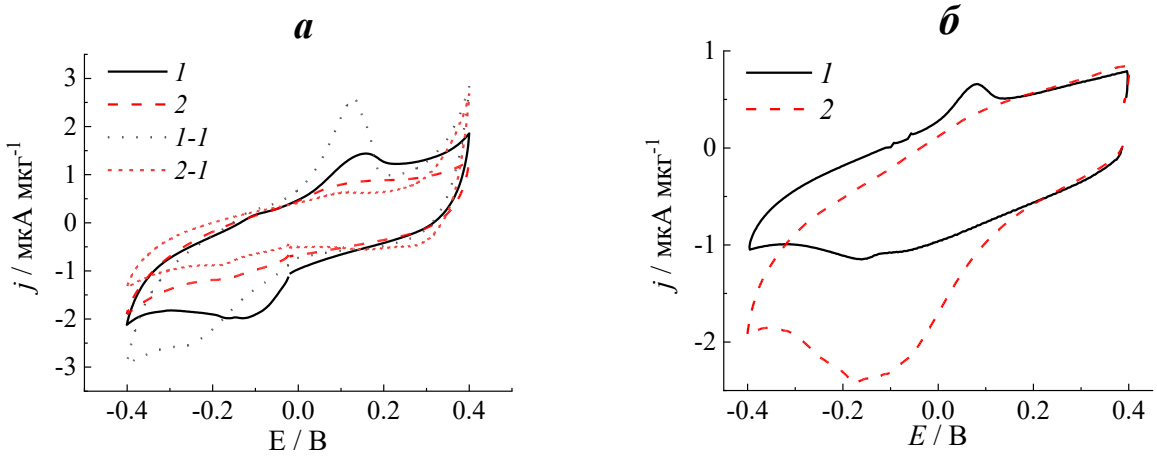


Рис. 6 – Вольтамперограммы 1-го цикла для СУЭ/CuI (1-1, 2-1), СУЭ/CuI-PPy (1, 2) синтез № 6 (*а*) и синтез № 13 (*б*), снятые в 0.5 М H_2SO_4 относительно Ag/AgCl (3.5 М KCl) в аргоновой атмосфере (2) и среде, насыщенной кислородом (1). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с

Вольтамперограммы (рис. 6), полученные в инертной атмосфере как чистого йодида меди, так и ОНГ с крупнокристаллическими частицами йодида меди демонстрируют только слабые анодную (потенциал пика 0.1В) и катодную (потенциал пика -0.2 В) волны. В кислородной среде анодная волна трансформируется в четко

выраженный пик. Катодная волна в кислородной среде для всех образцов резко возрастает. Эти данные свидетельствуют о том, что все синтезированные образцы проявляют электрохимическую активность. В щелочной среде (pH 13) на ЦВА обнаруживаются только большие анодные отклики в первом цикле, соответствующие окислению иодида меди, на повторных циклах вольтамперограммы никаких токовых откликов, соответствующих реакциям переноса заряда, не наблюдается.

Для выяснения природы происходящих процессов был проведен ряд модельных экспериментов. ЦВА, снятые на СУЭ с электроосажденной медью в растворе 0.5 М H_2SO_4 в инертной атмосфере, показали анодный пик при потенциале 0.2В, отвечающий окислению и растворению Cu, и катодный пик при -0.3В, соответствующий восстановлению меди из ионного состояния[7,8]. На полученных вольтамперограммах в атмосфере кислорода так же присутствует анодный пик окисления меди (потенциал начала окисления 0.04 В), и катодная волна ее восстановления (потенциал начала восстановления 0 В), однако анодный пик становится широким и, очевидно, является суммой нескольких анодных процессов с разными потенциалами. При добавлении в раствор иодида калия происходит изменение вида вольтамперных кривых. В первом цикле ЦВА все так же наблюдается большой анодный пик, связанный с растворением меди, однако на повторных циклах по мере исчезновения (к 5-му циклу) пика растворения меди в области потенциалов выше 0.3В постепенно формируется анодная и катодная волны нового редокс-перехода (рис.7а). Пик при 0.47 В соответствует[9] процессу $3I^- - 2e^- \leftrightarrow I_3^-$, при 0.5 В – $2I^- - 2e^- \leftrightarrow I_{2(s)}$, пик при 0.42 В – процессам $I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$, $I_{2(s)} + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$. В присутствии кислорода иодид меди может обратимо окисляться[10] с образованием ион-радикала кислорода, который в свою очередь вызывает уже необратимое окисление иодида меди и иодид-аниона. При введении сульфата меди в раствор иодида калия и серной кислоты на первом цикле в анодной области потенциалов (0.15−0.55 В) происходит преимущественно окисление и растворение меди (рис. 7б). Однако, в отличие от системы рис.7а в смешанном растворе происходит стабилизация анодного пика растворения меди (при потенциале 0.2 В), кроме того, изменяется характер анодных токовых откликов. Таким образом, пики на

[7] Dalbanbay A. [и др.] Study of the influence of surface-active substances on the initial stage of copper electrodeposition // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2017. – № 4. – С. 12-19.
[8] Grujicic, D. [и др.] Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms // Electrochimica Acta. – 2002. – Т. 47. – № 18. – С. 2901-2912.
[9] Ito S. [и др.] Anodic and cathodic modification of glassy-carbon electrodes affect iodine electrochemistry // Electrochimica Acta. – 2021. – Т. 379. – С. 138181
[10] Kimura, M. [и др.] Kinetics and Mechanisms of the Copper (II)-Catalyzed Oxidation of Iodide Ion in the Presence of Molecular Oxygen in Aqueous Acid Media / M. Kimura, M. Tokuda, K. Tsukahara // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1994. – Т. 67. – № 10. – С. 2731-2735.

рис. 6 соответствуют в анодной области окислению йодида меди, а в катодной – восстановлению меди из ионного состояния на СУЭ.

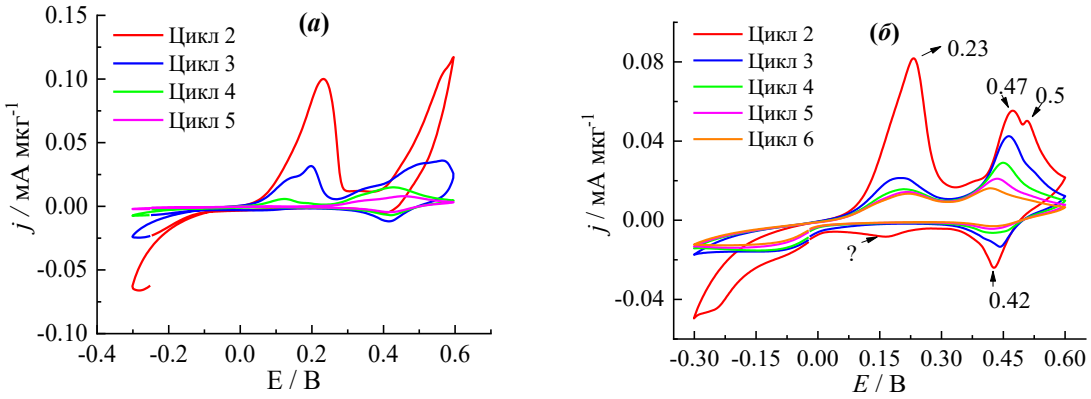


Рис. 7 – ЦВА на СУЭ с электроосажденной медью в 0.001 М KI, 0.5 М H_2SO_4 (а) и 0.5 М H_2SO_4, 0.01 М $CuSO_4$, 0.001 М KI (б) в деаэрированной среде, скорость развертки 100 мВ/с. Циклы 2-6. ЭС Ag/AgCl (3.5 М KCl) с фриттой 0.5 М H_2SO_4

Оценку бактерицидного действия синтезированных материалов CuI-PPy (и CuI для сравнения) осуществляли, вводя их в качестве добавок разной концентрации в среду для выращивания клеток *E. coli*. Изменение кинетики роста микроорганизмов отслеживали, анализируя оптическую плотность питательной среды с клетками. В таблице 3 представлены полученные данные для CuI-PPy и CuI материалов. Наиболее выраженным бактериостатическим действием обладала добавка CuI-PPy концентрацией 1 мг/мл, эффективность которого достигала 80-85% на 60-100 ч роста.

На рис. 8 представлены результаты оценки бактерицидного действия композитов, добавленных в лакокрасочные покрытия на пластинах, приведенных в контакт с клетками *E. coli* в растворе, в виде гистограммы значений поглощения индикатора – формазана в исследуемых растворах (МТТ-тест). Полученные данные свидетельствуют о том, что добавки CuI и CuI-PPy в лакокрасочное покрытие в течении часа работают в качестве биоцидов одинаково эффективно. При длительности 3 и 12 ч более эффективным биоцидным действием обладает ЛКМ покрытие с добавкой CuI-PPy.

В **четвертой** главе приведены данные по *in situ* электрохимической модификации состава синтезированных ОНГ материалов с получением ОНГ материалов на основе оксидов меди, так называемых электроокисленных (ЭО) CuI, CuI-PPy, а также аттестация их электрохимических сенсорных характеристик в отношении метаналя и метанола. Проведено сравнение с нановолокнами Ni.

Таблица 3 – Относительное изменение оптической плотности (эффективность бактериостатического действия) после введения антибактериальных добавок в культуральную среду в зависимости от продолжительности стационарной фазы роста культуры

Тип добавки	С, мг/мл	Эффективность бактериостатического действия, %				
		60 ч	70 ч	80 ч	90 ч	100 ч
CuI	0.1	6±2	19±10	26±3	25±4	22±2
	1.0	51±6	57±7	59±16	56±10	52±5
CuI-PPy	0.1	41±5	59±6	60±7	56±6	53±5
	1.0	82±11	85±11	86±9	86±9	86±8

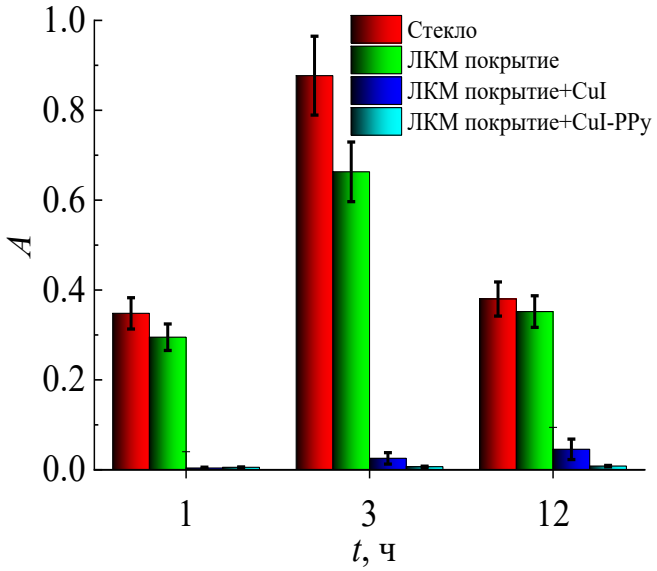


Рис. 8 – Значения величин поглощения формазана в анализируемых растворах при длине волны 555 нм для проведенных МТТ-тестов

Нестабильность иодида меди при высоких анодных поляризациях существенно ограничивает использование синтезированного материала в качестве электрокатализатора. В то же время, модельные эксперименты в щелочной среде показали образование оксидов меди из йодида меди без разрушения нанесенного слоя ОНГ. Частицы исследуемого порошкового материала закреплялись на электроде слоем полимерной мембраны, формируемой из раствора Nafion в качестве связующего.

На рис. 9 представлены микрофотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа поверхности CuI перед электроокислением (рис. 9*a*) и после электроокисления (рис. 9*b*), CuI-PPy перед электроокислением (рис. 9*c*) и после

электроокисления (рис. 9*d*). После электроокисления сросшиеся кристаллы практически исчезают.

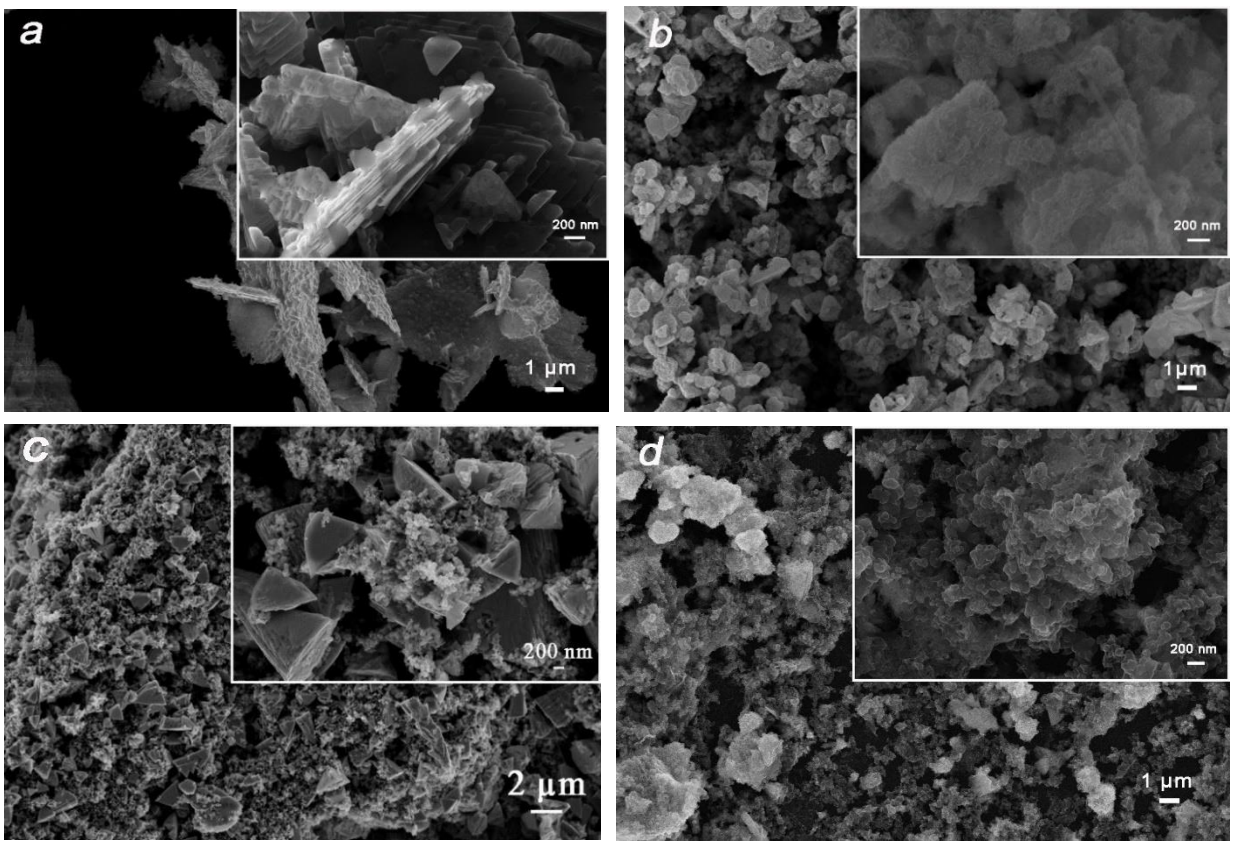


Рис. 9 – Микрофотографии CuI (a), CuI-PPy (b), ЭО CuI (c), ЭО CuI-PPy (d)

На рис. 10*а* представлены рентгенограммы для ЭО CuI, ЭО CuI-PPy, полученные с добавлением на электрод 0.6 масс % раствора Nafion в качестве связующего. Рефлекс при 42.2° CuKα можно отнести как к фазе Cu_2O, так и к фазе CuI, а рефлекс при 61.5° — как к фазе Cu_2O, так и CuO. На рентгенограммах фаза Cu_2O преобладает. На рис. 10*б* представлены РФА спектры ЭО CuI и ЭО CuI-PPy, полученные с добавлением на электрод 0.06 масс. % раствора Nafion в качестве связующего. По данным рентгенофазового анализа полученные материалы состоят преимущественно из фазы CuO (рефлексы при 35.5°, 38.7°, 48.7°). Предположительно, увеличение количества добавляемого на электрод Nafion замедляет процесс окисления CuI и CuI-PPy из-за ухудшения электронной проводимости слоя с высоким содержанием полимера и доннановским исключением OH-ионов. Таким образом, содержание связующего в слое влияет на скорость электроокисления CuI, которое носит ступенчатый характер (т.е. сначала образуется фаза Cu_2O, а из нее в дальнейшем фаза CuO).

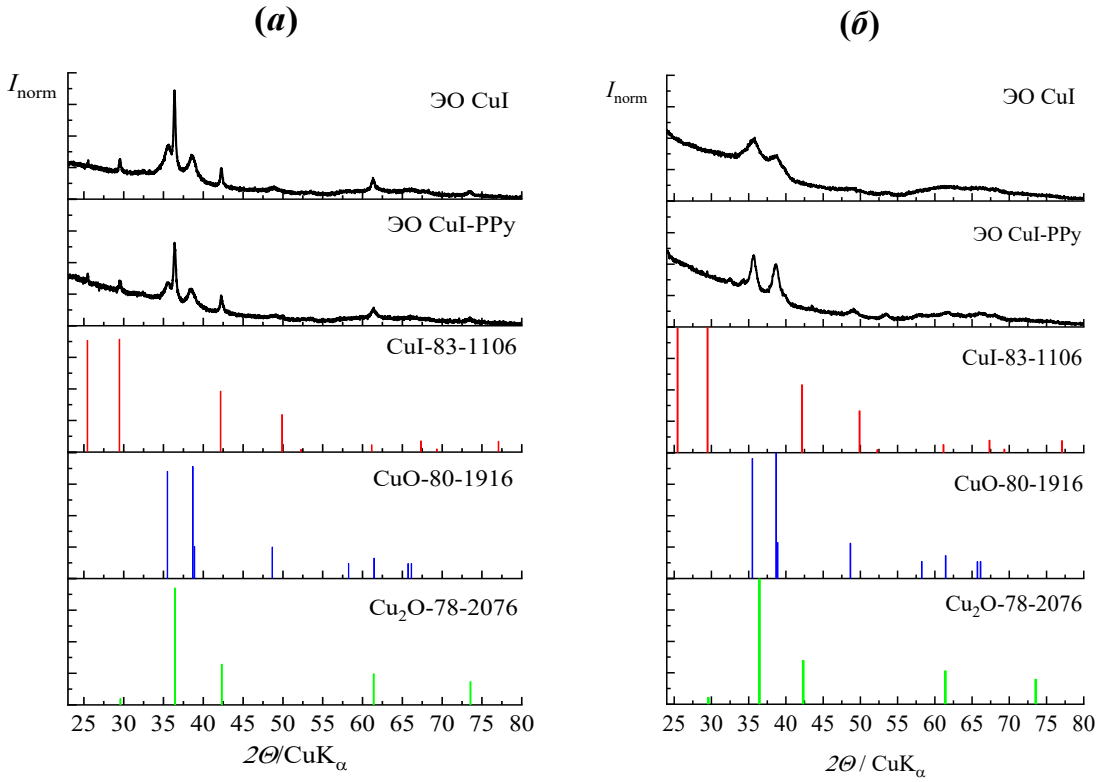


Рис. 10 − Рентгенограммы ЭО CuI и ЭО CuI-PPy ОНГ материалов с добавлением раствора Nafion: (*а*) 0.6 масс. %, (*б*) 0.06 масс. %

Полученные материалы ЭО CuI и ЭО CuI-PPy были протестированы в качестве катализатора для реакций электроокисления формальдегида и метанола. Использование органо-неорганического гибридного материала CuO–PPy позволяет расширить линейный диапазон обнаружения (ЛДО) формальдегида (до 40 мМ) и повысить предел обнаружения более чем в два раза (до 7.3 ± 0.3 мкМ) при достаточно высокой чувствительности (103±0.5 нА·мкг$^{-1}$·мМ$^{-1}$) по сравнению с образцами без полипиррольного компонента. Тесты с метанолом (который обычно рассматривается как перекрестно-чувствительный компонент) показали на два порядка более низкую чувствительность модифицированных CuO–PPy электродов по сравнению с чувствительностью к формальдегиду. Анализ никелевой системы, Ni (HB), рассматривающейся в литературе как альтернатива медноокисдным, показал, что Ni (HB) в тех же условиях демонстрируют более высокую чувствительность (214.2±6.3 нА·мкг$^{-1}$·мМ$^{-1}$), но худшие показатели по НПО (25.3±0.9 мМ) по сравнению с ЭО CuI-PPy.

В таблице 4 представлены сводные данные по линейному диапазону, коэффициенту чувствительности, нижнему пределу обнаружения, полученные в ходе вышеуказанных экспериментов.

Таблица 4 − Сводные данные по чувствительности, линейному диапазону, нижнему пределу обнаружения электроокисления формальдегида и метанола на СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy, СУЭ/Ni (НВ)

Концентрация суспензии Нафион, добавляемой на электрод, масс. %	Электрод	ЛДО, мМ	Удельная плотность фонового тока, $нА \cdot мкг^{-1}$	Коэффициент чувствительности, $нА \cdot мкг^{-1} \cdot мМ^{-1}$	НПО, мкМ
0.6	CH_3OH				
	СУЭ/ЭО CuI	0–50	574.8±10.8	6.2±0.4	5232±351
	СУЭ/ЭО CuI-PPy	0–250	8.8±0.3	0.9±0.03	957.4±45
	HCOH				
	СУЭ/ЭО CuI	0–20	574.8±10.8	273±10.6	118.8±5
	СУЭ/ЭО CuI-PPy	0–40	8.8±0.3	69.4±1.1	12.4±0.5
	СУЭ/Ni (НВ)	0−45	38.2±1.8	214.2±6.3	25.3±0.9
0.06	CH_3OH				
	СУЭ/ЭО CuI	0–30	23.6±0.3	10.3±0.8	99.1±8.1
	СУЭ/ЭО CuI-PPy	0–60	10.3±0.2	3.3±0.1	201.6±7.3
	HCOH				
	СУЭ/ЭО CuI	0–10	16.7±0.7	125±4	15.9±0.6
	СУЭ/ЭО CuI-PPy	0–40	6.9±0.3	103.0±0.5	7.3±0.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена установлению влияния условий одностадийного редокс-синтеза на морфологию и свойства получаемых ОНГ структур иодид меди-полипиррол. Система выбрана исходя из существенно (на порядки) различающихся скоростей стадий образования иодида меди из прекурсоров сульфата меди и иодида калия и полпиррола из мономера пиррола в их смешанном растворе. Определено влияние концентраций реагентов, порядка их смешения на морфологию и фазовый состав образующегося продукта в ходе реакции – иодид меди-полипиррол. Предложена реакционная схема синтеза, позволяющая получать наноструктурированные материалы иодид меди-полипиррол с равномерным распределением неорганической фазы по материалу полимера.

Показано, что полученный материал обладает бактериостатическим или биоцидным действием (в зависимости от типа питательной среды) в отношении *E.coli,* как самостоятельная добавка в питательную среду роста, так и в составе лакокрасочного покрытия. Показано, что полученный продукт иодид меди-полипиррол проявляет

электрохимическую активность в кислых и щелочных средах. Установлено, что в щелочных средах (при pH более 11) иодид меди неустойчив и переходит в форму смешанного оксида меди. Методом электрохимического окисления на инертном электроде из иодида меди-полипиррола был получен материал смешанный оксид меди-полипиррол. Показана перспективность использования данного материала в качестве амперометрического сенсора на формальдегид. Работа открывает возможность проводить редокс-синтез сложных по составу ОНГ материалов одностадийно, в соотвествии с принципами «зеленой» химии. Кроме того, показана возможность *in situ* электрохимического изменения состава неорганического компонента ОНГ материала с сохранением морфологии. Найденные в работе решения перспективны для получения аналогичных систем со сложной кинетикой формирования ОНГ материалов.

По результатам работы можно сделать следующие основные **выводы**:

1) Предложен новый одноэтапный способ синтеза наноразмерного CuI, заключенного в полимерную матрицу (PPy), из водного смешанного раствора прекурсоров. Подход основан на окислительно-восстановительной реакции между пирролом и иодом, приводящей к образованию полипиррольных олигомеров и иодид-анионов. Последующее добавление ионов меди (II) в смесь олигомеров полипиррола и иодид-анионов приводит к образованию кристаллов CuI со средним размером 5–10 нм, встроенных в полимерную матрицу.

2) Охарактеризована электрохимическая активность синтезированных материалов иодид меди-полипиррол. Показана область электрохимической стабильности таких материалов в водных растворах электролитов и подтверждены их электрокаталитические свойства в реакции окисления глутарового альдегида.

3) На примере модельной культуры *E.coli* BB показано, что синтезированные композиты, добавленные в питательную среду роста культуры, вызывают бактериостатический эффект, б***о***льший в сравнении с чистым иодидом меди (при одинаковой концентрации добавки в 1 мг/мл). Добавка гибридных материалов в лакокрасочные покрытия вызывает бактерицидный эффект по результатам МТТ-теста, в большей степени проявляющийся для гибридных материалов в сравнении с чистым иодидом меди. Такая повышенная активность гибридных материалов при меньшем содержании иодида меди в них объясняется, по-видимому, большей активностью мелких частиц иодида меди в полипиррольной матрице в сравнении с нестабилизированными кристаллами иодида меди.

4) Предложен способ *in situ* электрохимической модификации полученных материалов путем электроокисления иодида меди до оксидов меди с сохранением морфологии ОНГ материала. По данным РФА модифицированные материалы содержат в

себе фазы CuO, Cu_2O. Данные EDX-анализа свидетельствуют об уменьшении по отношению к ат. % Cu содержания ат. % I после электроокисления на несколько порядков, а также увеличении содержания ат. % O более чем в 2 раза.

5) Модифицированные электроокислением материалы проявляют электрокаталитическую активность в отношении формальдегида, в том числе, в пристутствии метанола в анализируемом растворе. Верхний предел обнаружения для системы СУЭ/ЭО CuI составляет 70−80 мМ, а для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy 90−100 мМ. Линейный диапазон определения для электродов, модифицированных оксидом меди, находится в области концентраций 0–10 мМ, а для СУЭ/ЭО CuI-PPy в более широком, 0–40 мМ. Коэффициент чувствительности для СУЭ/ЭО CuI составляет 125 мкА·мкг$^{-1}$·мМ$^{-1}$, при этом нижний предел обнаружения – 15.9 мкМ, коэффициент чувствительности для СУЭ/ЭО CuI-PPy составляет 103 мкА мкг$^{-1}$мМ$^{-1}$, а нижний предел обнаружения 7.3 мкМ. Полипиррольная матрица, с одной стороны, снижает чувствительность сенсорного материала, однако, с другой стороны, предотвращает поверхностные структурные изменения, что делает работу материала на основе смешанного оксида меди-полипиррол более стабильной по сравнению с негибридным материалом и приводит к улучшению других электроаналитических характеристик.

Статьи по теме диссертации

1. One-pot synthesis of copper iodide-polypyrrole nanocomposites / **A. O. Konakov**, N. N. Dremova, I. I. Khodos, M. Koch, E. V. Zolotukhina, Y. E. Silina // Chemosensors. – 2021. – Vol. 9. – Iss. 3.− P. 56.
2. Toward detection of formaldehyde on copper oxide formed from copper (I) iodide-polypyrrole composite / **A. O. Konakov**, N.V. Talagaeva, E. V. Zolotukhina // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024 – Vol. 60. № 12. – P. 1096 –1104.
3. Бактериостатический и бактерицидный эффекты органо-неорганического гибридного материала йодид меди-полипиррол/ **А. О. Конаков**, М. В. Дмитриева, К. В. Горьков, Н. Н. Дремова, Е. В. Золотухина // Перспективные материалы. – 2024. – №9. − С. 24−32.
4. Получение никелевых нанопроволок и модификация их поверхности для вольтамперометрического обнаружения формальдегида / А. М. Манукян, А. М. Мальтанова, **А. О. Конаков** [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2025. – № 2. – С. 12-20.