

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук

На правах рукописи

Конаков Артём Олегович

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

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук Золотухина Е. В.

Черноголовка – 2026

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение.....	6
Глава 1 Обзор литературы.....	14
1.1 Свойства и способы получения органо-неорганических гибридных материалов	14
1.2 Каталитические свойства галогенидов меди и гетероструктур на их основе	19
1.3 Антибактериальные свойства соединений меди и серебра	21
1.4 Электроокисление формальдегида на катализаторах типа неорганический материал - проводящий полимер	23
1.5 Заключение к Главе 1	26
Глава 2 Методика эксперимента.....	28
2.1 Приготовление растворов	28
2.2 Химический редокс-синтез органо-неорганического гибридного материала CuI-PPy.....	28
2.3 Методы аттестации полученных материалов	28
2.3.1 Растровая и просвечивающая электронная микроскопия.....	28
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	29
2.3.3 Термогравиметрический анализ	29
2.3.4 Элементный H, C, N, S анализ	30
2.4 Модификация поверхности стеклоуглеродного электрода для электрохимических исследований в кислых и щелочных средах.....	30
2.5 <i>In situ</i> электроокисление материалов CuI и CuI-PPy.....	31
2.6 Определение антибактериальной активности.....	32
Глава 3 Синтез ОНГ материалов и их аттестация	34
3.1 Синтез CuI-PPy по реакционной схеме 1	34
3.2 Синтез CuI-PPy по реакционной схеме 2	48
3.3 Электрохимическая активность CuI и CuI-PPy	61
3.4 Антибактериальная активность CuI и CuI-PPy в отношении <i>E.coli</i>	77
3.5 Заключение к Главе 3	82

Глава 4 Электрохимическая модификация материалов CuI-PPy и их электрокаталитическая активность	84
4.1 Синтез электроокисленных CuI и CuI-PPy	84
4.1.1 Морфология и элементный анализ ЭО CuI, ЭО CuI-PPy	86
4.1.2 Рентгенофазовый анализ полученных ЭО CuI, ЭО CuI-PPy материалов	88
4.2 Электроокисление формальдегида и метанола на СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy	90
4.2.1 Электроактивность ЭО CuI и ЭО CuI-PPy, полученных из разных прекурсоров	90
4.2.2 Аналитические характеристики электродов сенсоров СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy в отношении формальдегида и метанола	93
4.3 Заключение к Главе 4	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
Список литературы	108
ПРИЛОЖЕНИЕ	132

Список сокращений и условных обозначений

ANI – анилин,

DA – дэаэрированная среда,

E. coli – вид грамотрицательных палочковидных бактерий,
факультативных анаэробов,

EDX – энергодисперсионный анализ,

LB – питательная среда для выращивания бактериальных культур,

O₂ – кислород, в тексте используется для обозначения среды, насыщенной
кислородом,

PANI – полианилин,

PPy – полипиррол,

Py – пиррол,

SPE – Screen-printed электроды (планарные электроды, производимые
методом трафаретной печати),

ВА – вольтамперограмма,

ВПКО – верхний предел количественного обнаружения,

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия,

ЛДО – линейный диапазон обнаружения,

ЛКМ – лакокрасочный материал,

МТТ – 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолий бромид,

НВ – нановолокна,

НПО – нижний предел обнаружения,

НЧ – наночастицы,

ОНГ – органо-неорганический гибридный материал,

ПРЦ – потенциал разомкнутой цепи,

СУЭ – стеклоуглеродный электрод,

ТГ – термогравиметрия,

ЦВА – циклическая вольтамперограмма,

ЭО – электроокисленный,

ЭС – электрод сравнения,

ЭХАП – электрохимически активная площадь поверхности.

Введение

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 [3, 4, 5]. 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 [6], сольвотермальным [7], микроэмульсионным [8] синтезами, а проводящие полимеры – методами химической окислительной полимеризации [9], межфазной полимеризации [10], электрохимической полимеризации [11]. 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 одногоэтапа 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 дополнительных реагентов, кроме тех, что участвуют в реакции. Предлагаемый подход к синтезу заключался в создании ОНГ материалов в виде порошков или электроативных 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 [12]. 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 соответствующих 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 иодид 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 иодид меди-полипиррол в ходе одноэтапного синтеза.

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

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 иодид 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 наноструктурированного 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 метаноля, 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 модельной культуры *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. Подобренные 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 композитов 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 полученных электрохимической модификацией материалах

оксид меди-полипиррол позволяют рекомендовать подобные материалы в качестве активного слоя многоцветного 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 композита 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 композитов выполнено с помощью общепринятых физико-химических методов анализа (просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия с приставкой для EDX-анализа, термогравиметрия, элементный анализ (Н, С, 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 средах 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 66 стр.), из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах (категория K1 и K2), 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.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Свойства и способы получения органо-неорганических гибридных материалов

Органо-неорганические гибридные материалы образованы органическими и неорганическими компонентами на микрометровом, нанометровом или молекулярном уровне, нередко синергетически взаимодействующими [1, 13]. На сегодняшний день гибридные материалы, благодаря тому, что сочетают в себе свойства как отдельных компонентов входящих в их состав, так и могут иметь новые свойства, представляют собой один из новых классов материалов, находящих все большее применение в различных сферах [14], таких как: биомедицина [15, 16], источники энергии энергии различного типа [17, 18], солнечные батареи [19], сенсоры [20], биосенсоры [21]. Среди возможных применений гибридные материалы могут быть использованы в биологии и медицине при наличии у них специфических интересных характеристик [4,5,6,7,8].

Материалы неорганическое соединение-проводящий полимер получают в основном двухстадийными (и более) [22, 23, 24] и одностадийными синтезами [25, 26, 27, 28, 29]. В работе [22] ОНГ материал Pd-PPy был получен в виде пленки с включениями наночастиц Pd. Для этого на первом этапе получали наночастицы палладия химическим редокс-синтезом, используя NH_4Cl и K_2PdCl_4 . Далее НЧ Pd были стабилизированы додецилбензолсульфонатом натрия. После чего полученную суспензию добавляли в нанесенный на платиновый электрод пиррол и электрополимеризовали при анодном потенциале 0.7 В (SCE) получением ОНГ в виде пленки. Авторы [23] получали НЧ Pd путем восстановления в кислой среде хлорида палладия поливинилпирролидоном (PVP). PVP в данном случае выступал в качестве и восстановителя и стабилизатора одновременно. Далее, по аналогии с предыдущей работой суспензия Pd с PVP смешивалась с пирролом, нанесенным на золотой электрод с дальнейшей

электрополимеризацией при анодном потенциале 1 В ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас.}}$). В работе [24] получали ОНГ Cu_2O -PANI. На первой стадии путем восстановления из раствора ацетата меди слабыми восстановителями получали наночастицы Cu_2O , которые в дальнейшем промывали и высушивали. На второй стадии готовили спиртовую смесь из анилина и хлорида железа (III), в которую добавляли НЧ Cu_2O в виде порошка. Далее происходила реакция полимеризации анилина под действием FeCl_3 с образованием ОНГ Cu_2O -PANI.

Работ по получению ОНГ материалов достаточно много, но суть в целом совпадает с приведенными выше работами. На первом этапе получают стабилизированные наночастицы неорганической фазы. На втором смешивают с мономером, который является прекурсором для получения полимера и электрополимеризуют или же используют окислительные агенты, вызывающие полимеризацию мономера. В работе [27] ОНГ Ag-PPy получали методом одностадийного химического редокс-синтеза путем смешения пиррола, HAuCl_4 , микросфер полибутилакрилата, выступающего в качестве восстановительного агента. После образования коллоидных частиц Au смесь центрифугировали, чтобы отделить непрореагировавший полибутилакрилат. Далее во фракция супернатанта добавляли FeCl_3 для полимеризации пиррола. Основным размер частиц Au находился в пределах 50–90 нм, менее 5% приходилось на фракции иных размеров. Авторы [29] получали ОНГ Cu-PANI путем смешения анилина и нитрата меди с последующим добавлением FeCl_3 в качестве полимеризующего агента. Было отмечено, что реакция между нитратом меди и анилином протекает в отсутствие дополнительных агентов. По данным РФА в ОНГ присутствует фаза оксида меди. В работе [30] ОНГ берлинская лазурь (PB, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)-PPy получали путем редокс реакции между пирролом и эквимольной смесью FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в фоновом электролите, содержащим смесь HCl и KCl .

Такой способ получения ОНГ имеет свои преимущества и недостатки.

Преимущества:

- использование коллоидных растворов для получения этих наночастиц позволяет контролировать их размер, форму и распределение в полимерной матрице, что является значительным преимуществом для создания функциональных материалов;
- возможность получения различных всевозможных ОНГ, так как неорганический компонент синтезируется отдельно, для которого можно без ограничений использовать различные типы синтезов.

Недостатки:

- на стадии получения неорганического компонента важно предотвращение агрегации наночастиц, что достигается введением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти вещества не только стабилизируют частицы в растворе, но и остаются в конечном продукте, что может влиять на свойства получаемого ОНГ.
- невозможность достижения высокого содержания неорганического компонента в ОНГ. Это может быть критично для приложений, где требуется высокая концентрация активных наночастиц.

Таким образом, основным критерием одностадийного метода получения ОНГ является использование только тех реагентов, которые непосредственно участвуют в реакции образования ОНГ. Ярким примером являются работы [29, 30], где реагенты находятся в одной фазе (в данных работах в жидкой). Однако могут быть некоторые варианты одностадийного синтеза, как например в [27], когда присутствует один из реагентов в твердой фазе, остатки которого удаляются во время синтеза вместе с крупной фракцией частиц неорганического компонента. Также вариантом одностадийного редокс-синтеза является межфазный способ получения ОНГ [31], в котором Pt-PANI получали смешением фазы хлороформа с анилином и водной фазы, содержащей H_2PtCl_6 и полистиролсульфокислоту.

Тем самым, основными преимуществами одностадийного синтеза над многостадийным являются:

- отсутствие дополнительных операций усложняющих синтез (собственно одностадийность);
- отсутствие стабилизаторов;
- высокая воспроизводимость морфологии и свойств.

Недостатками являются:

- не всегда удастся подобрать реагенты, удовлетворяющие основному критерию однофазного синтеза.

Одностадийные и однофазные способы синтеза, предложенные в работах Е.В. Золотухиной и М.А. Воротынцева [30, 32, 33, 34, 35, 36], соответствующие принципам «зеленой» химии, основывались на формировании разбавленного смешанного раствора прекурсоров неорганической фазы и мономера, в котором происходило окислительно-восстановительное превращение или проводили импульсную анодно-катодную поляризацию электрода для получения порошка ОНГ материала или пленки на электроде. Такой способ был отработан для сравнительно простых систем палладий-полипиррол и берлинская лазурь-полипиррол, где скорости процесса формирования твердой неорганической фазы и образования полимера были сопоставимы, что позволяло получить наноструктурированные материалы с равномерным распределением частиц неорганического компонента по полимерной матрице. Подход был основан на окислении мономера солью-прекурсором неорганической фазы. Однако уже в отношении композитов серебро-полипиррол [12], а уж тем более композитов более сложного состава, для синтеза неорганической фазы которых требуется сразу несколько редокс-активных компонентов (типа иодид меди-полипиррол) [37], такой подход показал свои ограничения из-за невозможности получить материал с морфологически равномерным распределением неорганической фазы по полимерной матрице и наноразмерными частицами.

Публикаций по тематике синтеза конденсационными методами ОНГ типа галогенид меди (I) – проводящий полимер (PANI, PPy) встречается крайне

мало [38, 39, 40, 41], при этом во всех работах, кроме [40] используется двухстадийный способ получения композита.

Довольно много способов предлагается для получения оксидных наночастиц и ОНГ на их основе с проводящими полимерами. Так, наночастицы оксида меди (II) получают электрохимическими [42], сонохимическими [43], гидротермальным [44], биологическими [45] методами. Для получения ОНГ в оксид меди (II) – проводящий полимер, в качестве проводящего полимера наиболее часто используются полипиррол (PPy) [46, 47, 48, 49, 50, 51] и полианилин (PANI) [5, 52, 53, 54, 55, 56]. На сегодняшний день для получения ОНГ методами зеленой химии используется процессы, содержащие как минимум несколько стадий. Так, например сначала получают оксид меди (II) взаимодействием водорастворимой соли меди (II) с гидроксидом натрия с последующей процедурой кальцинирования при 300-600°C. Затем полученный порошок наночастиц диспергируется в растворе мономера (Py, ANI) с окислителем с последующим образованием композитного соединения. Либо сначала получают PANI, затем его и соль меди растворяют совместно в органических растворителях с последующим прогревом [56]. В подобных работах CuO находится преимущественно на поверхности PANI. Встречаются работы, где композитным соединением именуется и вовсе двухфазная система CuO-проводящий полимер, в которых по отдельности вышеуказанными методами получают CuO и PPy, затем проводят смешение в разных условиях [5].

Наночастицы типа оксид меди (I) чаще всего получают взаимодействием соли меди с гидроксидом натрия с последующим восстановлением слабыми восстановителями, такими как аскорбиновая кислота, цитрат натрия, тиосульфат натрия [57, 58, 59, 60]. Данный метод позволяет широко варьировать морфологию, кристаллографическую ориентацию кристаллов, а соответственно их свойства. Композиты Cu₂O-PANI получают в основном двухстадийным методом [24, 61, 62], в которых Cu₂O получают отдельно,

затем полученный материал переносят в раствор анилина с хлоридом железа и проводят синтез композита.

Таким образом, подходы, позволяющие управляемо синтезировать наноструктурированные ОНГ материалы с неорганическим компонентом сложного состава (оксиды, соли и т.д.) одностадийно практически отсутствуют.

1.2 Каталитические свойства галогенидов меди и гетероструктур на их основе

Известно, что иодид меди, хлорид меди и бромид меди применяются в электрокатализе при электроокислении, например, гидразина [63], муравьиной кислоты [40].

Иодид меди (I) используется в качестве катализатора для большого числа органических реакций: для реакций типа Хека [64, 65], реакций типа Стильса [66], реакций типа Ульмана [67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74], Судзуки-Мияура и Соногашира – реакции кросс-сочетания [75, 76, 77].

Наиболее распространенной областью применения иодида меди и оксидных частиц является катализ химических и электрохимических процессов. Ниже приведены наиболее распространенные данные об использовании иодида меди в качестве катализатора. Присутствие CuI при региоселективном аллилировании α -(2-пиридилтио) -аллилстаннанов суммой аллилгалогенидов приводит к получению диенов с хорошими выходами [78]. Иодид меди используется для синтеза 1,2,3-триазолов по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения между гликозилалкином и органическим азидом [79]. Авторы исследовали каталитическое влияние наночастиц CuI на «зеленый» синтез бензо[b]-[1,5]-дiazепина через трехкомпонентную реакцию ароматических диаминов, кислоты Мельдрама и изоцианидов [80]. По мнению авторов, наночастицы CuI успешно продемонстрировали каталитическую активность в синтезе бензо[b]-[1,5]-дiazепина. Имеются данные о применении иодида меди в качестве катализатора синтеза 1,2,3-триазолов

циклоприсоединением азидов в присутствии алкинов [81]. Использование катализатора CuI в синтезе Глейзера (алкил- или арилалкины с катализатором KF-Al₂O и CuI, как сообщается, дает соответствующие диеновые продукты с хорошим выходом) [82, 83]. Сообщается о синтезе арил- или алкилзамещенных 2-меркаптобензотиазолов прямым тиолированием бензотиазолов арил- или алкилтиолами в присутствии стехиометрического CuI [84]. Новый и эффективный способ региоспецифического синтеза полизамещенных фурановых альдегидов/кетон – метод катализируемой перегруппировки/дегидрирования/окисления карбенов последовательности 1,5-енинов *in situ*, образованных из алкинолов и диэтилбут-2-индиоата при атмосферных условиях. В качестве катализатора использовали иод меди [85]. В присутствии CuI и 1,10-фенантролина осуществлялся синтез несимметричных фторированных арилсульфидов путем кросс-сочетания арил- и алифатических дисульфидов с трис-(фторфенил)-бороксинами в атмосфере кислорода [86]. Было разработано высоко региоселективное N-SO₂Ry-направленное катализируемое медью о-С-Н-моногалогенирование анилинов, приводящее к производным о-Cl и о-Br анилина. Направляющие 2-пиридилсульфонильная и 2-пиримидилсульфонильная группы легко отщепляются в конечных продуктах [87]. CuI нашел применение в диарилровании диаминов и спермина, диарилровании других три- и тетрааминов, таких как спермидин, норспермидин и норспермин [39].

Одним из перспективных направлений является создание гетероструктур на основе CuI для электрокатализаторов преобразования CO₂ в этилен, о чем свидетельствуют публикации последних лет. В работе [88] рассматривается получение гетероструктур Cu₂O-Cu {200} из CuI-Cu {200}. Фарадеевская эффективность образования этилена достигает 71 %, а плотность парциального тока для C₂H₄ составляет -459.1 мА·см⁻², что превосходит показатели большинства описанных в литературе электрокатализаторов. Методом *operando*-спектроскопии и расчетами на основе теории функционала плотности было показано, что по сравнению с интерфейсами Cu₂O-Cu {111},

интерфейсы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ {200} усиливают адсорбцию CO и способствуют асимметричному связыванию $^*\text{CO}-^*\text{CHO}$, тем самым эффективно повышая эффективность каталитической конверсии. У авторов [89] была получена гетероструктура $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuI}$. Фарадеевская эффективность образования C_2H_4 на уровне $62.98 \pm 1.05\%$ при плотности тока $275.16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и потенциале -0.97 V относительно обратимого водородного электрода (RHE). В ходе испытаний на стабильность катализатор $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{O}$ продемонстрировал устойчивую работу в течение более 16 часов при плотности тока, составляющей приблизительно $279.95 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. В работе [90] был получен ряд гетероструктур типа $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{O}$ и показана их эффективность в отношении получения этилена, формиата, этана. Соединения типа $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$, полученные в том числе из галогенидов меди, находят применение в реакциях восстановления кислорода [91], выделения водорода [92], конверсии нитрат ионов в ионы аммония [93], электроокисления формальдегида [94], глюкозы [95].

1.3 Антибактериальные свойства соединений меди и серебра

Создание антибактериальных препаратов на основе неорганических, органо-неорганических гибридных наноматериалов различного назначения является в настоящее время актуальной задачей [96, 97, 98, 99]. Наиболее широким спектром антибактериального действия обладают соединения меди и серебра: Cu [97, 100], Cu_2O , CuO, CuS, CuI [101], CuO-PANI [102], Ag [97, 99], Ag-PPy [103]. Также в качестве антибактериальных агентов используются и другие неорганические соединения и композитные материалы: Au [97, 99], Zr и его сплавы [104], , ZnO [97, 105], MgO [97], TiO_2 -Ag [106], Ag- Fe_2O_3 , Ag- Fe_3O_4 [107], Ag-Au-PPy [108], , TiO_2 -PANI, SnO_2 -PANI [102].

Неорганические соединения в зависимости от природы и размера частиц проявляют различные механизмы антибактериального действия, что объясняет их различную антибактериальную активность и возможные сферы применения [96, 97]. Серебро и его соединения по сравнению с другими неорганическими соединениями проявляют наиболее высокую

антибактериальную активность в отношении различного типа бактерий, вследствие чего именно для этих систем были достаточно широко изучены механизмы антибактериального действия [96, 97]. Наиболее признанные из них: адгезия к микробным клеткам, проникновение внутрь клетки, генерация активных форм кислорода и свободных радикалов [109]. Варьируя форму нахождения серебра (металлическое, неорганические соединения серебра) в материале, размер частиц, концентрацию, полимер-стабилизатор можно реализовывать те или иные антибактериальные механизмы действия, а соответственно, задавать антибактериальную активность [110]. При этом, следует отметить, что большинство механизмов антибактериального действия, изученных на примере серебра и его соединений реализуются и при действии других неорганических соединений.

Металлические серебро и медь, а также их одновалентные соединения обладают достаточно широким спектром действия в отношении различного типа бактерий и проявляют схожие механизмы антибактериального действия [111], о чем также свидетельствует рост публикаций именно для этих систем в последнее время [112]. Наиболее эффективный механизм подавления бактерий – проникновение в клетку, который реализуется при использовании слаборастворимых соединений меди или серебра. Типичными представителями являются иодиды серебра и меди [96, 109, 111]. Бромиды (I) серебра и меди используется реже из-за фотоактивности [113]. В работе [111] изучались сравнительные антибактериальные свойства PbI_2 , CuI , AgI . Наибольшая антибактериальная активность наблюдалась в случае AgI . Однако, следует отметить, что соединение AgI достаточно токсично, что ограничивает его применение в медицинской сфере [96, 97]. Соединение CuI менее токсичное и малоизученное, вследствие чего находит все большее применение в медицинской сфере [114, 115].

Потенциально большая агрегативная устойчивость, а также отсутствие процессов переконденсации осадка в органо-неорганических гибридных (ОНГ) материалах на основе наночастиц делают их более перспективными в

практическом использовании по сравнению с однофазными неорганическими материалами.

1.4 Электроокисление формальдегида на катализаторах типа неорганический материал - проводящий полимер

Формальдегид (метаналь) используется во многих отраслях промышленности, однако является канцерогенным соединением [116]. Экспрессное обнаружение формальдегида в атмосфере и сточных водах является важной задачей экологической безопасности [117, 118].

Для определения формальдегида в водных средах используются неэлектрохимические методы: хроматографический [117, 118, 119, 120], спектроскопический, флуориметрический [121, 122]. Существуют и электрохимические методы, позволяющие определять широкий класс веществ экспрессно и непосредственно на месте пробоотбора, что делает их наиболее практичными и дешевыми по сравнению с неэлектрохимическими методами. Наиболее распространенным из электрохимических методов является амперометрия. В качестве амперометрических сенсоров в основном используются биосенсоры и сенсоры на основе металлов.

Биосенсоры представляют собой специфические ферменты, реагирующие с формальдегидом, например: формальдегид дегидрогеназа [123, 124, 125], алкоголь оксидаза [126, 127, 128]. В качестве металлов для сенсоров используют благородные – Au [129, 130, 131, 132, 133], Pt [134, 135, 136, 137, 138], Ag [139, 140], Pd [141, 142]. Кроме того, часто благородные металлы пытаются заменить на неблагородные, различные сплавы и соединения металлов (Ni-Pd [142], Cu-Pd-Zr [143], нанонити и наночастицы Ni [144, 145]), неорганические соединения (Ni(OH)_2 -Ni [146], NiO [147], NiWO_4 [148], CuO-Cu₂O [94], CuO [149]), органо-неорганические гибридные материалы (Pd-PPy [150], различные системы неорганических соединений (цеолиты, допированные Fe^{2+} [151], Ni-ITO [152])).

Таблица 1 – Сравнение аналитических характеристик электродов при окислении формальдегида в водных растворах

Электрод	Поляризация, Ag/AgCl (KCl _{sat}), состав электролита	Линейный диапазон	Чувствительность	НПО	Ссыл ка
НЧ Au (2-3 nm)	0.3 В, 0.1 М NaOH	1–10 мМ	27.34 мкА·мМ ⁻¹	0.52 мМ	[133]
Pd НЧ	0.03 В, 0.1 М KOH	2–1000 мкМ	1.36 мА·мМ ⁻¹ ·см ⁻²	0.5 мкМ	[142]
Pd-PPy	-0.06 В, 0.1 М NaOH	0.001–0.1, 0.1–40 мМ	327±31 77±7 мкА·мМ ⁻¹ ·см ⁻²	0.9 мкМ	[150]
НЧ Ni	0.46 В, 1 М KOH	10-1000 мкМ	22.7 мкА·мМ ⁻¹	11 мкМ	[145]
Ni/Ni(OH) ₂	0.5 В, 0.5 М NaOH	-	-	-	[146]
NiO·WO ₃	0.7 В, 0.1 М NaOH	8–1000 мкМ	-	3.6 мкМ	[148]
Cu	0.5 В, 0.1 М NaOH	10–100 мМ	2.1 мА·мМ ⁻¹	19 мкМ	[153]
CuO/Cu ₂ O	0.78 В, 0.2 М NaOH	0.1–110 мМ	186.0 мкА·мМ ⁻¹ ·см ⁻²	10 мкМ	[94]
CuO	0.5 В, 0.5 М NaOH	0.0–2, 2–10 мМ	68.6, 36.5 мА·мМ ⁻¹	0.25 мкМ	[149]

Как видно из результатов работ [94, 149], представленных в таблице 1, полупроводниковые системы на основе оксидов меди и никеля являются наиболее стабильными по сравнению с системами, состоящими из чистых неблагородных металлов (из-за окисления поверхности), а также гидроксосоединений меди и никеля, и имеют близкие характеристики к

системам из благородных металлов (в частности Pt, Pd), что делает их перспективными для изучения.

Механизм электроокисления альдегидов до конца не изучен, однако можно выделить следующие факторы, определяющие эффективность полупроводникового катализатора в данном процессе: образование ОН групп на поверхности каталитического материала [12, 150] и его проводимость [148].

Образование NiOOH (Ni^{3+}) на поверхности NiO в 0.5 М КОН начинается при +0.4 В [154], в то время как образование CuOOH (Cu^{3+}) на поверхности CuO в 0.1 М NaOH начинается при + (0.3–0.34) В относительно Ag/AgCl (3.5М KCl) [155]. Данные работы [156] свидетельствуют о приблизительно таких же потенциалах образования CuOOH (Cu^{3+}) и NiOOH (Ni^{3+}) в 0.1 М NaOH на поверхности CuO и NiO соответственно. Исходя из представленных данных, образование ОН-групп на поверхности CuO термодинамически более выгодно, нежели чем на поверхности NiO .

NiO является полупроводником p-типа, однако отнесен к диэлектрику Мотта-Хаббарда ($E_g \sim 3.5\text{--}4.0$ эВ), что создает большие омические потери и снижает эффективность электроокисления различных веществ [148, 157]. С целью увеличения его проводимости, создания новых валентных состояний и, как следствие, увеличения эффективности процессов электроокисления используют допирование другими оксидами с иной валентностью, например WO_3 [148]. CuO является полупроводником p-типа, $E_g \sim 1.3\text{--}2.4$ эВ [158]. Допирование оксида меди (II) оксидом меди (I) позволяет также создавать новые валентные состояния. Наличие примесей Cu^{2+} в Cu_2O делает его полупроводником n-типа и значительно увеличивает его проводимость, что снижает омические потери и повышает эффективность катализатора. По совокупному анализу основных факторов, существенно влияющих на процессы электроокисления альдегидов, получение катализатора на основе оксидов меди по сравнению с системами из оксидов никеля химическими и электрохимическими методами является оптимальным объектом исследования [60, 159].

Одним из простых и малоизученных способов получения каталитических материалов на основе оксидов меди с возможностью варьирования достаточно большого числа параметров (плотность тока, потенциал, концентрация электролита, температура), что позволяет получать материалы с разной морфологией поверхности и фазовым составом, является разложение галогенидов меди (I) в щелочной среде. В работе [160] был получен CuCl на поверхности Cu, а затем окислен методом циклической вольтамперометрии. Состояние поверхности, а также продукты окисления в данной работе не исследуются, описывается лишь теоретический механизм окисления CuCl до CuO. При этом, показано, что полученный таким способом материал обладает электрокаталитической активностью в отношении к формальдегиду.

1.5 Заключение к Главе 1

Анализ литературы по тематике синтеза органо-неорганических гибридных материалов, состоящих из неорганических солей и проводящих полимеров, методом одностадийного и однофазного химического редокс синтеза с воспроизводимыми морфологическими свойствами показал крайне малое наличие публикаций. При этом, присутствует достаточно большое число публикаций по синтезу ОНГ методом многостадийного химического, электрохимического синтеза или различных вариантов их комбинаций. Такая низкая распространенность синтеза ОНГ одностадийным методом объясняется различием в реагентах и растворителях, используемых для получения проводящих полимеров и неорганических компонентов, а также сложности совмещения методов их управляемого синтеза. Система CuI-PPy является достаточно уникальной, так как удовлетворяет всем предъявляемым критериям одностадийного химического редокс-синтеза. При этом, полипиррол, полученный в ходе окислительной полимеризации, обладает достаточными проводящими свойствами в широком интервале pH для использования в электрохимической сенсорике. Тем не менее, в литературе отсутствуют работы по получению CuI-PPy методом одностадийного

химического редокс-синтеза с воспроизводимыми свойствами, что связано с значительным превышением константы скорости реакции образования CuI по сравнению с константой скорости окислительной полимеризации пиррола.

Материалы на основе иодида меди и его оксидов находят широкое применение в качестве бактерицидных агентов. Например, в сфере производства лакокрасочных материалов с антибиообрастающим эффектом, основным компонентом которых являются труднорастворимые в воде соединения меди. По сравнению с индивидуальным соединением меди, ОНГ материал с полимерной стабилизационной оболочкой, будет иметь более высокую агрегативную устойчивость в дисперсной среде, тем самым обеспечивать более равномерное содержание бактерицидного агента в лакокрасочном материале.

По многочисленным исследованиям (в том числе последних пяти лет) гетероструктуры на основе CuI являются катализаторами многих химических и электрохимических процессов. Однако, по тематике использования ОНГ материалов на основе CuI-проводящая полимерная оболочка в качестве электрокатализаторов встречается крайне мало работ. Следует отметить то, что проводящая полимерная оболочка для таких материалов выступает в качестве стабилизатора, препятствуя агрегации CuI при хранении, а также улучшает проводимость ОНГ. Данные свойства полимерной оболочки приводят к улучшению воспроизводимости электрокаталитических свойств материала.

Таким образом, получение ОНГ материала CuI-PPy методом одностадийного химического редокс-синтеза и исследование его бактерицидных свойств, а также получение материала «гетероструктура на основе CuI» – PPy и исследование его электрохимических свойств являются актуальными задачами.

Глава 2 Методика эксперимента

2.1 Приготовление растворов

В работе использовали следующие реактивы: пентагидрат сульфата меди марки ХЧ («Рухим»), иодид калия («Вектон») марки ХЧ, 0,1 М фиксальный раствор иода, гидроксид натрия марки ХЧ («Рухим»), пептон мясной (аминный азот 3.7%, Диаэм), дрожжевой экстракт (сухое вещество $\geq 94\%$, Диаэм), хлорид натрия (марка ХЧ, Vecton), дигидрофосфат калия (марка Ч, Диаэм), 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид (сокращенно – МТТ, марка Ч, Диаэм), изопропиловый спирт (марка ХЧ, Русхим). Пиррол 99% (Sigma Aldrich, Тауфкирхен, Германия) перед использованием перегоняли в атмосфере аргона. Нафион DE1020 (10%) фирмы DuPont (Sigma Aldrich, Тауфкирхен, Германия). Для приготовления всех рабочих растворов использовали тридистиллированную воду (тридистиллятор SZ97A). В качестве бактериальных клеток использовали ночную культуру *E.coli* BB.

2.2 Химический редокс-синтез органо-неорганического гибридного материала CuI-PPy

Синтез вели 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 Главе 3. 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.

2.3 Методы аттестации полученных материалов

2.3.1 Растровая и просвечивающая электронная микроскопия

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. Препарирование образцов для растровой электронной микроскопии осуществляли следующим образом. Полученные материалы диспергировались в среде изопропилового спирта (масс. >98%), после чего суспензию наносили капельным методом на свинцовые подложки 5×5 мм и высушивали. Концентрация суспензии составляла ~1 мг/мл. Данные, полученные на микроскопе, представлялись в виде микрофотографий. Препарирование образцов для просвечивающей электронной микроскопии осуществляли также путем диспергирования полученных материалов в среде изопропилового спирта (масс.>98%) с последующим капельным нанесением на специальные сеточки, содержащие углеродную пленку. Концентрация суспензии составляла 0.1 мг/мл. Обработка микрофотографий проводилась с помощью программного обеспечения ImageJ.

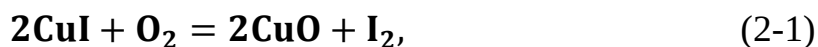
2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы снимали на приборе ДРОН-4 и Empyrean (PANalitical, Нидерланды) в диапазоне углов 2θ 10° до 85° со скоростью развертки 2° в минуту с временем накопления 5 с в геометрии Брегга-Брентано. Для записи рентгенограмм полученные порошки диспергировали в среде изопропилового спирта (wt.>98%) с последующим нанесением капельным методом на рентгеноаморфное стекло. Далее в полученном виде образец вставлялся в специальную кювету. Излучение использовалось $\text{CuK}\alpha$, длина волны составляла 1,540 Å. Для расшифровки рентгенограмм использовали базу данных JCPDF.

2.3.3 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ в сочетании со сканирующей дифференциальной калориметрией проводили на приборе STA 409 Luxx (NETZSCH, Германия) при следующих условиях: температурный интервал от 35°C до 500°C, скорость нагрева 5°C/мин.

По данным авторов работы [161] уже при 100°C на воздухе CuI начинает превращаться сначала в Cu₂O, затем в CuO. По этой причине содержание CuI в композите рассчитывали по уравнению реакции (1) с учетом стехиометрии:



В соответствии с уравнением реакции (1) итоговая формула для расчета процентного содержания CuI в ОНГ примет вид:

$$\frac{\omega(\text{CuO}) \cdot M_r(\text{CuI})}{M_r(\text{CuO})}, \quad (2-2)$$

2.3.4 Элементный Н, С, N, S анализ

Элементный Н, С, N, S, О анализ проводили на приборе Vario EL cube (Elementar, Германия).

2.4 Модификация поверхности стеклоуглеродного электрода для электрохимических исследований в кислых и щелочных средах

Модификацию поверхности СУЭ осуществляли капельным методом. Готовили суспензию CuI, CuI-PPy, Ni НВ в изопропанолe с концентрацией 10 мг/мл при ультразвуковом диспергировании (каталитические чернила), затем наносили суспензию капельным методом на поверхность электрода в заданном количестве. В конце прибавляли 0.5 мкл в одной экспериментальной серии 0.6 масс. %, а в другой 0.06 масс. % Nafion DE 1020, приготовленного в среде изопропилового спирта. В случае модификации СУЭ никелевыми нановолокнами (Ni НВ) использовали 0.6 масс. % Nafion DE 1020. После всех процедур электрод сушили на воздухе в течении 10 минут.

Никелевые нановолокна были синтезированы методом химического восстановления хлорида никеля гидразин-гидратом в среде этиленгликоля в присутствии внешнего магнитного поля [162]. Полученные волокна никеля, имеющие размеры 150 – 250 нм в толщину и 10 – 50 мкм в длину по данным СЭМ.

2.5 *In situ* электроокисление материалов CuI и CuI-PPy

Суспензии материалов CuI или CuI-PPy (10 мг/мл) наносили на поверхность СУЭ капельным методом по 0.5 мкл последовательно 4 раза с промежуточной сушкой на воздухе в течении 5 минут. После нанесения материалов наносили также капельным методом изопропанольный раствор Nafion DE 1020, как описано в п. 2.4.

Вольтамперограммы и хроноамперограммы снимали в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате PGSTAT Autolab 302N. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластину, в качестве электрода сравнения использовали ртутно-оксидный электрод.

Электросинтез вели путем электроокисления CuI или CuI-PPy, нанесенных на СУЭ капельным методом, в потенциостатическом режиме в 0.1 М NaOH при 0.5 В по Hg/HgO в течении 2-х ч. В пересчете на активный компонент масса катализатора на электроде по расчетным данным составила 21.8 мкг. Были получены 2 образца: ЭО CuI, ЭО CuI-PPy. Потенциал окисления CuI выбирался исходя из данных по электроокислению CuI на СУЭ в щелочной среде, опубликованных в работе [163].

Фоновые токи на ЭО CuI и ЭО CuI-PPy измерялись следующим образом: 1) полученные электроды поляризовали в стационарном режиме в фоновом электролите (0.1 М NaOH) при 0.6 В по Hg/HgO. Затем отключали поляризацию и измеряли ПРЦ, включая дополнительно перемешивание. С течением времени ПРЦ уменьшался; 2) дожидались падения ПРЦ до значения 0.49–0.50 В, затем включали поляризацию и записывали хроноамперограмму. Для получения серии хроноамперограмм шаги 1 и 2 повторяли заданное количество раз.

Апроксимацию проводили для количества точек, при котором коэффициент корреляции соответствовал значению не меньше 0.99.

2.6 Определение антибактериальной активности

Изучение антибактериальных свойств CuI и CuI-PPy проводили двумя способами. Колонию *Escherichia coli* BB, выращенную на твердой среде (LB, 2 % агар) инокулировали в 10 мл LB для получения ночной культуры.

В первом варианте суспензию CuI или CuI-PPy добавляли в питательную среду с *E.coli* ($OD_{600}=0.089A$, $l_{\text{куветы}}=1$ см) 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°C. Состав питательной среды: пептон мясной – 10 г/л, дрожжевой экстракт – 5 г/л, хлорид натрия – 10 г/л, pH = 7.8. Во втором варианте были приготовлены лакокрасочные составы на основе алкидной краски (эмаль Dail, производство НПП «Рогнеда») и CuI (или CuI-PPy), которыми покрывали стеклянные пластины 2.5×2.5 см² методом контактного нанесения. Лакокрасочный состав готовили следующим образом. Отбирали 1 мл алкидной краски, масса которой составила 0.81 г. Затем к отобранному объему добавляли 2 мл толуола и перемешивали до равномерной консистенции. После этого добавляли 1 мл суспензии CuI (0.65 г/мл) и CuI-PPy (0.72 г/мл) в изопропиловом спирте с последующим ультразвуковым перемешиванием в течении 15 минут. После высыхания в течении суток стеклянные пластины с лакокрасочными покрытиями в условиях ламинарного потока воздуха помещали в чашки Петри, содержащим буферный раствор (50 mM KH_2PO_4 , 8 мл) и клетки *E.coli* ($OD_{600}=0.1A$, $l_{\text{куветы}}=1$ см). Инкубирование проводили при 37°C в течение 12-ти, 3-х, 1-го часа. Далее буферную среду с клетками *E.coli* отбирали с помощью пипетки Пастера и проводили МТТ-тест [164]. Для проведения МТТ-теста готовили рабочий раствор с концентрацией 5 мг МТТ на 1 мл буферного раствора. Полученный раствор добавляли в буферный раствор, содержащий клетки *E.coli* после инкубирования, со стеклянными пластинами с нанесенным лакокрасочным покрытием так, чтобы итоговая концентрация МТТ составила 0.5 г/л. Далее растворы помещали в инкубатор на 6 часов для

окрашивания живых клеток при 37°C. После процедуры окрашивания растворы центрифугировали, сливали надосадочную жидкость и добавляли 5 мл раствора 50% изопропанол+0.05 М HCl, для растворения образовавшегося формазана. После полного растворения формазана снимали спектры УФ-видимой области на спектрофотометре Multiskan Sky 1530-800464C.

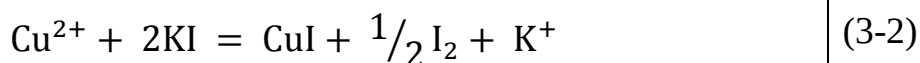
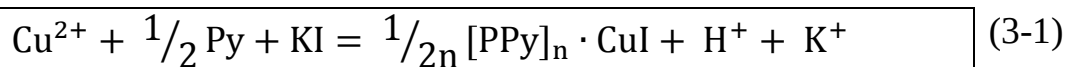
Глава 3 Синтез ОНГ материалов и их аттестация

При синтезе органо-неорганических гибридных материалов предполагается, что образование и рост полимерной пленки будет происходить преимущественно на поверхности формирующихся частиц CuI и стенок сосуда, в котором происходит синтез, так как пиррол и его олигомерные и полимерные формы хорошо сорбируются на поверхностях многих неорганических соединений [165, 166, 167, 168, 169, 170]. Размер получаемых частиц CuI зависит от порядка и скорости смешения реагентов, а также скорости перемешивания [171]. Для формирования иодида меди прекурсорами соли являются сульфат меди и иодид калия, из которых в результате быстрой редокс-реакции формируется труднорастворимая соль меди (I). При синтезе по данной схеме, при прямом смешении Cu^{2+} и I^- , как правило, размер частиц CuI находится в микрометровом диапазоне [172, 173, 174], реже в нанометровом [175, 176], так как константа реакции образования CuI достаточно велика ($10^7 \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$) [176]. В одном из методов для схожих типов реакций рекомендуется брать объемное соотношение реагентов не менее 1:5 при стехиометрической итоговой концентрации реагентов [171] для получения частиц наименьшего размера при больших скоростях реакций. В случаях очень больших значений констант реакций используются и более высокие соотношения реагентов 1:10 или даже 1:20. Таким образом, в качестве одного из подходов к синтезу ОНГ на основе иодида меди можно использовать варьирование соотношения компонентов в реакционной смеси.

3.1 Синтез CuI-PPy по реакционной схеме 1 [163]

В схеме 1 представлены реакции, протекающие при синтезах.

Схема синтеза № 1



По схеме синтеза № 1 (реакция (3-1)) взаимодействие меди (II) с иодид-анионами приводит к образованию иодида меди (I) и молекулярного иода (реакция (3-2)) с последующим окислением пиррольного мономера до полипиррола. Окисление пиррола с формированием полипиррола может осуществляться как непосредственно ионами меди (II) [177, 178], так и молекулярным иодом, являющимся продуктом реакции образования иодида меди. При достаточно быстром образовании олиго- и полимерных цепей полипиррола рост кристаллов неорганической фазы должен ограничиваться адсорбирующимися на них полимерными частицами, как это происходит при одноэтапном синтезе для аналогичных систем (Pd-PPy [150, 179], Pb-PPy [30, 180, 181]). Для увеличения концентрации олигомерных форм пиррола и ускорения реакции полимеризации в раствор дополнительно вводили I_2 перед тем, как внести $CuSO_4$. Промежуток времени, через который от начала смешения реагентов в раствор синтеза вводился сульфат меди, также варьировали. Начальная концентрация реагентов при синтезе по реакции (3-1) подбиралась опытным путем. В таблице 2 представлены условия проведенных синтезов по схеме 1.

За ходом реакции следили по спектрам УФ-видимой области. Рост поглощения означал активное протекание реакции образования CuI -PPy. Падение величины поглощения по отношению к предыдущим измерениям свидетельствовало о прекращении активного образования продукта и его оседании на дне и стенках реакционного сосуда.

Таблица 2 – Условия синтеза по схеме 1, размер и содержание неорганического компонента в композите CuI-PPy

№ п/п	Состав раствора	Условия синтеза	время, ч	Размеры CuI	CuI, % (TGA)	CuI, % (HCNS)	CuI, % (EDX)
1	CuSO ₄ – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I ₂ – 2 мМ	CuSO ₄ добавляли спустя 7 минут после добавления I ₂ , KI, Py	1.7	1–5 мкм	-	86.8	-
2	CuSO ₄ – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I ₂ – 1 мМ	CuSO ₄ добавили сразу после добавления I ₂ , KI, Py	2.5-3	1–4 мкм	-	87.6	-
3	CuSO ₄ – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 50 мМ, I ₂ – 1 мМ	CuSO ₄ добавляли спустя 10 минут после добавления I ₂ , KI, Py	3-3.5	2.0–3.5 мкм	84.6	89.8	-
4	KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I ₂ – 2 мМ	В раствор добавляли сразу KI, I ₂ , Py	3	-	-	-	-
5	KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I ₂ – 1 мМ	В раствор добавляли сразу KI, I ₂ , Py	6	-	-	-	-
6	CuSO ₄ – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 100 мМ	CuSO ₄ добавляли спустя 10 минут после добавления I ₂ , KI, Py	3-3.5	1-5 мкм	94.5	92.9	-
7	CuSO ₄ – 1.5 мМ, KI – 3 мМ, Py – 10 мМ, I ₂ – 0.5 мМ	CuSO ₄ добавляли спустя 1 час после добавления I ₂ , KI, Py	7	0.9–2.3 мкм	-	-	77.9
8	CuSO ₄ – 1.5 мМ, KI – 3 мМ, Py – 10 мМ, I ₂ – 0.5 мМ	CuSO ₄ добавляли спустя 2 час после добавления I ₂ , KI, Py	5.5	1.2–5.2 мкм	-	-	-

На рисунке 1 представлены спектры поглощения в УФ-видимой области индивидуальных компонентов-реагентов, используемых в химических редокс-синтезах.

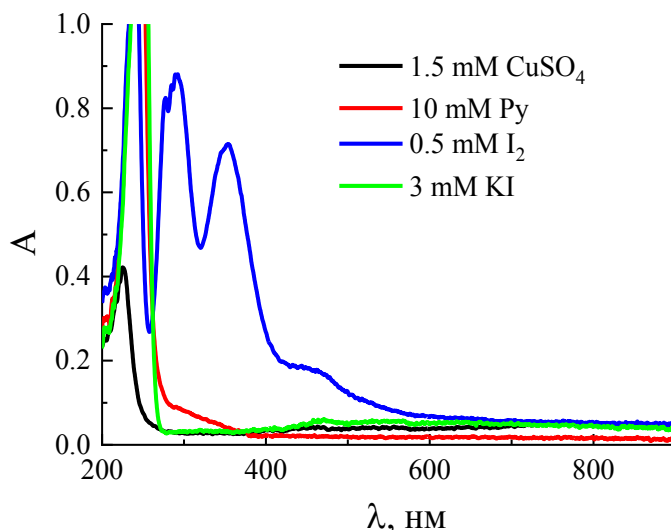


Рисунок 1 – Спектры индивидуальных компонентов

Cu (II) и иод в качестве исходных реагентов имеют характерное поглощение в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Анион иодида и пиррол могут поглощать при 200 нм. Иод поглощает при 300, 360 и 450 нм.

На рисунках 2, 11 представлены типичные спектры УФ-видимой области, снятые в процессе проведения химических редокс-синтезов через определенные промежутки времени. Спектры для всех типов синтезов, описанных в таблице 2, имеют общий характер. Рассмотрим подробнее изменение спектров поглощения реакционной смеси на примере синтеза № 1 (таблица 2). Для синтеза использовали смешанный водный раствор 100 мМ Py, 30 мМ KI, 2 мМ I₂, затем, через 30 мин от начала реакции, в реакционную смесь добавляли 15 мМ сульфат меди. Как видно из рисунка 2а, в области длин волн 350–500 и 650–900 нм через 7 мин после смешения пиррола, иодида калия и иода начинает проявляться поглощение олигомерной фракции пиррола, а после добавления сульфата меди поглощение возрастает в связи с образованием коллоидной фазы [182, 183, 184]. По данным работ [185, 186] в вышеуказанных интервалах на спектрах поглощения частиц CuI в разных

средах выраженных пиков не наблюдается, но присутствует увеличение поглощения начиная от 350 нм и далее в УФ область по сравнению с видимой областью и ближним ИК. У авторов работы [187] спектр поглощения УФ-видимой области частиц CuI имеет пик при 390 нм на фоне достаточно большого поглощения во всей области спектра. По-видимому, такие расхождения связаны с различным соотношением моно-полидисперсных частиц CuI. Следует отметить, что в синтезах, где присутствует I₂, после смешения реагентов исчезает слабовыраженный пик при 300 нм, характерный I₂ (рис. 2б), а в синтезах, где I₂ отсутствовал в качестве добавки, ускоряющей полимеризацию пиррола, вместо слабовыраженного пика при 300 нм наблюдался резкий подъем поглощения в УФ область.

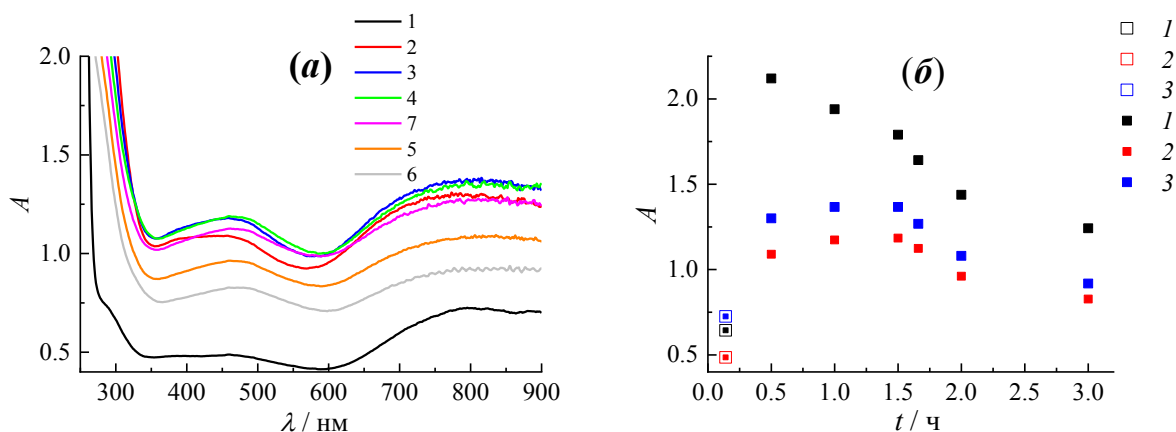


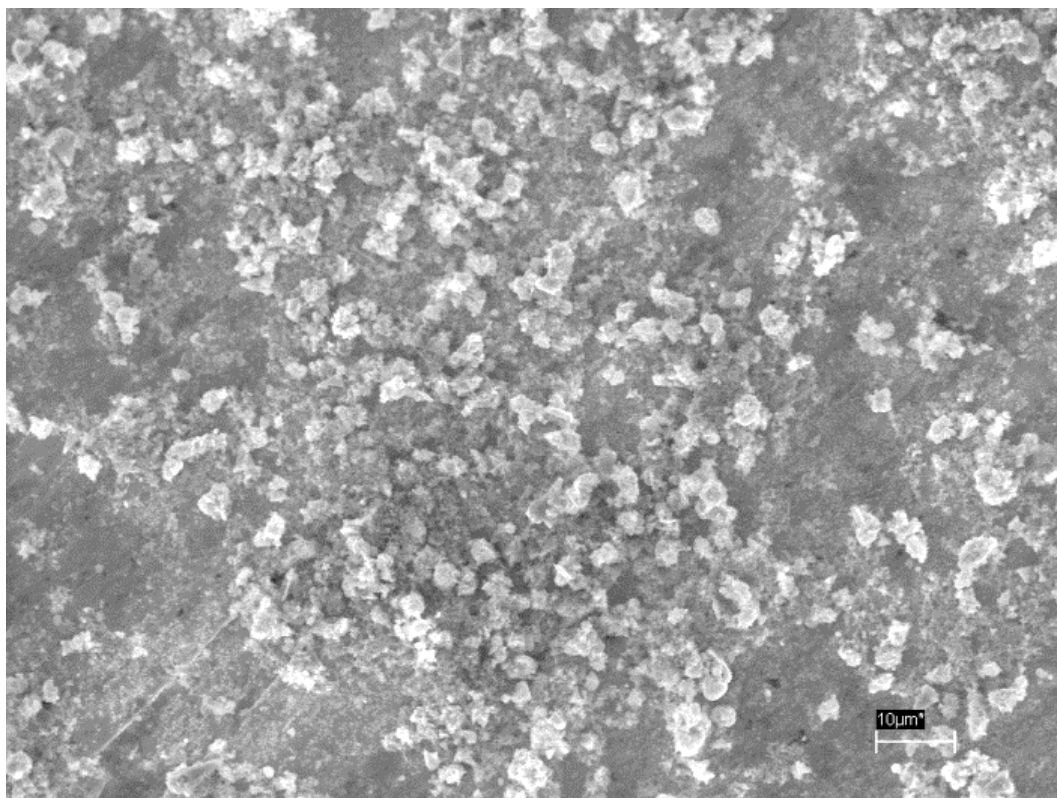
Рисунок 2 – (а) спектры поглощения системы с течением времени после смешения для систем Py-KI-I₂: 1 – 7 мин и Py-KI-I₂-CuSO₄: 2 – 30 мин, 3 – 1 ч, 4 – 1.5, 5 – 1.7 ч, 6 – 2 ч, 7 – 3 ч, (б) зависимость величины поглощения от времени для разных длин волн. 1 – 300 нм, 2 – 470 нм, 3 – 795 нм. Пустые точки – исходная смесь пиррола, иодида калия и иода.

Заполненные – та же смесь после добавки сульфата меди. Синтез № 1, таблица 2

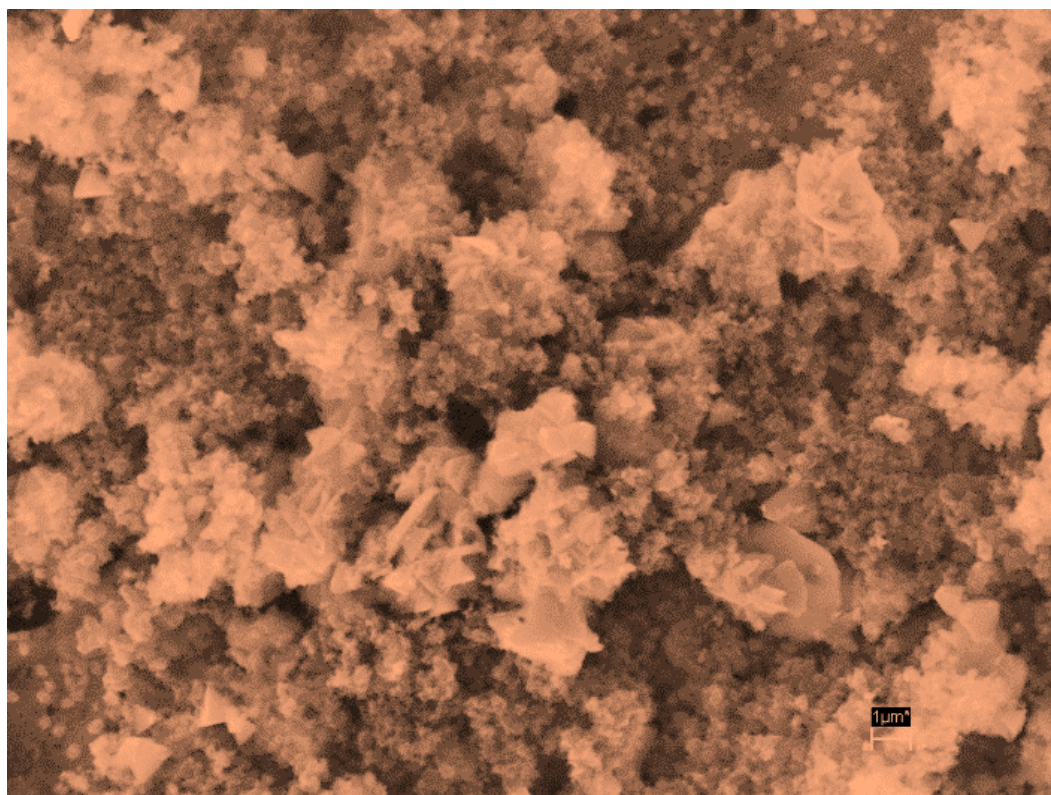
На рисунке 2б показано изменение поглощения с течением времени в ходе синтеза №1 (таблица 2) также для длин волн 470 и 795 нм. Видно, что в промежутке от начала синтеза до 1.5 ч наблюдается рост величины поглощения, характеризующий увеличение олигомерной и коллоидной фракций. Последующее снижение поглощения свидетельствует о постепенном оседании фракций сформированных твердых фаз CuI-PPy. Приведенные данные указывают на то, что введение сульфата меди в реакционную смесь

вызывает быстрое протекание реакции образования фазы иодида меди, поэтому в дальнейшем поглощение практически не увеличивается. Реакция (3-2) пиррола с выделившимся в ходе первой реакции иодом является более медленной, в результате следует ожидать от формирующихся композитных материалов морфологической неоднородности и неоднородного состава. Изменение концентраций, последовательности и времени добавления реагентов (см. условия синтеза в таблице 2) несущественно сказываются на наблюдаемых в спектрах поглощения закономерностях. В приложении 1 приведены спектры УФ-видимой области остальных проведенных синтезов по схеме 1.

Поскольку кинетические особенности процесса синтеза по реакционной схеме 1, несмотря на вариации условий синтеза, практически не изменялись, т.е. происходило быстрое формирование кристаллов иодида меди и медленная полимеризация пиррола, за время которой параллельно шла седиментация образовавшейся твердой фазы и, вероятно, оствальдовское созревание кристаллов иодида меди, то следовало ожидать примерно одинаковой морфологии от образующихся композитов. Осадок, образовавшийся после реакции, ресуспендировался, как описано в Главе 2, и анализировался при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ). Микрофотографии, характеризующие типичную морфологию образцов, полученных по реакционной схеме 1 в условиях, описанных в таблице 2, представлены на рисунках 3 – 8. На всех рисунках видны полимерные частицы полипиррола и кристаллы, имеющие форму треугольной пирамиды, размер и количество которых несколько отличается в зависимости от условий синтеза.

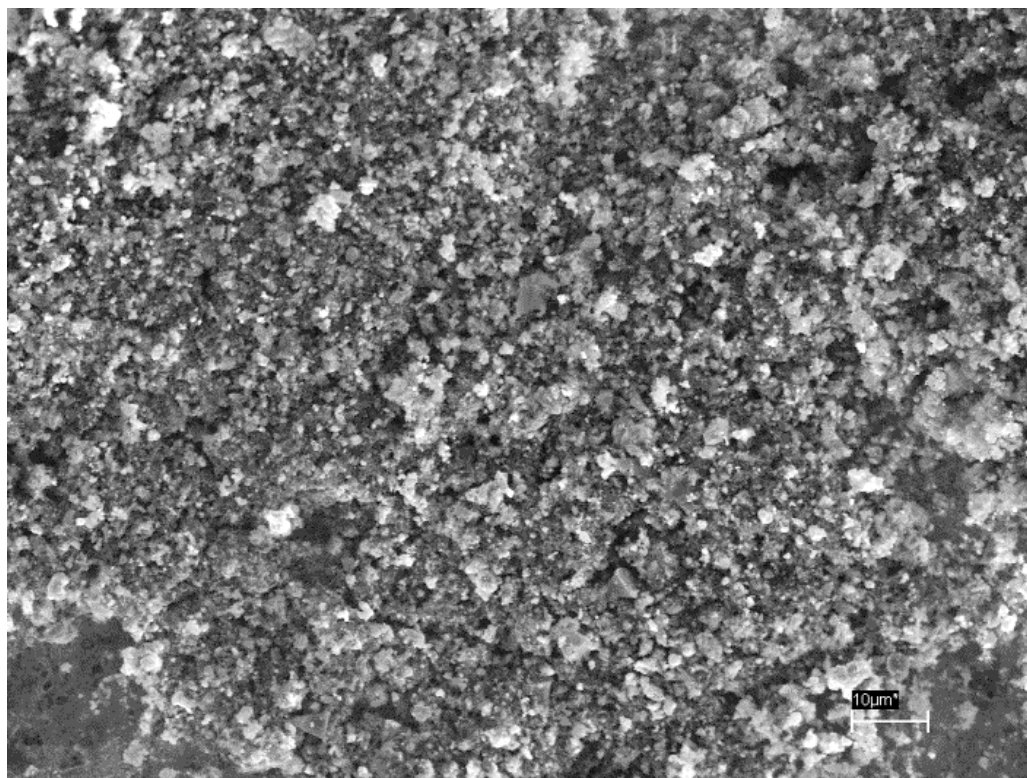


a

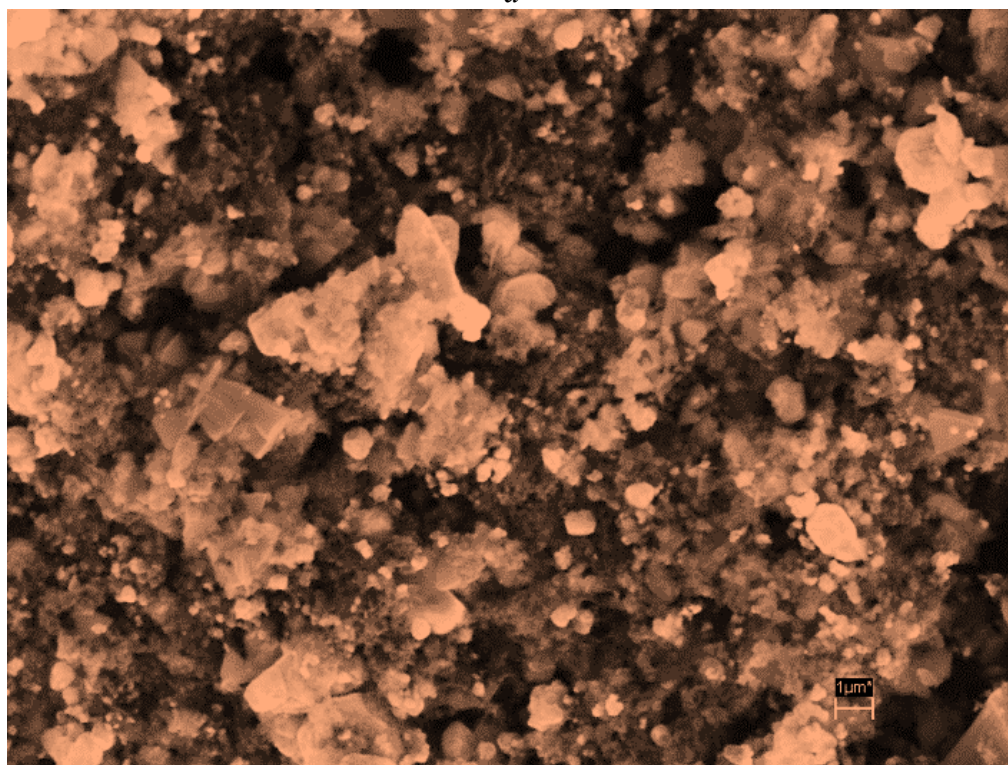


б

Рисунок 3 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 1 (таблица 2). (*a*) увеличение 2000 раз, (*б*) увеличение 10000 раз. Размер видимых кристаллов неорганической фазы составляет 1–5 мкм

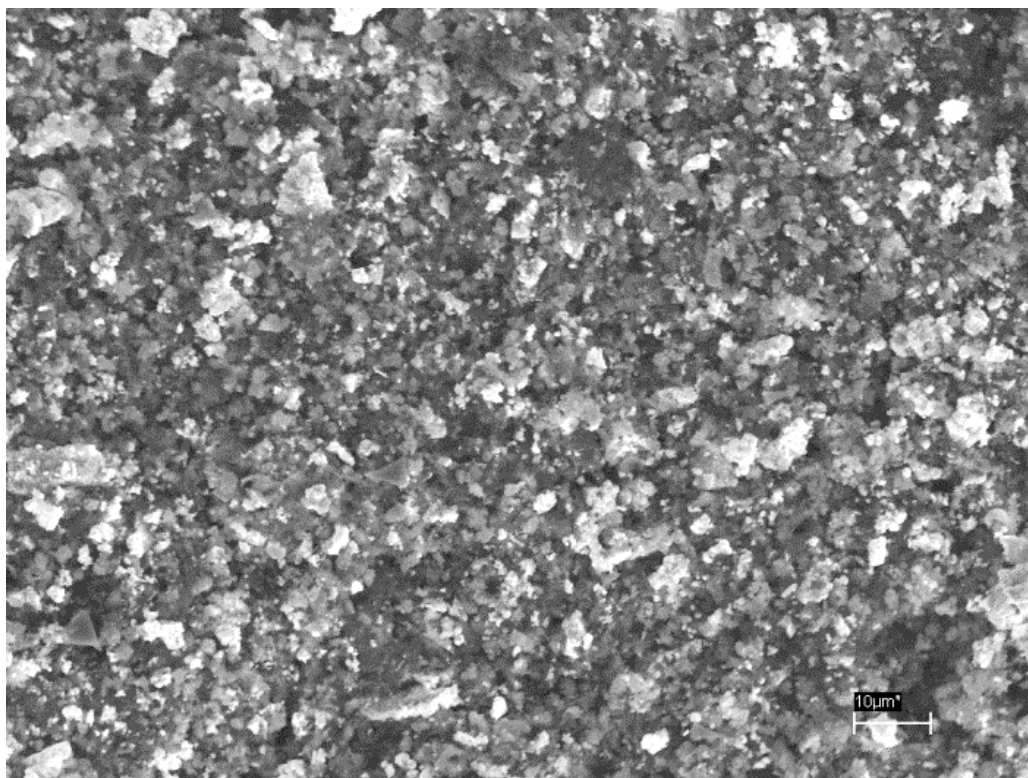


a

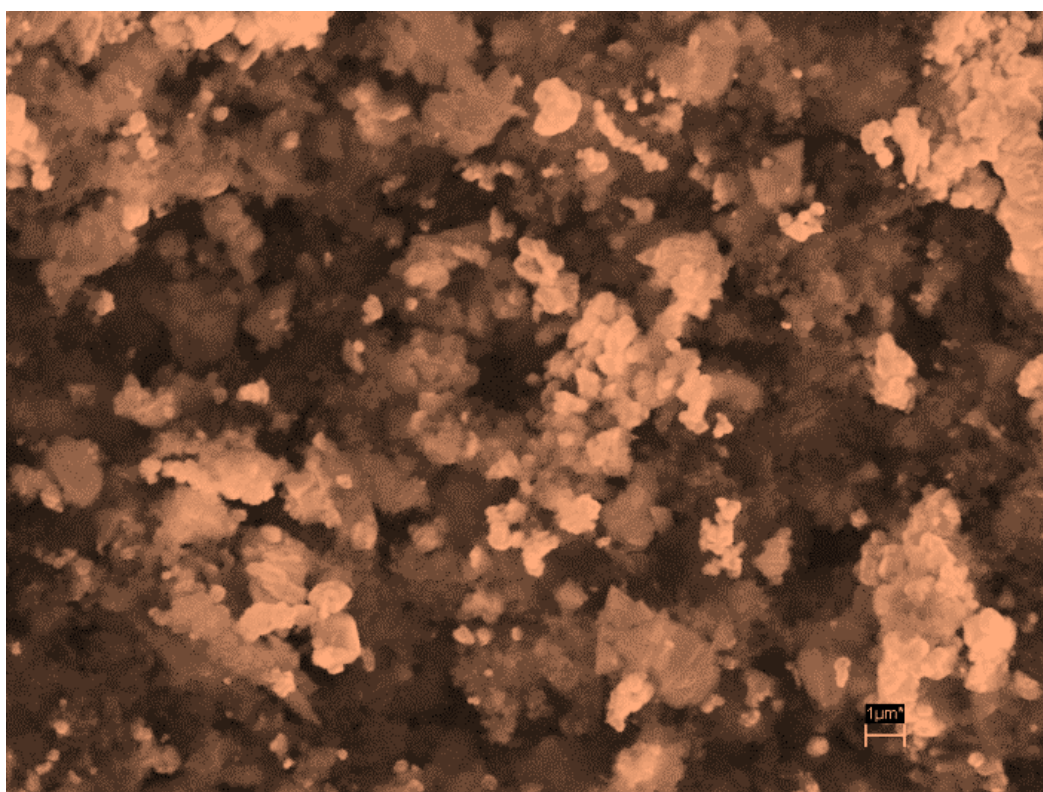


б

Рисунок 4 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 2 (таблица 2). (а) увеличение 2000 раз, (б) увеличение 10000 раз. Размер видимых кристаллов лежит в пределах от 1 до 4 мкм

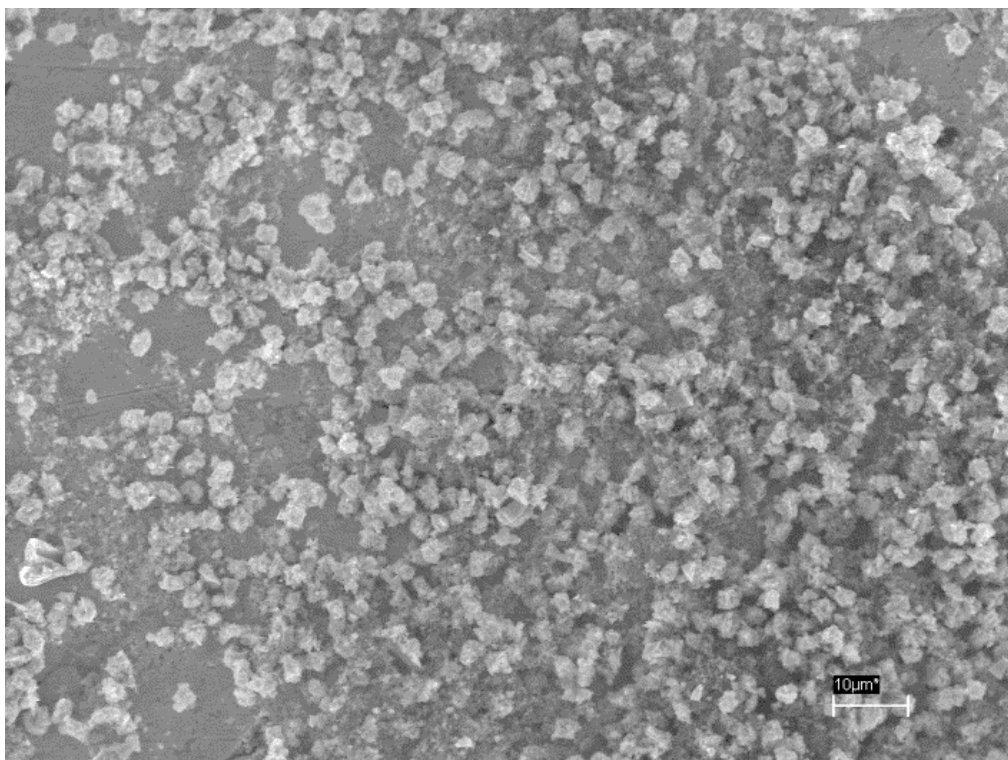


a

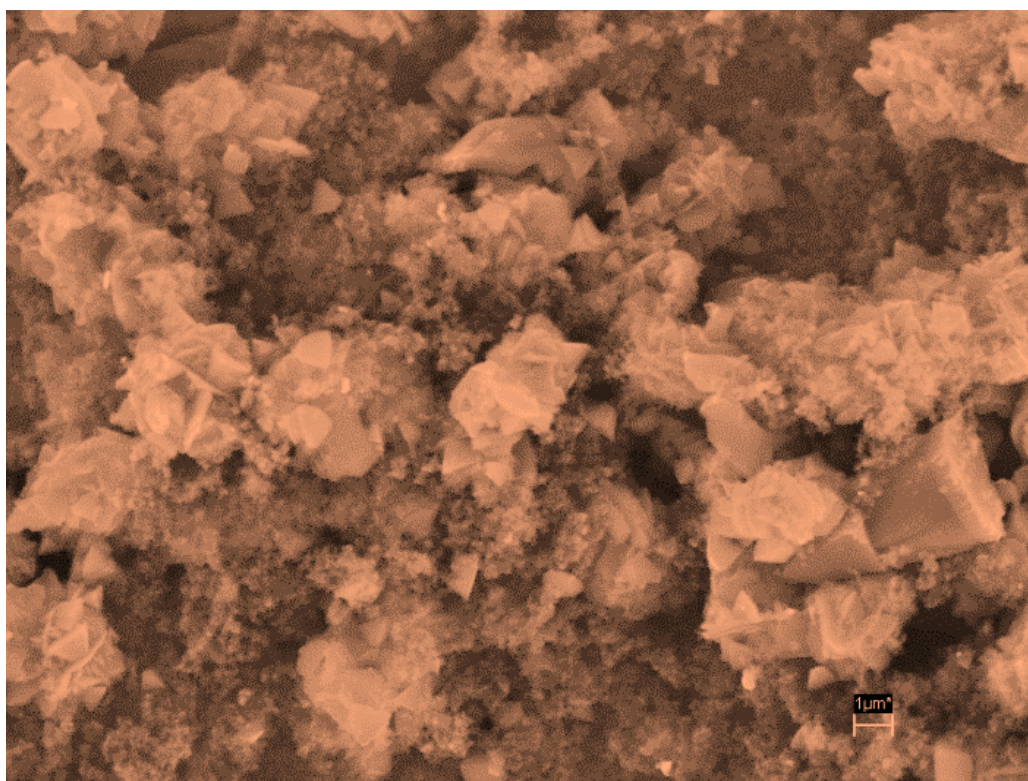


б

Рисунок 5 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 3 (таблица 2). (а) увеличение 2000 раз, (б) увеличение 10000 раз. Размер видимых кристаллов составляет примерно 2–3.5 мкм

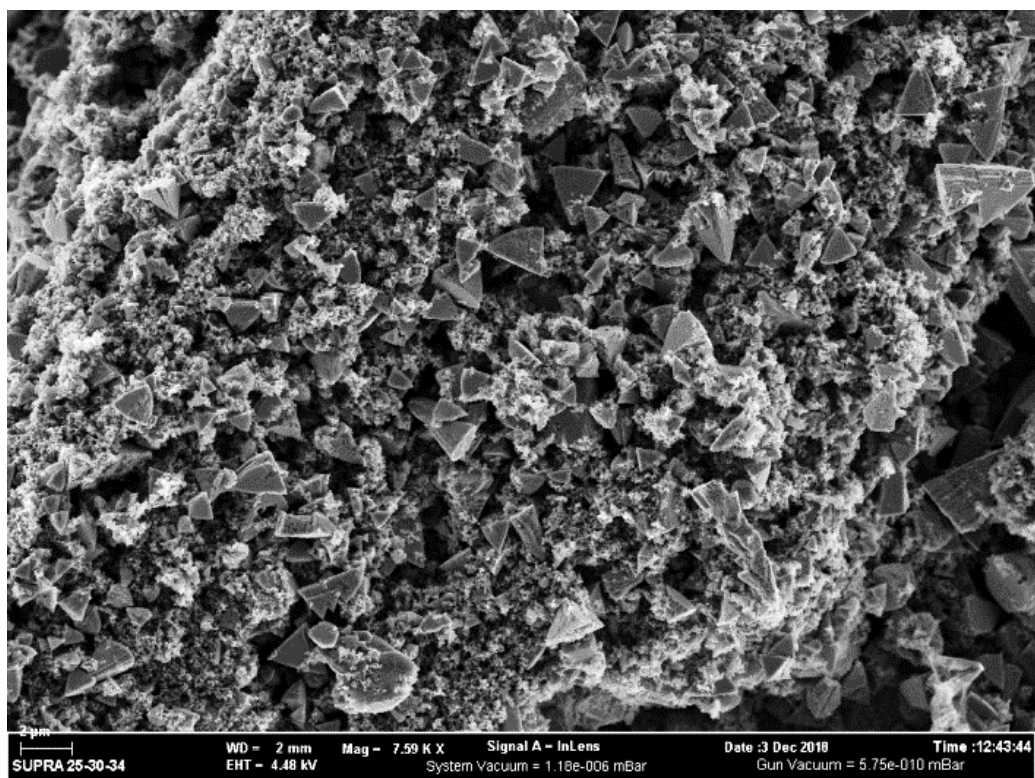


a

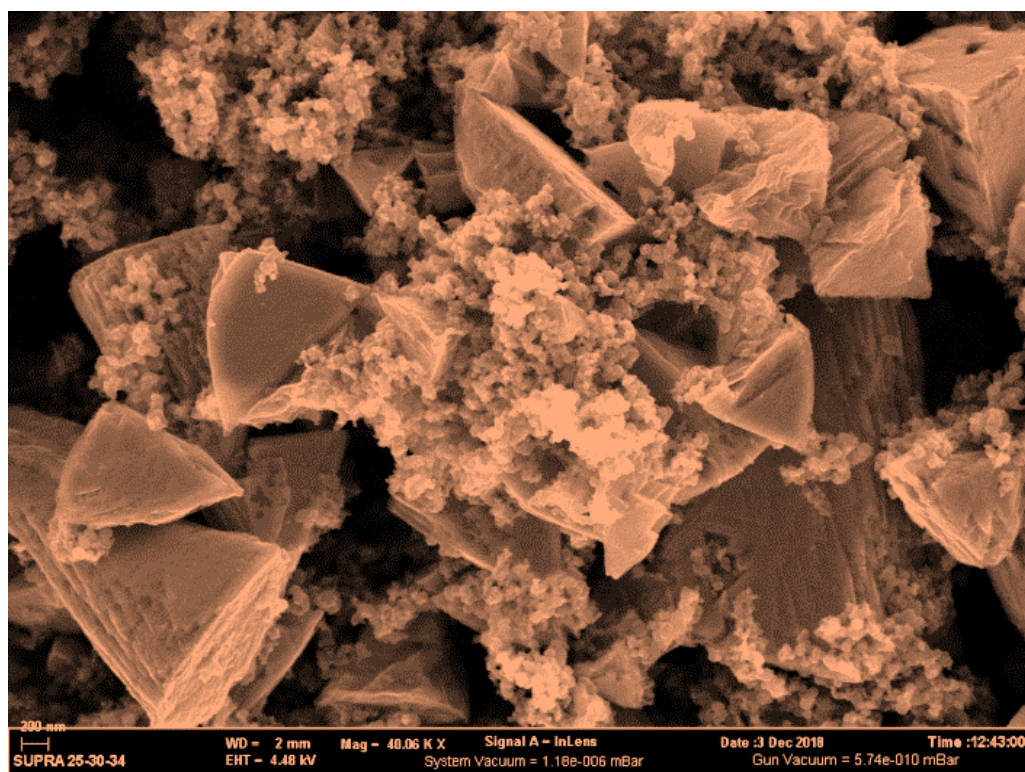


б

Рисунок 6 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 6 (таблица 2). (а) увеличение 2000 раз, (б) увеличение 10000 раз. Размер видимых кристаллов находится в интервале 1–5 мкм

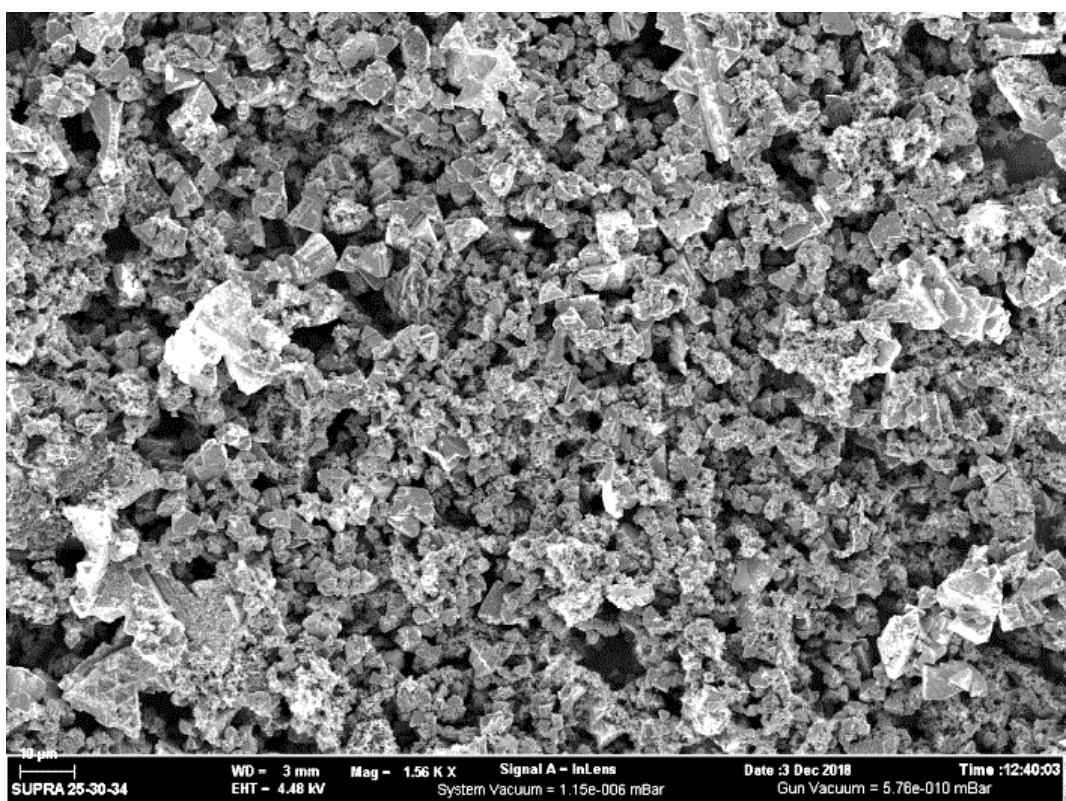


a

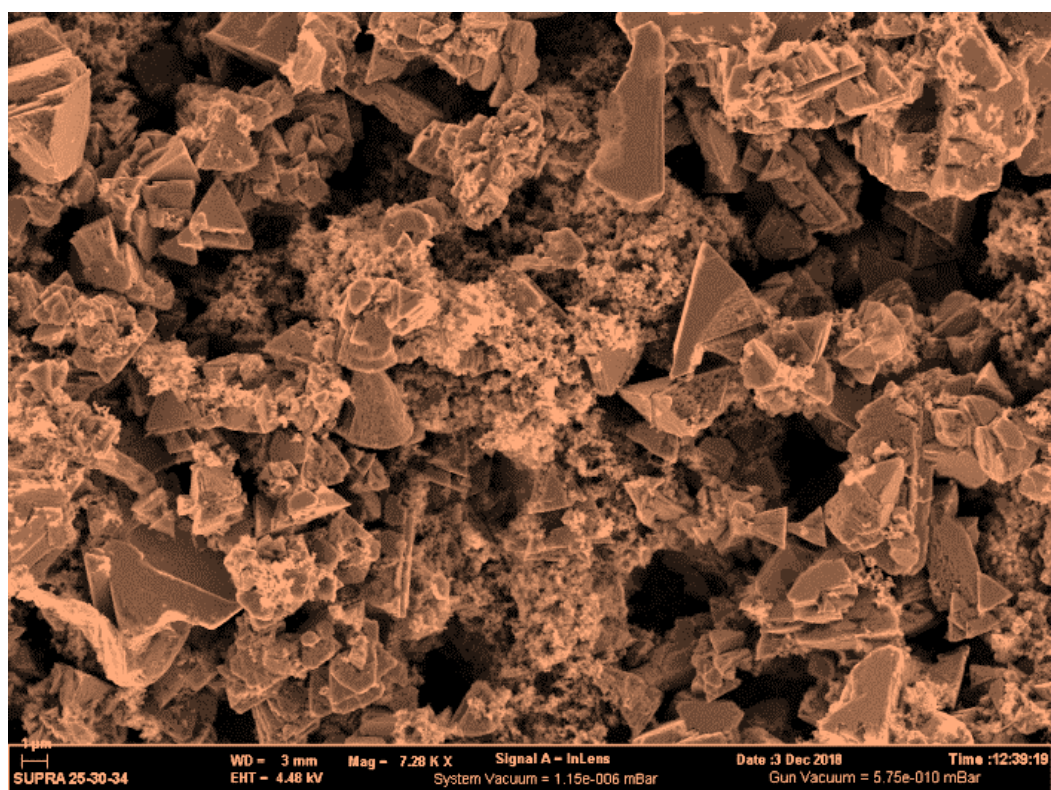


б

Рисунок 7 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 7 (таблица 2). (а) увеличение 7600 раз, (б) увеличение 40000 раз. Размер видимых кристаллов составляет 0.9–2.3 мкм, основной диаметр 1.6 мкм



a



б

Рисунок 8 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 8. (а) увеличение 7500 раз, (б) увеличение 40000 раз. Размер кристаллов иодида меди составляет 1.2–5.2 мкм. Средний размер кристаллов 2.3 мкм, стандартное отклонение 1.6 мкм

Анализ приведенных микрофотографий показывает, что уменьшение концентраций реагентов на порядок (для CuSO_4 с 15 мМ до 1.5 мМ, для KI с 30 до 3 мМ, Ру со 100 до 10 мМ) при наличии в системе KI (синтезы 7, 8 по сравнению с синтезами 1–6) не приводит к существенному изменению размеров кристаллов неорганической фазы или иным улучшениям морфологии композитов. Образцы, полученные по схеме 1, остаются двухфазными.

Рентгенофазовый анализ подтвердил кристаллическую природу содержащихся в таких образцах частиц неорганической фазы. На рисунке 9 представлены типичные рентгенограммы на примере образцов CuI-PPu , полученных в синтезах №1 и №8. Красным обозначены рефлексы CuI по картотеке JCPDF № 83–1137, соответствующие структуре маршита. Рентгенограммы других образцов отличаются мало и приведены в качестве примера в Приложении.

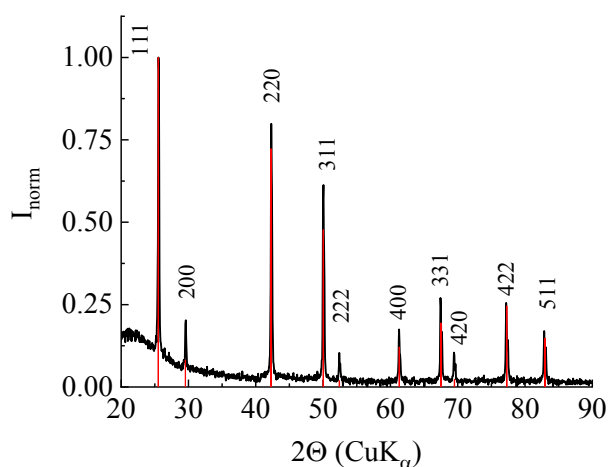


Рисунок 9 – Рентгенограмма образца CuI-PPu , синтез № 1

На рисунках 10а, 10б представлены ТГА-ДСК кривые для образцов CuI-PPu , полученных в результате синтезов № 3, № 6. Содержание CuI в образцах, рассчитанное по формуле (2-2), приведено в таблице 2.

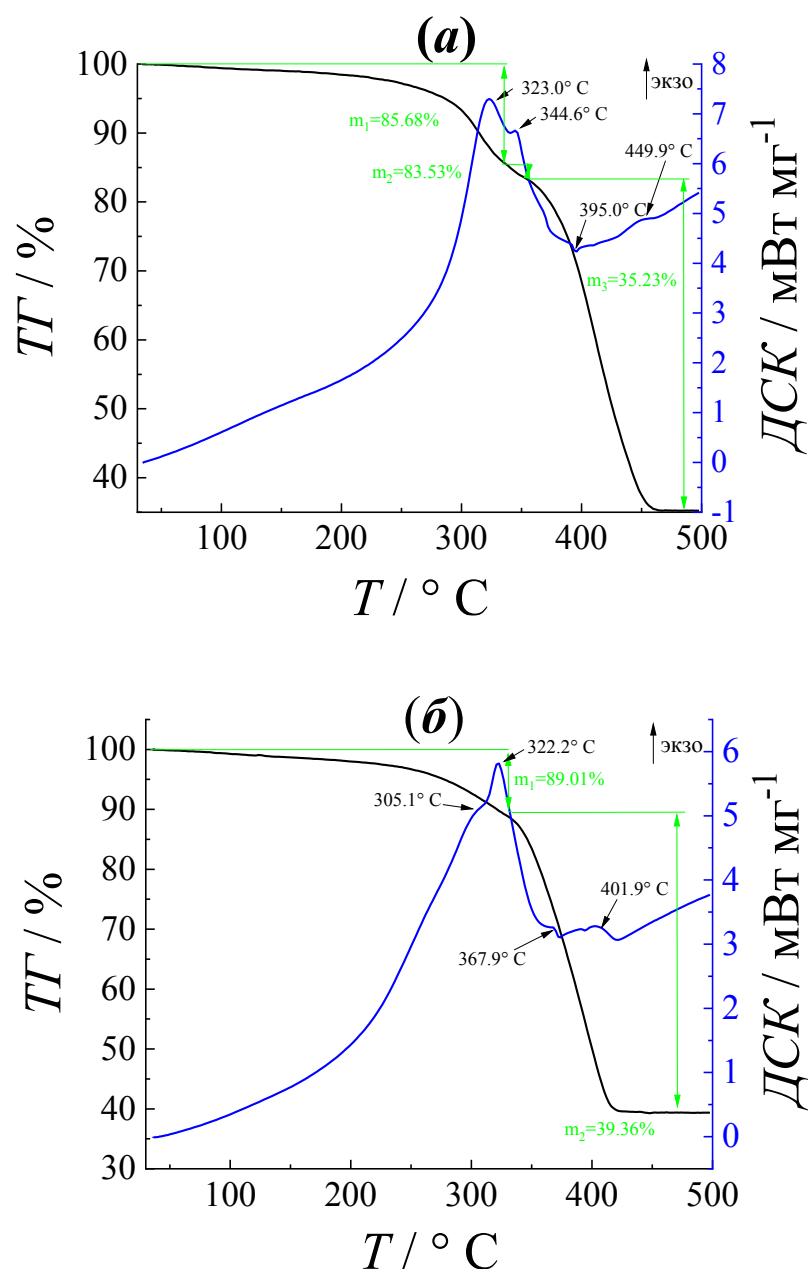


Рисунок 10 – ТГ-кривые для образцов, полученных в ходе синтеза № 3 (а) и 6 (б)

Для расшифровки полученных термограмм использовали результаты исследований, известные в литературе. Так, в работе [161] приведены рентгенограммы термического разложения CuI в воздушной среде при разных температурах. Начиная с 200°C исчезают рефлексы, характерные для фазы CuI и начинают проявляться рефлексы фазы CuO вплоть до 300°C . Рефлексов, характерных для оксидных фаз неполного окисления меди (например, Cu_2O) в работе не приведено. Авторы [188] в своей работе приводят аналогичные данные РФА. В работе [189] представлены результаты ТГА-ДСК для CuI , где

авторы путем сопоставления потери массы по ТГ с расчетными данными стехиометрических соединений делают вывод о происходящих реакциях. Так, по их мнению, при 99.5–160.7°C происходит выделение I_2 , при 220–280°C выделение I_2O_2 и образование Cu_2O в интервале 280–295°C. При 295°C наблюдается резкий подъем и далее плавное увеличение массы до 320°C. Авторы не комментируют этот эффект, однако, с учетом вышеуказанных работ, он должен быть связан с образованием CuO . В [190] приведена ДГА-ДСК с конечным продуктом разложения CuO , однако в этой работе разложение CuI начинается с 400°C. В [191] приведены ТГА-ДСК-кривые для полипиррола, полученного в ходе окислительной полимеризации. Термодеструкция полипиррола характеризуется вялотекущими процессами разрушения полимерной цепи, начало которых наблюдается уже при температуре ниже 100°C, и в виде двухступенчатой реакции продолжается до 250°C, когда полимер теряет около 10-12% своей массы. Затем, после максимума тепловыделения при 232°C, происходит медленная деструкция до 400°C с почти равномерной скоростью газовыделения, характерного для реакций карбонизации некоторых гетероциклических соединений.

В композитных материалах процессы, происходящие с индивидуальными компонентами, могут достаточно сильно смещаться по температурной шкале [191]. Представленные на рис.10 ТГА-ДСК кривые носят сложный характер и являются трудноинтерпретируемыми, однако пик при ~ 320 °C можно отнести, по-видимому, к пику образования оксида меди, а смещение пика в сравнении с литературными данными свидетельствует в пользу того, что полученный CuI -PPy является ОНГ материалом, а не просто смесью двух компонентов.

3.2 Синтез CuI -PPy по реакционной схеме 2 [163]

Поскольку модификация условий синтеза по реакционной схеме 1 не привела к заметному изменению морфологии ОНГ, т.е., скорость образования иодида меди [176] в реакции (3-1) заметно превышает скорость образования полпиррола по реакции (3-2) с использованием окислителей типа $FeCl_3$, I_2 [192],

даже при введении дополнительного окислителя – иода, то схему синтеза было решено модифицировать. Из исходных реагентов был исключен иодид меди. Реакционная схема 2 представлена ниже:

Схема синтеза № 2



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 3. Как видно из таблицы 3, варьировали концентрации пиррола и иода и время, через которое добавляли к реакционной смеси сульфат меди.

Таблица 3 – Условия синтеза по реакционной схеме 2 и характеристика образующегося неорганического компонента.

№ п/п	Состав раствора	Условия синтеза	время, ч	Размеры CuI, мкм	CuI, масс. % (TGA)
9	CuSO ₄ – 1.5 мМ, Py – 10 мМ, I ₂ – 1.5 мМ	CuSO ₄ добавляли 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 добавляли 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 добавляли 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 добавляли 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 добавляли через 4 ч после смешения I ₂ , Py	24	0.005-0.010	57.7

За ходом реакции следили, как и в случае реакционной схемы 1, по спектрам поглощения в УФ-видимой области спектра. На рисунке 11 (на примере системы № 9, таблица 3) представлены типичные спектры поглощения и кинетические кривые для выбранных длин волн. Смешение

реагентов для реакционной схемы 2 осуществляли в следующем порядке: первоначально смешивали растворы иода и пиррола, а по истечении определенного времени (1, 2 и 4 ч) в реакционную смесь вносили раствор сульфата меди. В промежутке времени, когда система содержит только пиррол и иод, наблюдается небольшой рост поглощения при длинах волн, соответствующих поглощению полипиррола и его олигомеров. После добавления раствора сульфата меди, несмотря на разбавление реакционной смеси в 10 раз, наблюдается резкий рост поглощения в течение 1–1.5 часов, с последующим постепенным снижением поглощения, свидетельствующим о снижении скорости реакции и оседании ОНГ.

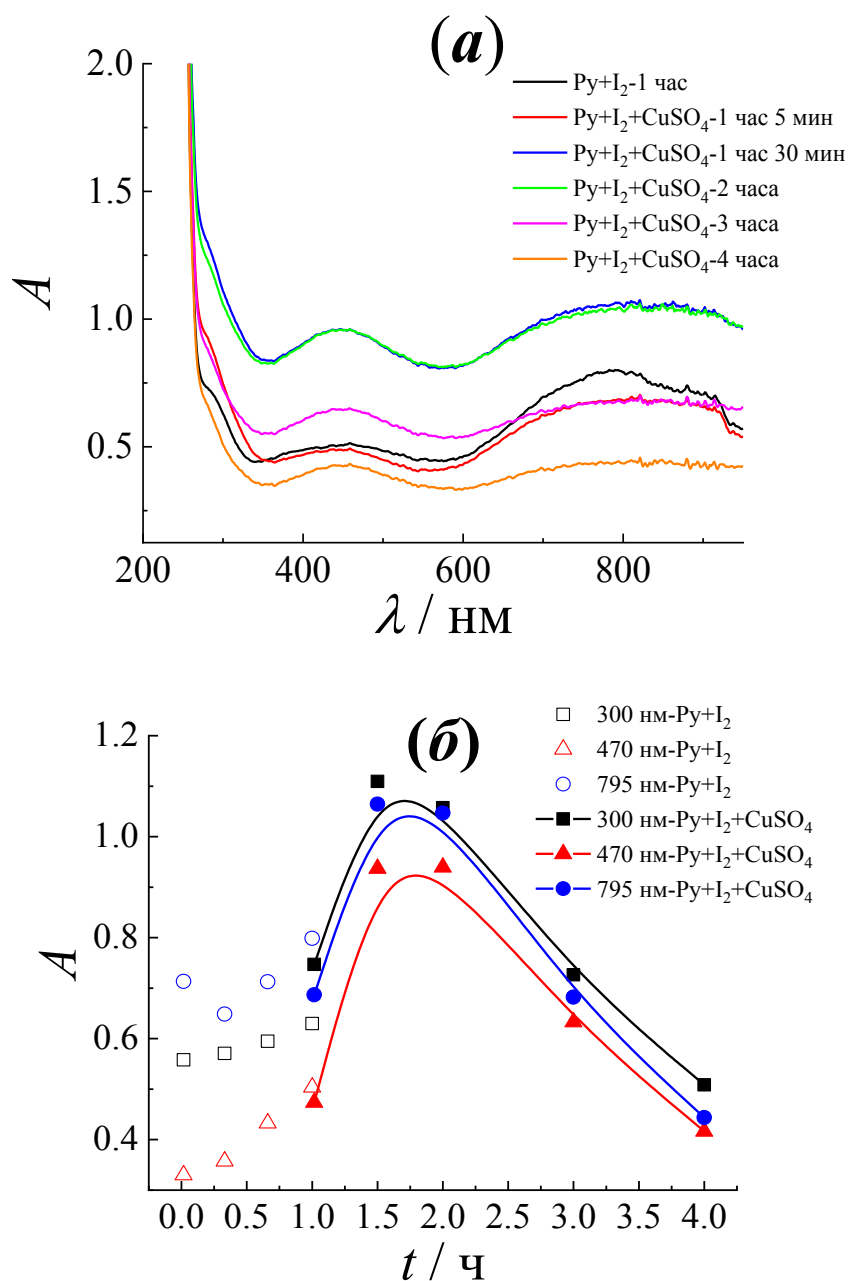
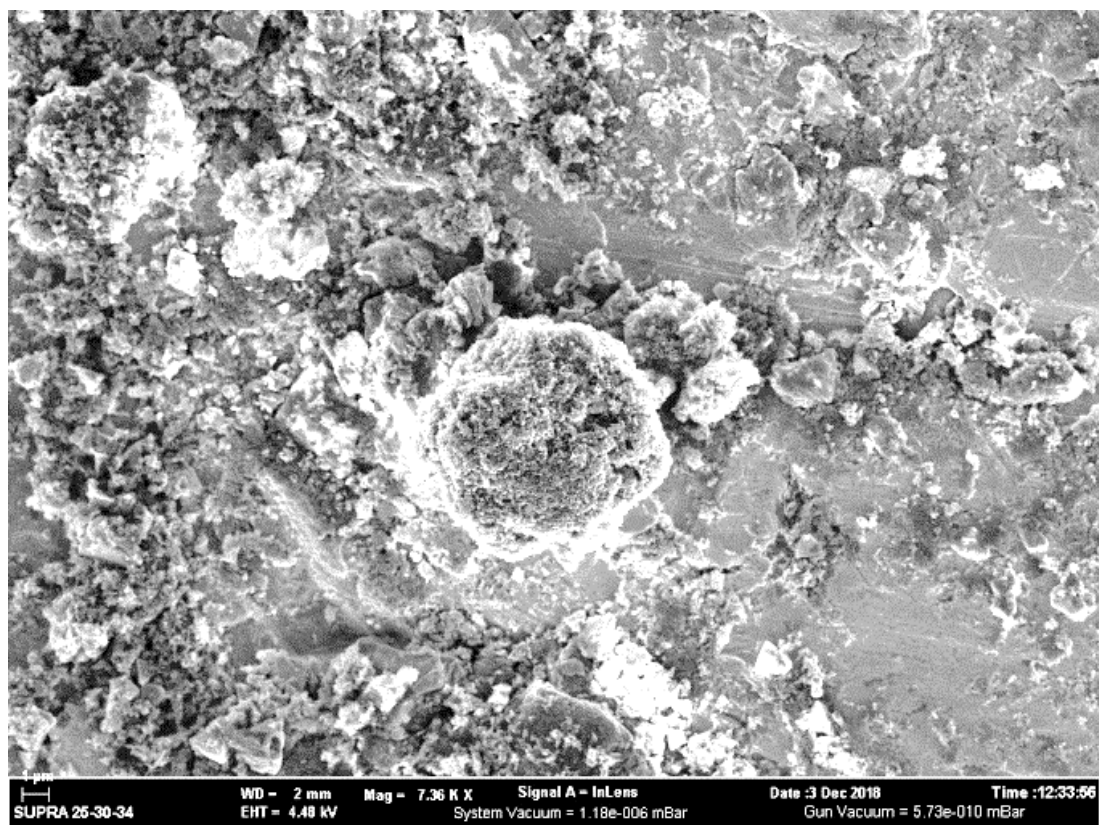


Рисунок 11 – (а) спектры поглощения системы с течением времени для системы Py-I₂, Py-I₂-CuSO₄, (б) зависимость величины поглощения от времени для разных длин волн систем Py-I₂, Py-I₂-CuSO₄. Синтез № 9 (таблица 4)

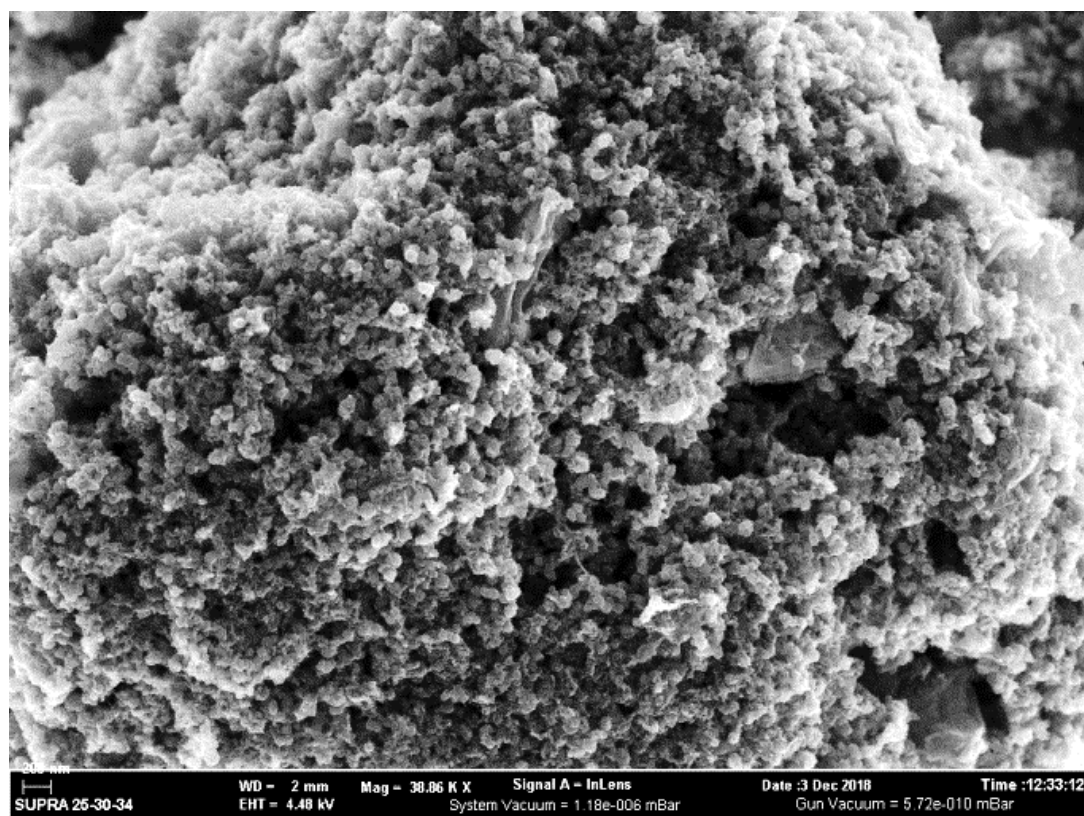
Полученные данные свидетельствуют о том, что при указанных в таблице 3 соотношениях реагентов в ходе полимеризации пиррола образуется достаточно для реакции с ионами меди иодид-анионов. В приложении 1 приведены спектры УФ-видимой области остальных проведенных синтезов по схеме 2.

Полученные кинетические зависимости подтверждают иной маршрут протекания реакции в сравнении с реакционной схемой 1. Уменьшение концентрации пиррола и иода в реакционной смеси ведет к замедленной полимеризации пиррола и уменьшает тем самым скорость образования иодид-анионов. В результате, несмотря на высокую скорость окислительно-восстановительного взаимодействия ионов меди с иодид-анионами, формирование неорганической фазы происходит более контролируемо, чем в первой реакционной схеме.

Подтверждением этому служит изменившаяся морфология порошков композитов, определенная РЭМ. Как видно на рисунках 12-16, реализация реакционной схемы 2 позволяет уменьшить количество и размер крупных кристаллов неорганической фазы и улучшает равномерность их распределения в порошке композита. Уменьшение концентрации пиррола и иода в реакционной смеси, как в синтезах 12 и 13 (таблица 3), позволяет добиться наноразмерных частиц неорганической фазы. Для 13 синтеза отдельных кристаллов неорганической фазы в структуре порошка не наблюдается, судя по результатам РЭМ (рисунок 16). По данным EDX анализа медь и иод присутствуют во всех образцах. Для установления детализированной морфологии образцов с наночастицами неорганической фазы использовали просвечивающую электронную микроскопию (рисунок 17). На рисунке 17а для сравнения приведены микрофотографии образцов композитов, полученных по реакционной схеме 1 (образец №6) и по реакционной схеме 2 (рис. 17b, образец №13). Видно, что в полипиррольной пленке независимо от типа используемой реакционной схемы присутствуют наночастицы неорганической фазы, что может объяснять сложный характер ТГА-ДСК кривых.

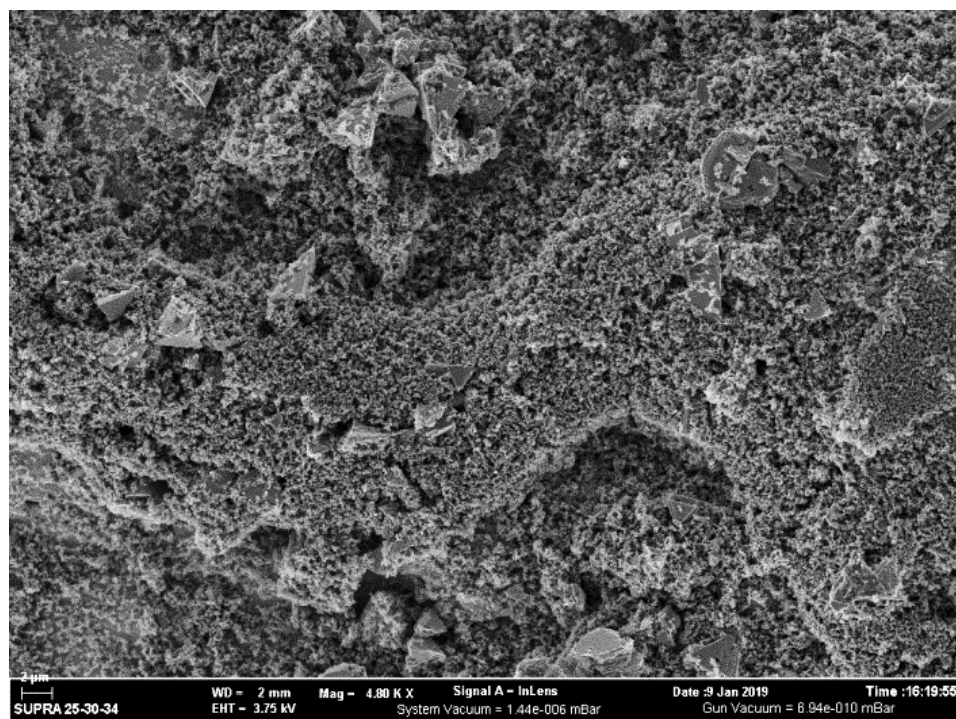


a

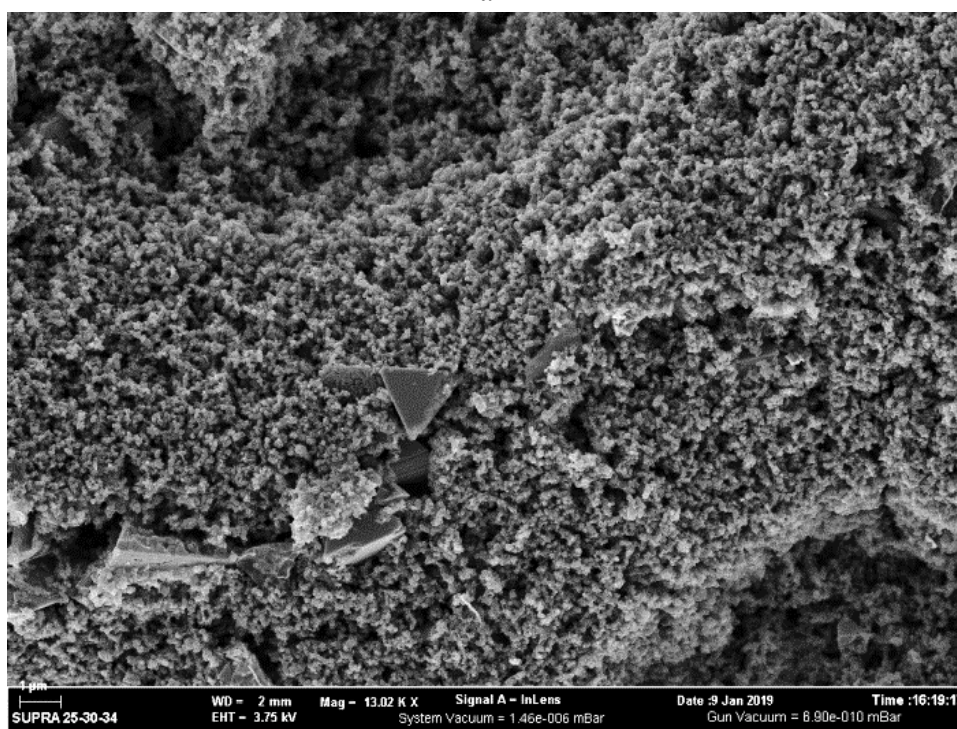


б

Рисунок 12 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 9 (таблица 3). (а) увеличение 7400 раз, (б) увеличение 39000 раз. Видны единичные кристаллы, размер которых составляет от 0.7 до 4.1 мкм

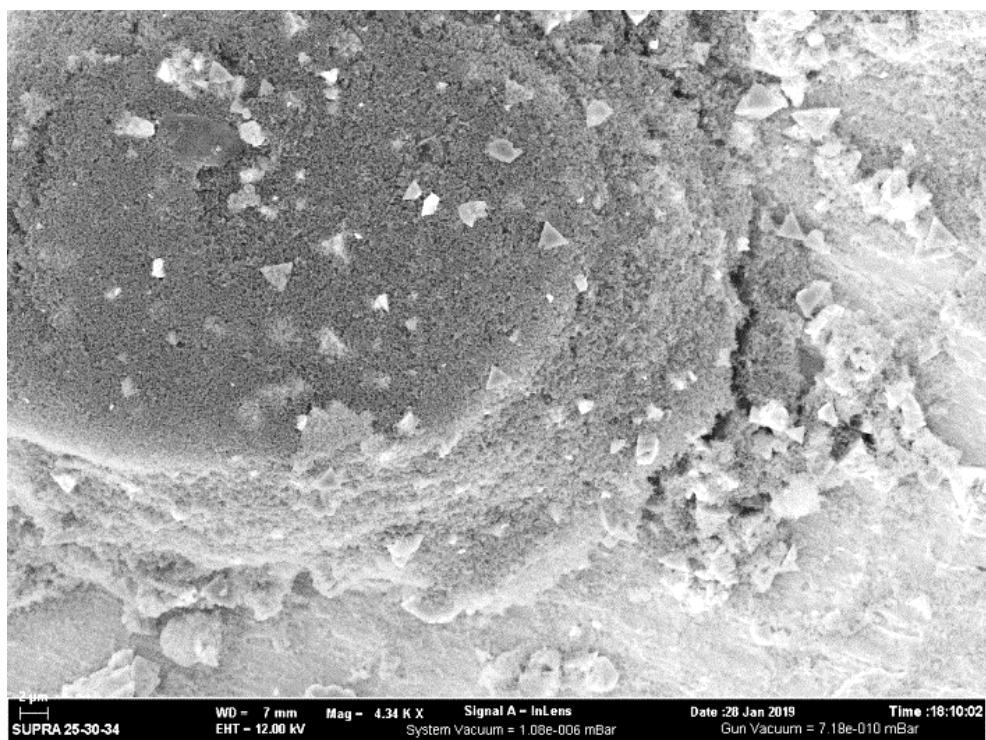


a

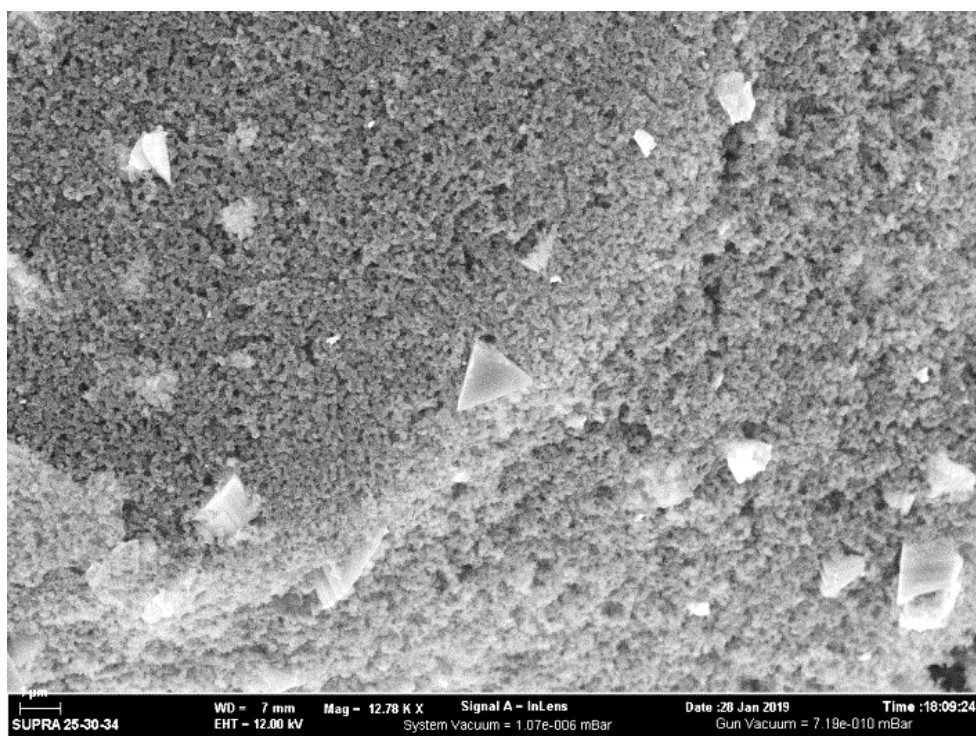


б

Рисунок 13 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 10 (таблица 3). (а) увеличение 4600 раз, (б) увеличение 13000 раз. Видны единичные кристаллы размером 2.2 мкм – 4.6 мкм

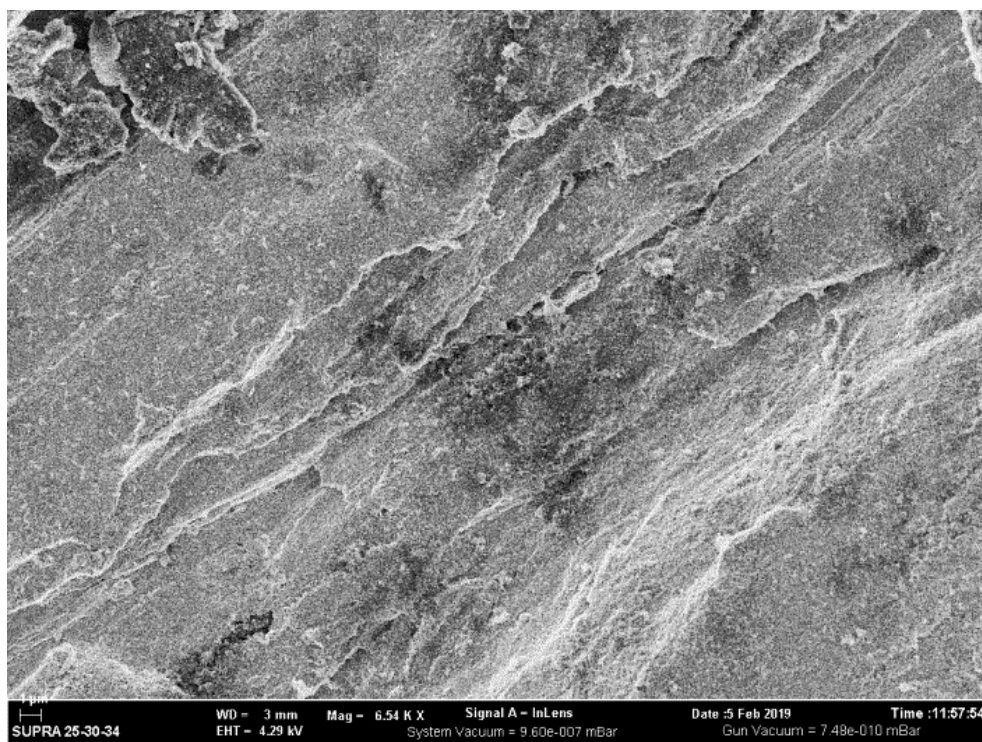


a

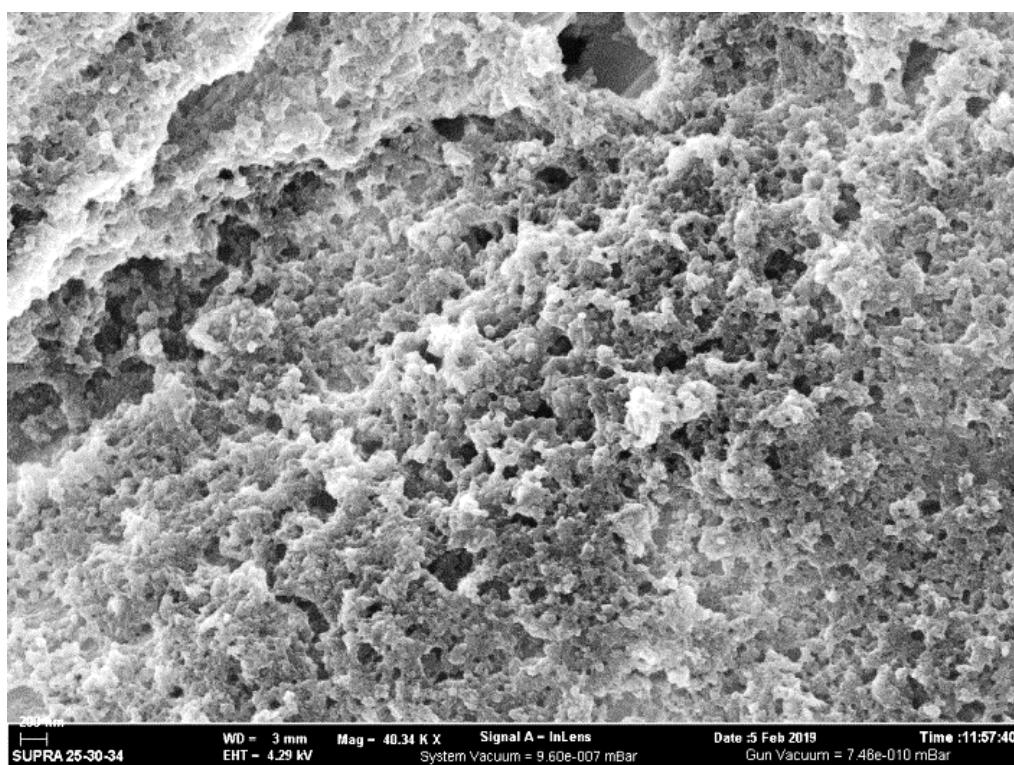


б

Рисунок 14 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 11. (а) увеличение 4300 раз, (б) увеличение 12800 раз. Видны единичные кристаллы размером 1.3–2.9 мкм

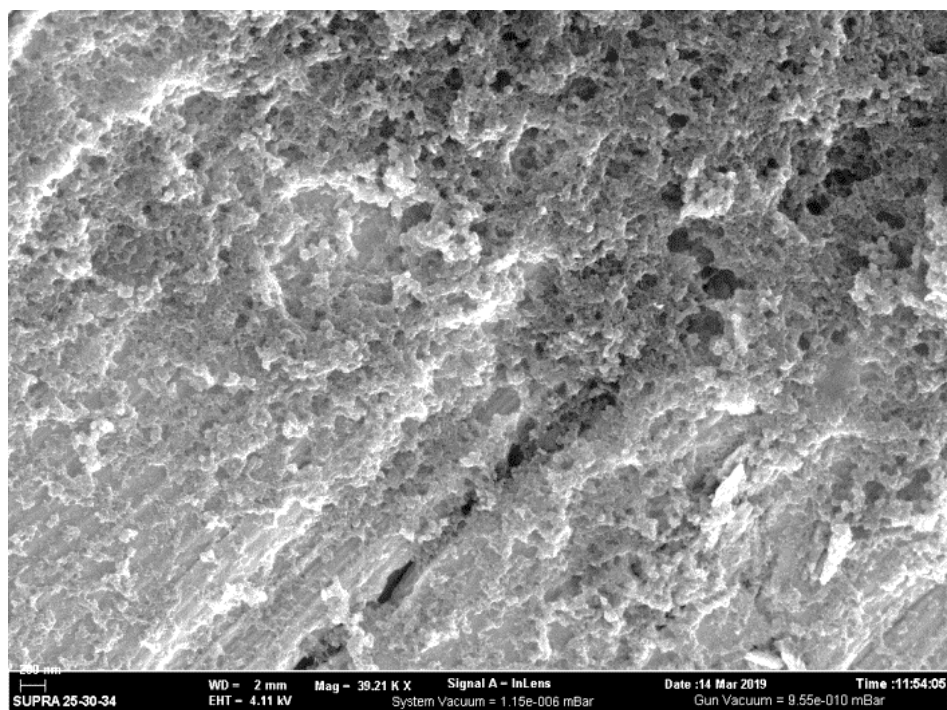


a

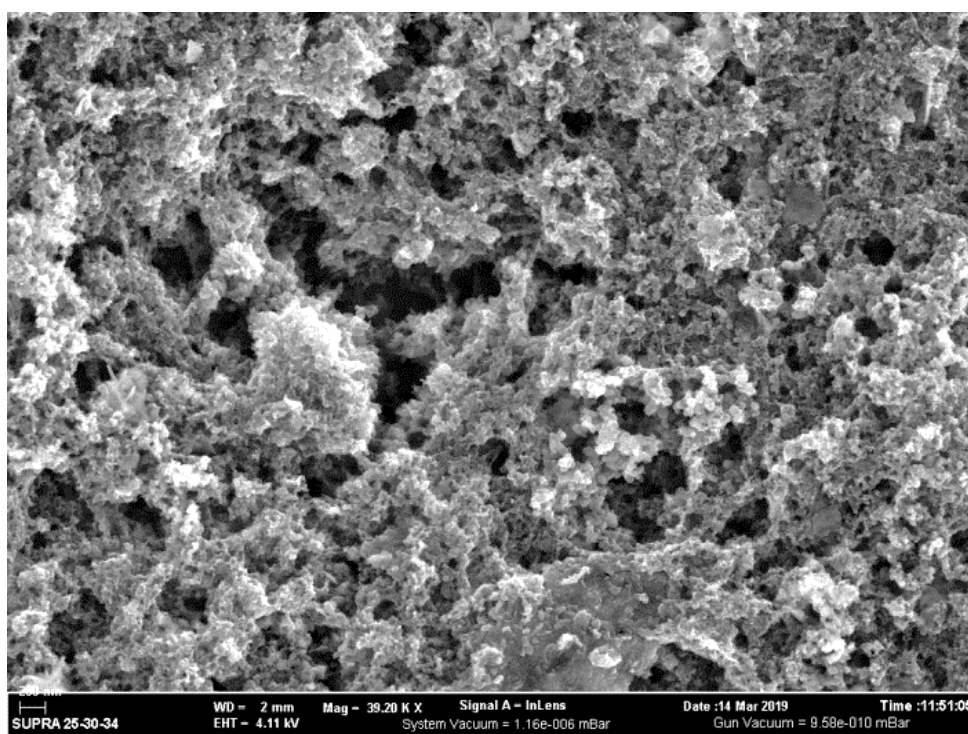


б

Рисунок 15 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 12. (а) увеличение 6500 раз, (б) увеличение 40000 раз. Единичных кристаллов в образце не видно



a



б

Рисунок 16 – Микрофотографии порошка CuI-PPy, синтез № 13, увеличение 40000 раз. (а) и (б) – разные участки порошка композита. Единичных кристаллов в образце не видно

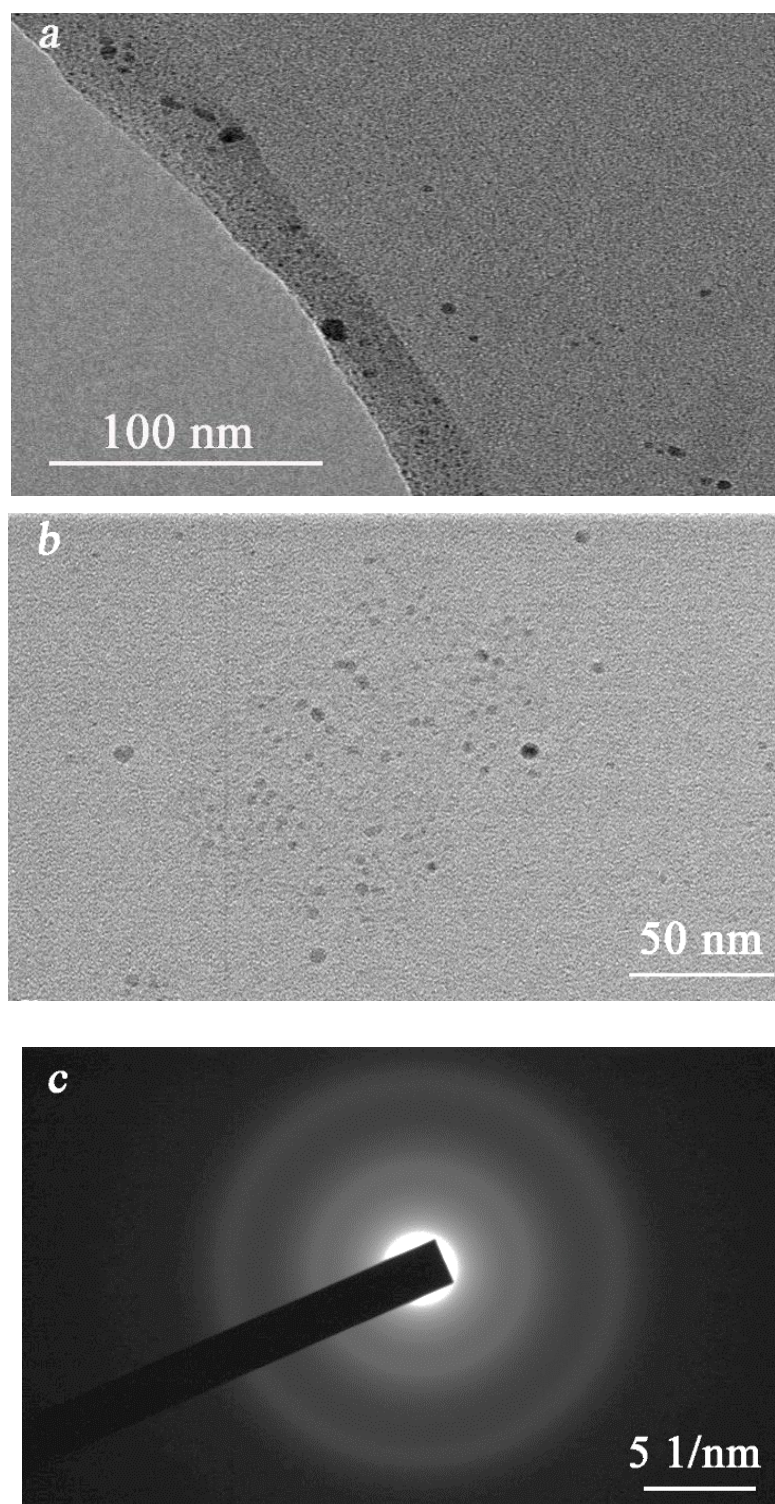


Рисунок 17 – ПЭМ микрофотографии образцов CuI-PPy: (a) синтез № 6, (b) синтез № 13, (c) электронограмма образца CuI-PPy синтез № 13

В то же время, 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 и, по данным ПЭМ-снимков (рис. 17), 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 ближнему упорядочению полученных кристаллов. Полученные данные свидетельствуют о том, что эти кристаллы представляют собой наноразмерные частицы CuI, распределенные внутри глобул полипиррола. Схожий результат был получен и для гибридного нанокомпозита Pd-PPy в [150].

Рентгенограммы образцов композитов, полученных из разбавленных растворов по реакционной схеме 2, (образцы 12 и 13, таблица 3) отличаются, как видно из рисунка 18. На рентгенограмме образца №12 также присутствуют пики, соответствующие структуре маршита, однако по сравнению с образцами для реакционной схемы 1 их интенсивность ниже. На рентгенограмме образца №13, в котором содержались только наночастицы 5-10 нм, присутствует только один рефлекс, соответствующий рефлексу грани 111, имеющему наибольшую интенсивность в структуре маршита.

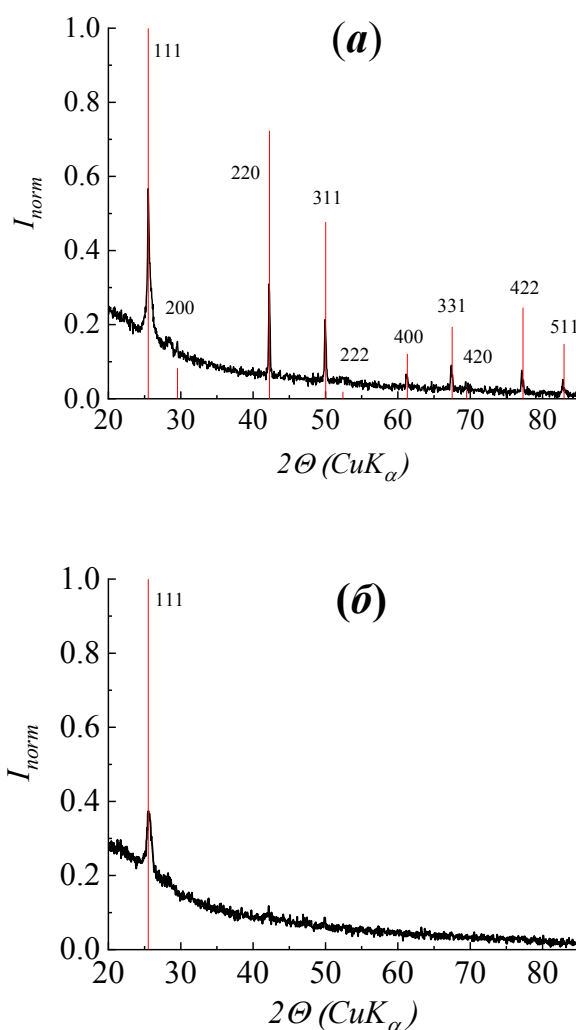


Рисунок 18 – Рентгенограмма образца CuI-PPy, (а) синтез № 12, (б) синтез № 13 (таблица 3)

Результаты ТГА-ДСК анализа образца № 13 представлены на рисунке 19. Содержание CuI в образце № 13, рассчитанное по формуле 2, составляет 59.7%. ДСК-кривая имеет пик при $\sim 435^\circ\text{C}$, смещенный на $\sim 111^\circ\text{C}$ в область более высоких температур по сравнению с образцами, полученными по схеме 1 (рис. 10). Эти данные позволяют соотнести пики при более высоких температурах ($420\text{--}430^\circ\text{C}$) на рис. 10 к окислению наночастиц иодида меди в полипиррольной матрице.

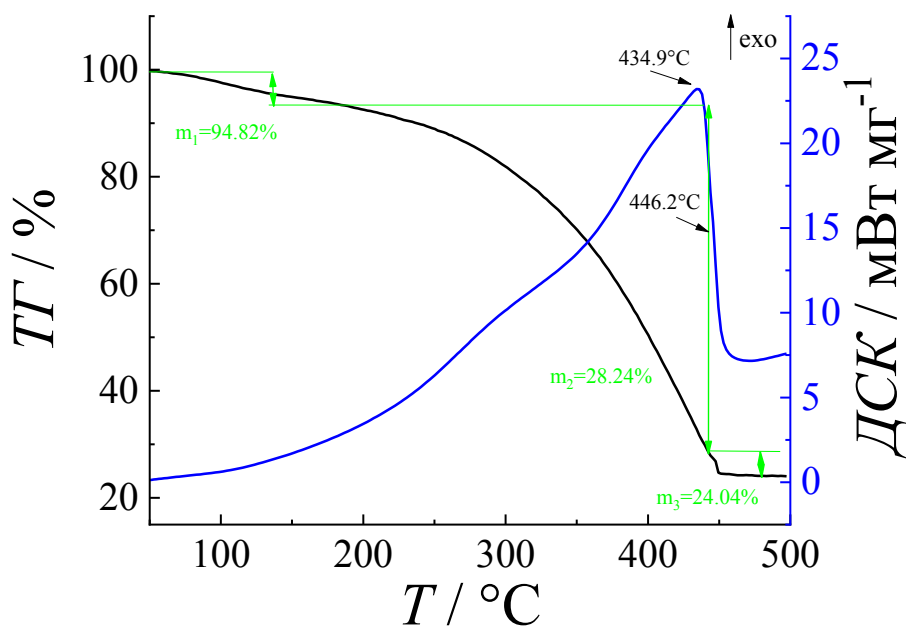


Рисунок 19 – ТГ-кривые для образца, полученного в ходе синтеза № 13 (таблица 3)

Таким образом, модификация реакционной схемы, варьирование концентраций реагентов позволяют управлять морфологией и составом при однофазном и одноэтапном синтезе композитов, даже в случае существенно отличающихся скоростей образования полимерной и неорганической фаз, как это реализуется в случае композитов иодид меди-полипиррол. В то же время, возникает вопрос об электрохимической активности таких композитов, поскольку для проводящих полимеров, в том числе, полипиррола известно, что условия химической полимеризации влияют на электроактивность, а наноразмерные частицы иодида меди, распределенные в полипиррольной матрице, могут не быть электроактивны.

3.3 Электрохимическая активность CuI и CuI-PPy [163]

Как было отмечено в п. 1.2 иодид меди (I) применяется в качестве катализатора многих химических и электрохимических реакций. Матрица полипиррола может приводить к блокировке поверхности CuI, и как следствие, к потере реакционной способности последнего и непригодности

использования такого ОНГ материала в качестве катализатора в уже применяемых реакционных синтезах.

Гетерогенные электрохимические реакции, это реакции, в которых кроме стадии переноса заряда присутствует стадия адсорбции реагента, характерная также для гетерогенных химических реакций. По этой причине, если соединения CuI-PPy будут проявлять каталитический эффект для электрохимических реакций, то такие ОНГ материалы будут проявлять и каталитический эффект для гетерогенных химических реакций.

Иодид меди (I) легко подвергается поверхностному окислению кислородом, что будет отражаться на поведении вольтамперометрических кривых. Для более отчетливого проявления процесса поверхностного окисления CuI на ЦВА кривых в качестве атмосферы для испытаний были выбраны кислород и аргон. В качестве электролита были выбраны H_2SO_4 и NaOH, позволяющие испытывать материалы при разных pH.

Для проверки электрохимической активности синтезированных композитов использовали стеклоуглеродный электрод (СУЭ), модифицированный, как описано в Главе 2, слоем суспензии композита CuI-PPy или чистого иодида меди, полученного химическим синтезом. На рисунках 20 представлены вольтамперограммы первого цикла, снятые в деаэрированном и насыщенном кислородом водном растворе серной кислоты для CuI (рис. 20а), CuI-PPy, образец №6 (таблица 2) с преимущественным содержанием микроразмерной фракции CuI (рис. 20б), и CuI-PPy, образец №13 (таблица 3), с преимущественным содержанием наноразмерной фракции CuI (рис. 20в).

В инертной атмосфере вольтаммограммы как чистого иодида меди, так и композита с крупнокристаллическими частицами иодида меди содержат только слабые анодную (потенциал пика 0.1В) и катодную (потенциал пика - 0.2 В) волны. В кислородной среде анодная волна оформляется для систем с крупнокристаллическими образцами в четко выраженный пик, тогда как для

наноструктурированного образца композита эта волна, напротив, исчезает. Катодная волна в кислородной среде для всех образцов резко возрастает.

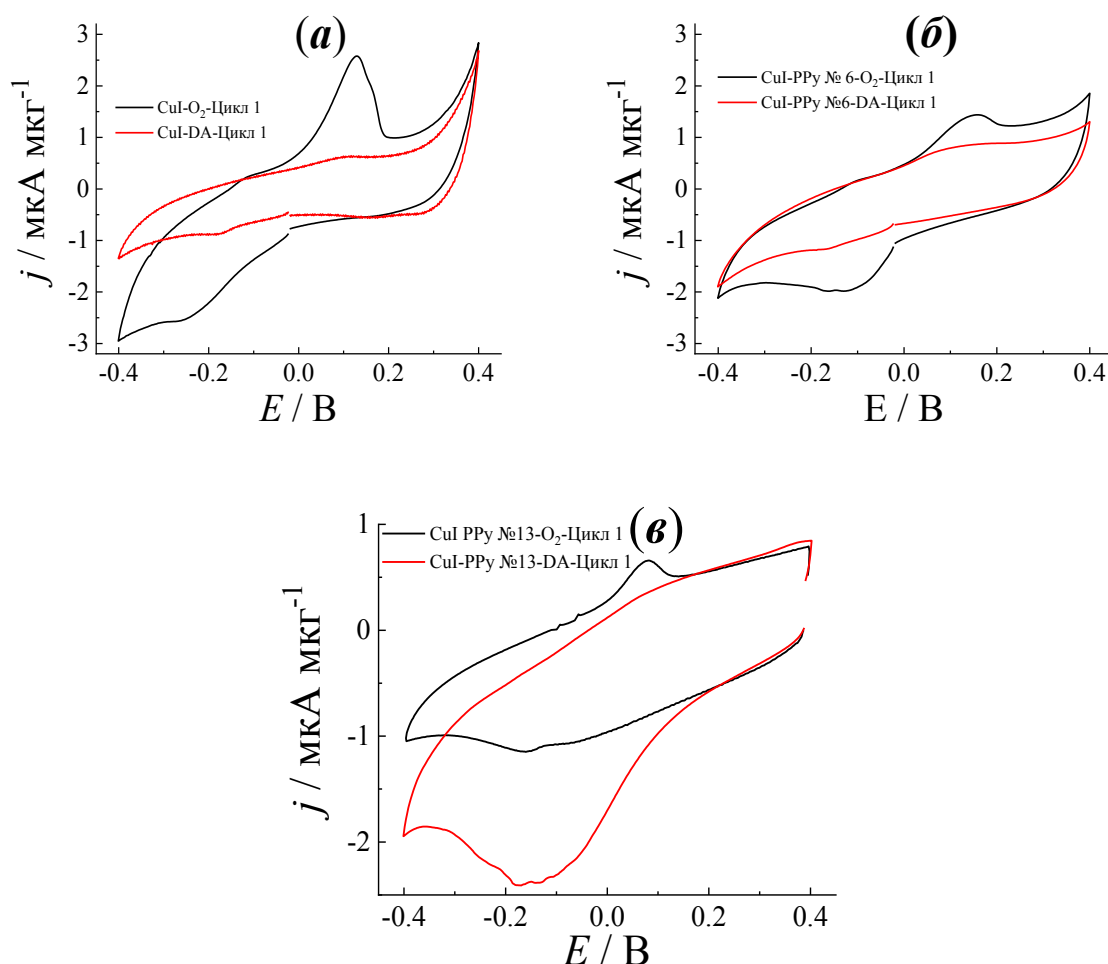


Рисунок 20 – Вольтамперограммы 1-го цикла для СУЭ/CuI (а), СУЭ/CuI-PPy синтез № 6 (б), СУЭ/CuI-PPy синтез № 13 (в) снятые в 0.5 М H_2SO_4 относительно Ag/AgCl (3.5 М KCl) в аргоновой атмосфере (DA) и среде, насыщенной кислородом (O_2). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Направление развертки потенциала – анодная, затем катодная области

Повторное циклирование приводит к снижению токовых откликов как анодного пика, так и катодной волны (рисунок 21), что говорит о необратимом характере происходящего процесса и, по-видимому, потере активной массы за счет происходящих электродных реакций.

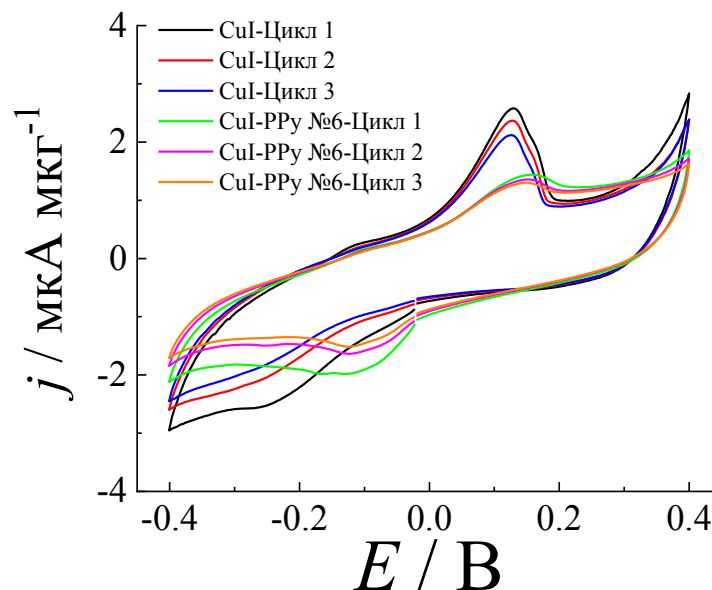


Рисунок 21 – Вольтамперограммы, снятые относительно Ag/AgCl (3.5 М KCl) в 0.5 М H₂SO₄ для СУЭ/CuI, (CuI-PPy синтез №6) в среде, насыщенной кислородом. Скорость развертки 20 мВ/с. Направление развертки потенциала – анодная, затем катодная области

На рисунке 22 представлены ЦВА, снятые на СУЭ/CuI и СУЭ/CuI-PPy синтез № 6 (таблица 2) в 0.5 М H₂SO₄ в аргоновой среде в более широкой области потенциалов по сравнению с ЦВА, представленными на рисунке 21. На полученных ЦВА также присутствует небольшая волна в области 0.05-0.17 В (вставка на рис. 22а, 22б), а также катодный и анодный пик при 0.38 и 0.5 В соответственно.

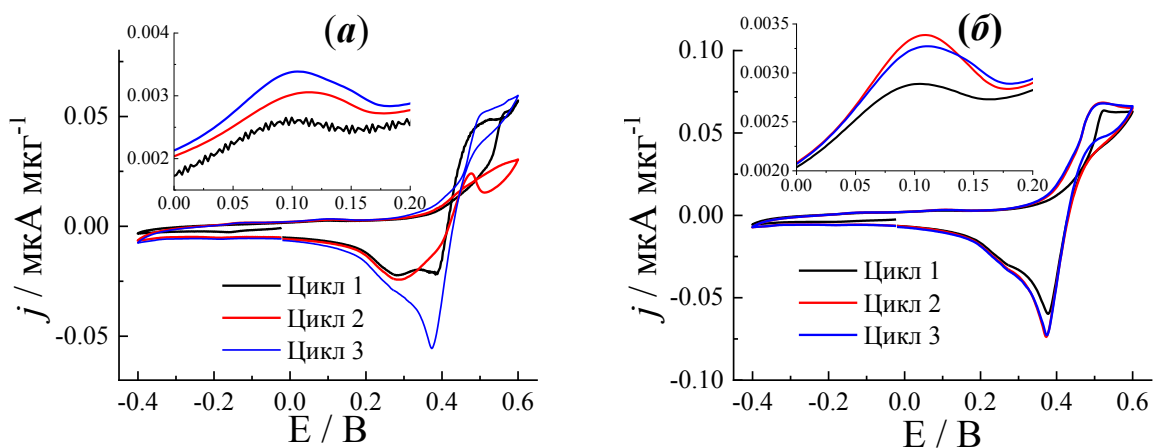


Рисунок 22 – Вольтамперограммы, снятые относительно Ag/AgCl (3.5 М KCl) в 0.5 М H_2SO_4 в аргоновой атмосфере (а) на СУЭ/CuI (б) СУЭ/CuI-PPy. Скорость развертки 20 мВ/сек. Направление развертки потенциала – анодная, затем катодная области

Для выяснения процессов, происходящих при поляризации СУЭ, модифицированного CuI и композитами CuI-PPy были проведены модельные эксперименты. С этой целью первоначально на СУЭ была осаждена металлическая медь в потенциостатическом режиме при потенциале -0.28 В, соответствующем катодному пику в растворе 0.01 М CuSO_4 на фоне 0.5 М H_2SO_4 . ЦВА и хроноамперограмма СУЭ в указанном растворе представлены на рисунке 23. Аналогичные ЦВА кривые были получены для Cu <111> в 0.1 М NaClO_4 (pH = 4.5) в [193]. Анодный пик при потенциале 0.2В отвечает окислению и растворению Cu, а катодный пик при -0.3В – восстановлению меди из ионного состояния [194, 195].

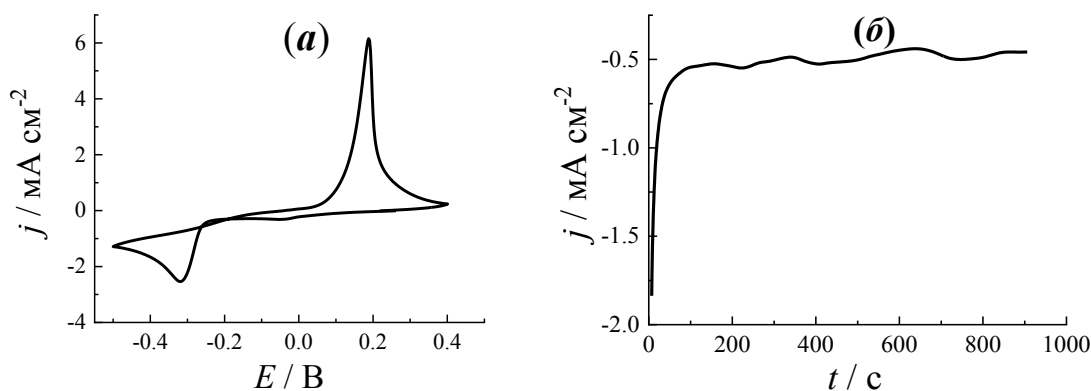


Рисунок 23 – ЦВА, снятые относительно Ag/AgCl (3.5 М KCl): (а) СУЭ в растворе 0.01 М CuSO₄ и 0.5 М H₂SO₄, (б) хроноамперограмма электроосаждения меди на СУЭ при потенциале -0.28 В из раствора вышеуказанного состава. Величина пропущенного заряда составила 32.68 мКл, а масса осажденной меди, рассчитанная по закону Фарадея, – 10 мкг. Направление развертки потенциала – анодная, затем катодная области

Полученные электроосаждением меди электроды подвергали дальнейшим испытаниям в растворе 0.5 М H₂SO₄. На ЦВА кривых (рисунок 24) в аргоновой среде присутствует пик окисления меди (потенциал начала окисления +0.045В), с высокими токами на первом цикле, постепенно уменьшающимися при последующем циклировании, с последующим растворением, а также катодная волна, соответствующая началу восстановления меди на электроде (потенциал начала восстановления 0 В). От цикла к циклу падение тока замедляется.

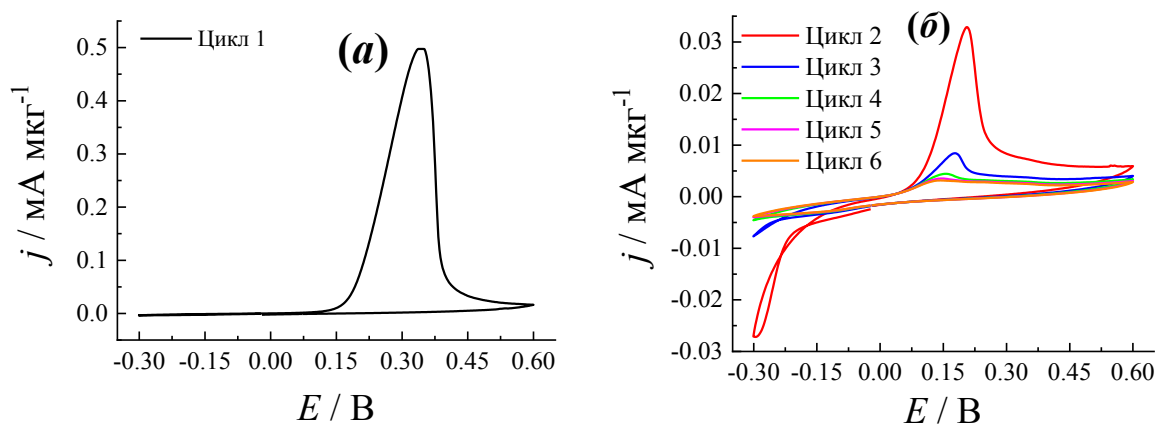


Рисунок 24 – ЦВА, снятые относительно Ag/AgCl (3.5 М KCl), характеризующие поведение меди, осажденной на стеклоуглерод, в деаэрированном растворе 0.5 М H₂SO₄: (а) цикл 1, (б) циклы 2–6. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Направление развертки потенциала – анодная, затем катодная области

На рисунке 25 представлены ЦВА кривые, снятые на модифицированном медью СУЭ в среде 0.5 М H₂SO₄, насыщенной кислородом. На полученных вольтамперограммах так же присутствует анодный пик окисления меди (потенциал начала окисления 0.04 В), и катодная волна ее восстановления (потенциал начала восстановления 0 В), однако характер анодной волны заметно меняется в сравнении с кислородной атмосферой. Пик становится широким и, очевидно, является суммой нескольких анодных процессов с разными потенциалами.

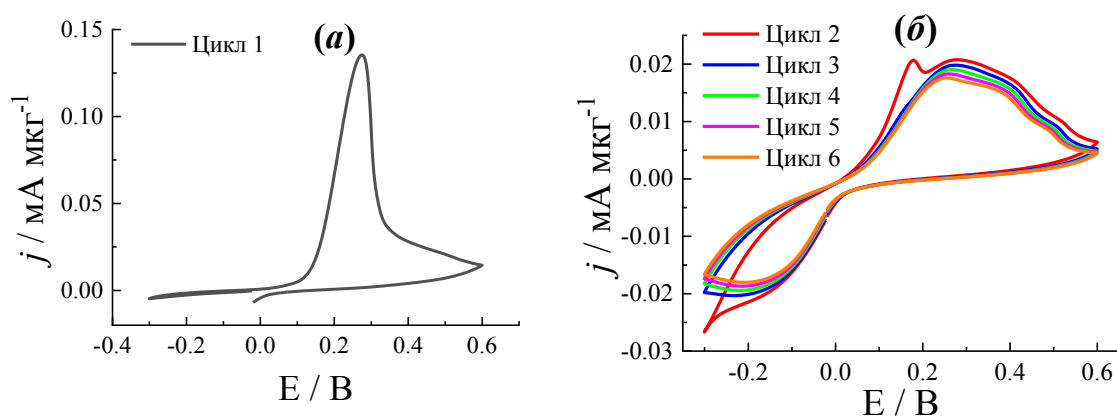


Рисунок 25 – ЦВА, снятые относительно Ag/AgCl (3.5 М KCl), демонстрирующие поведение меди, осажденной на стеклоуглерод в среде 0.5 М H₂SO₄, насыщенной O₂. Направление развертки потенциала – анодная, затем катодная области

Добавление в фоновый раствор иодида калия приводит к изменению вида вольтамперных кривых (рис. 26). В первом цикле ЦВА все так же наблюдается большой анодный пик, связанный с растворением меди, однако на повторных циклах по мере исчезновения пика растворения меди, полностью пропадающего с вольтамперограмм к пятому циклу, в области потенциалов выше 0.3В постепенно формируется анодная и катодная волны нового редокс-перехода. Интересно, что анодная волна имеет пик (0.45 В) и плечо (0.35В), которое при циклировании постепенно исчезает, что приводит к изменению потенциала начала окисления - он постепенно смещается от 0.2 В к 0.4 В, тогда как положение и потенциал катодного пика остаются неизменными.

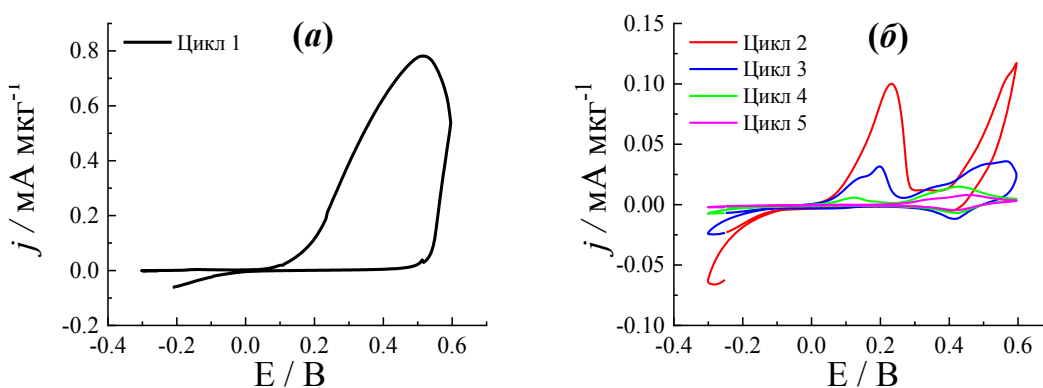


Рисунок 26 – ЦВА, снятые на СУЭ/Cu в 0.001 М KI, 0.5 М H_2SO_4 в деаэрированной среде, скорость развертки 100 мВ/с. ЭС Ag/AgCl (3.5 М KCl) с фриттой 0.5 М H_2SO_4

На СУЭ, немодифицированном медью, в кислом растворе иодида калия наблюдается только редокс-переход, связанный с редокс-парой иод/трийодид (рис. 27), токи и потенциалы которого не изменяются при циклировании.

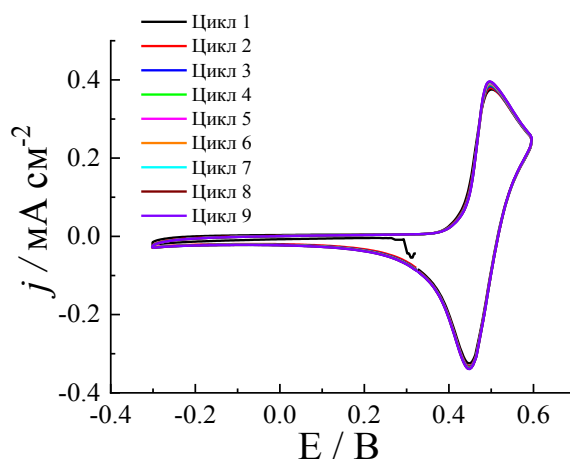


Рисунок 27 – ЦВА, снятые на СУЭ в 0.001 М KI, 0.5 М H₂SO₄ в деаэрированной среде, скорость развертки 100 мВ/с. ЭС Ag/AgCl (3.5 М) с фриттой 0.5 М H₂SO₄

Введение в раствор иодида калия и серной кислоты сульфата меди (смешанный раствор (0.5 М H₂SO₄, 0.01 М CuSO₄, 0.001 М KI) несколько изменяет наблюдаемую на ЦВА картину (рисунок 41). На первом цикле (рис. 28) в анодной области потенциалов (0.15–0.55 В) происходит преимущественно окисление и растворение меди. Однако, в отличие от системы медь – раствор иодида калия в смешанном растворе происходит стабилизация анодного пика растворения меди (при потенциале 0.2 В), т.е. он не исчезает полностью при циклировании, кроме того, в анодной волне, начинающейся при 0.3 В, характер токовых откликов изменяется в сравнении с системой без сульфата меди. Так, потенциалы пиков смещаются в более положительном направлении, при циклировании исчезает пик при более положительном потенциале, а при более отрицательном стабилизируется, а смещения потенциала начала окисления не происходит.

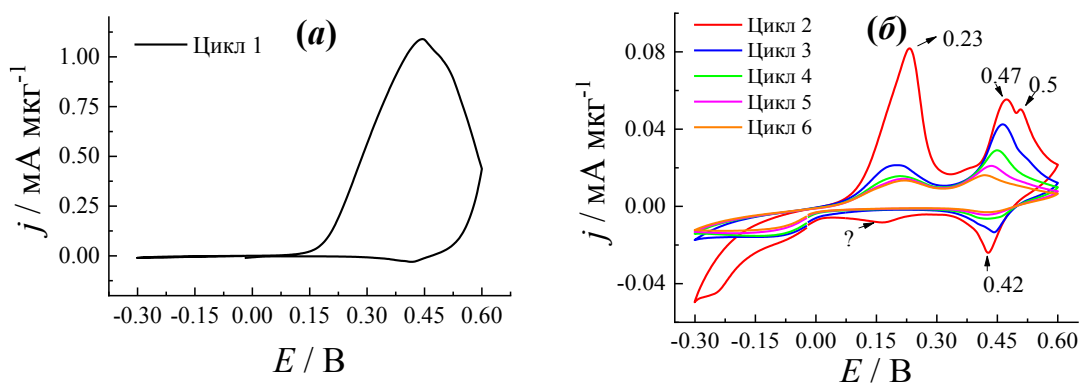


Рисунок 28 – ЦВА, характеризующие поведение меди, осажденной на СУЭ, в дэаэрированном растворе, содержащем 0.5 М H_2SO_4 , 0.01 М CuSO_4 , 0.001 М KI : (а) цикл 1, (б) циклы 2-6. Скорость развертки 100 мВ/с. ЭС Ag/AgCl (KCl 3.5 М) с фриттой 0.5 М H_2SO_4

Согласно работе [196], в которой потенциалы приведены относительно Ag/AgCl ($\text{KCl}_{\text{нас.}}$), пик при 0.47 В соответствует процессу $3\text{I}^- - 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-$, пик при 0.5 В – $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{I}_{2(\text{s})}$, пик при 0.42 В соответствует процессам: $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$, $\text{I}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$.

На рисунке 29 представлены ЦВА, снятые на СУЭ/ Cu в растворе 0.01 М CuSO_4 , 0.001 М KI , 0.5 М H_2SO_4 , насыщенном кислородом. На данной вольтамерограмме также присутствуют пики, соответствующие вышеописанным процессам. Смещение потенциалов пиков связано с изменением состояния поверхности, в частности, образованием оксида меди из-за присутствия кислорода по сравнению с дэаэрированной средой. Отчетливо наблюдаются два пика на 4-м цикле ЦВА, характеризующие процессы: $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$, $\text{I}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$.

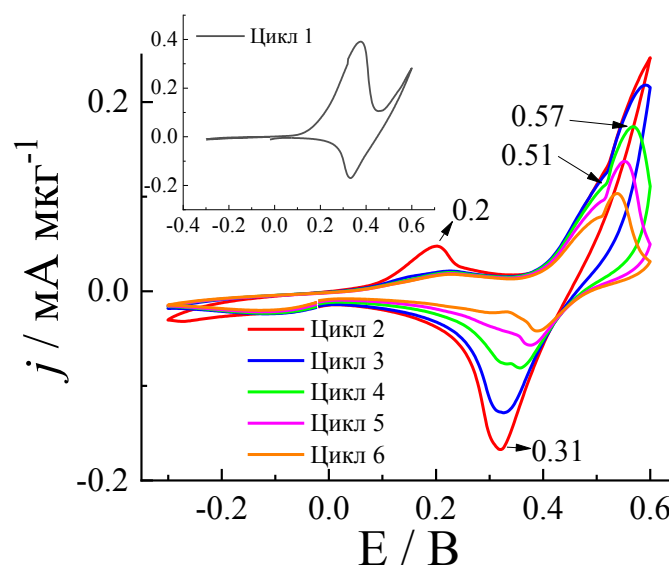
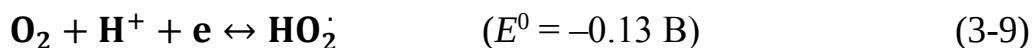
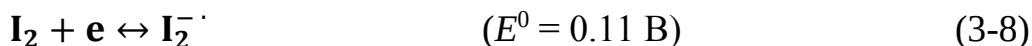
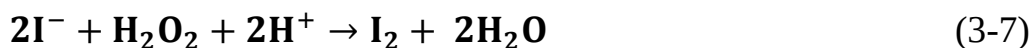
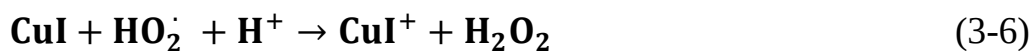


Рисунок 29 – Вольтамперограммы, демонстрирующие поведение меди, осажденной на СУЭ, в растворе 0,01 М CuSO₄, 0,001 М KI, 0,5 М H₂SO₄, насыщенном O₂. Скорость развертки 100 мВ/с

Присутствие кислорода обсуждалось в работе [197] и было указано, что иодид меди может обратимо окисляться под действием кислорода с образованием ион-радикала кислорода, который в свою очередь вызывает уже необратимое окисление иодида меди и иодид-аниона. Ниже представлена схема возможных протекаемых реакций. На рисунке 30 представлена схема медиаторного окисления иодид-ионов.



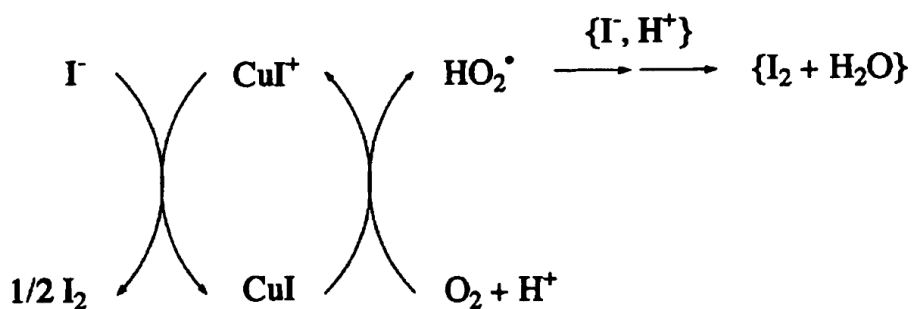


Рисунок 30 – Схема медиаторного окисления иодид- иона в присутствии кислорода по данным [197]

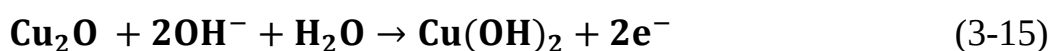
Исходя из полученных экспериментальных данных и представленных в литературе, можно соотнести пик при 0.05-0.17 В с образованием электроактивных частиц, присутствующих в механизме окисления иодида меди кислородом. Также данный пик может соответствовать переходу Cu^+ в Cu^{2+} , однако его зависимость от концентрации кислорода труднообъяснима. Катодный и анодный пик при 0.38 и 0.5 В связаны с редокс-парой иод/трийодид.

В щелочных средах CuI неустойчив и переходит в Cu_2O в области потенциалов -0.45 – 0.25 В (соответствующих ПРЦ), а при более высоких анодных потенциалах в CuO [198, 199]. Следует отметить, что в 0.01 М NaOH в отличие от 0.1 М NaOH в отсутствие поляризации по диаграммам Пурбе [198] преимущественная фаза – это Cu_2O , а в 0.1 М NaOH – CuO . В соответствии с этим возможно химическое взаимодействие CuI с NaOH в отсутствие поляризации. Для подтверждения такого взаимодействия были проведены модельные эксперименты. CuI наносили на стекло, а затем прикапывали 0.01М NaOH и 0.1 М NaOH , так чтобы раствор полностью покрывал иодид меди. В случае с 0.01М NaOH белая поверхность CuI медленно желтела, что соответствует образованию Cu_2O (имеет желтую окраску в мелкодисперсном состоянии [200]). При добавлении 0.1 М NaOH окраска поверхности CuI быстро менялась с белой на желтую, затем наблюдались темно-коричневые вкрапления, что говорит об образовании CuO

(имеет коричневую или черную окраску в зависимости от содержания Cu или Cu₂O) [201].

В литературе практически не описаны механизмы превращения иодида меди в её оксиды, однако описаны стадии перехода из Cu в CuO в зависимости от pH среды и потенциала [202]. Наиболее вероятный механизм перехода для 0.1 OH⁻ представлен в схеме ниже:

Схема № 3



На рисунке 31 представлены вольтамперограммы, отражающие поведение систем СУЭ/CuI (рис. 31а), СУЭ/CuI-PPy (синтез № 6, рис. 31б), СУЭ/CuI-PPy (синтез № 13, рис. 31в), снятые в 0.1 М NaOH.

На полученных ЦВА видны большие анодные отклики в первом цикле, соответствующие процессу окисления иодида меди, на повторных циклах вольтамперограммы никаких токовых откликов, соответствующих реакциям переноса заряда, не наблюдается. В работе [202] приведены ЦВА, снятые на медном электроде при разных скоростях развертки в 0.05 М, 0.5 М КОН, которые имеют анодный пик в области -0.05 В – 0.5 В, сходный с представленными на рисунке 44. Данный пик характеризует образование Cu(OH)₂ и CuO. В работе [202] на ЦВА присутствуют и катодные пики в области -0.25–0.75 В, свидетельствующие об образовании Cu из Cu(OH)₂ и CuO. На ЦВА рис. 44 таких пиков нет, что может быть связано с плохой электропроводностью нанесенного на электрод слоя.

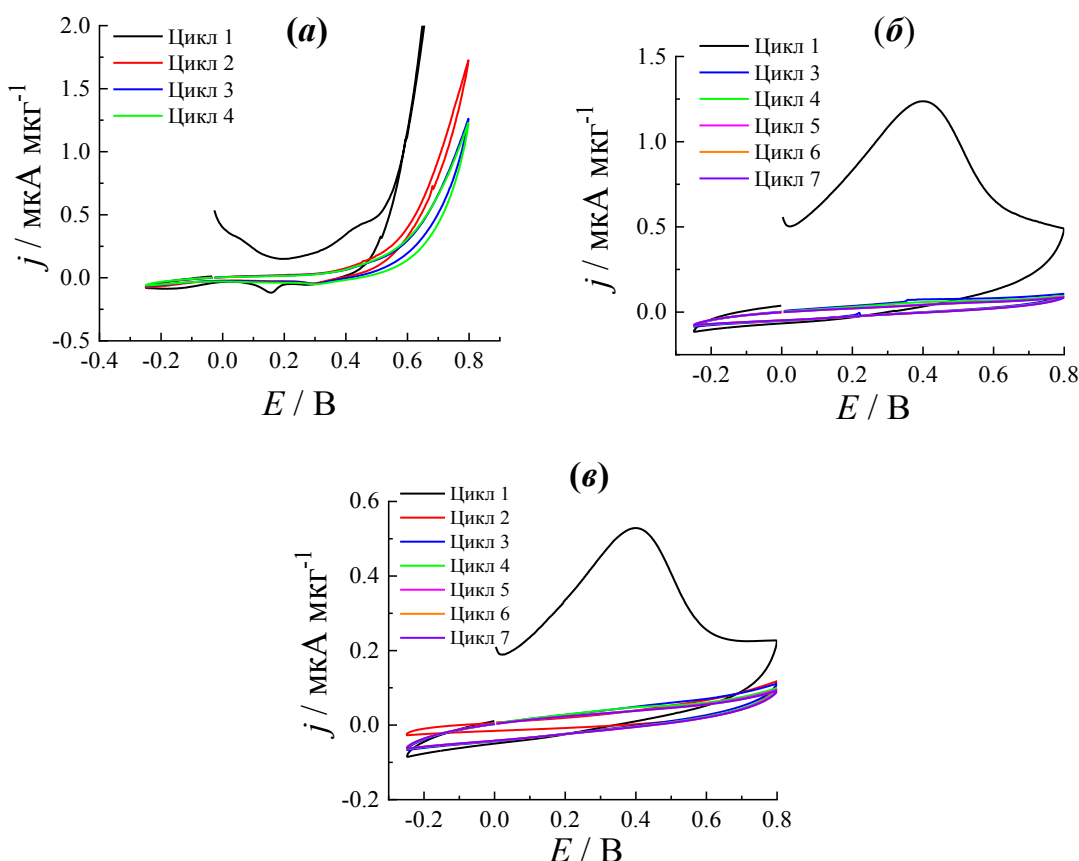


Рисунок 31 – ЦВА кривые снятые в 0.1 М NaOH на: (а) СУЭ/CuI, (б) СУЭ/CuI-PPy (синтез № 6), СУЭ/CuI-PPy (синтез № 13)

В работе [203] показано, как проводимость смешанного оксида $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ может влиять на электрохимические свойства такого материала. Схожий эффект для плохопроводящих NiO был показан и в работе [148]. Здесь следует отметить, что поскольку толщина пленки наносимого на электрод CuI составила несколько мкм, судя по данным РЭМ (см. 3.2, 3.4.1), то электрическое сопротивление будет определяться скорее не граничным межзеренным эффектом, характерным обычно для пленок толщиной до ~300 нм [204], а сопротивлением массивного образца, т.е. зависеть от толщины пленки.

Уменьшение pH раствора (рисунок 45) приводит к изменению характера вольтамперограмм для СУЭ, модифицированного иодидом меди и ОНГ. Анодный пик, по-видимому, соответствующий окислению иодида меди, проявляется на первом цикле, и появляется катодный пик при потенциале 0.2 В для электрода с CuI и 0.25 В для CuI-PPy синтез № 6 (таблица 2). Анализ

поведения немодифицированного СУЭ показывает, что этот пик характерен для восстановления иода в иодид (рис. 45₂). Обратный пик, окисления иодида, присутствует на повторных циклах вольтаммограмм для иодида меди. Для ОНГ электроактивность проявляется только на первом цикле, пиков редокс-перехода иод/иодид не проявляется, что, по-видимому, связано с влиянием полипиррольной матрицы.

ЦВА для СУЭ/CuI-PPy синтез № 13 в 0.01 М NaOH схожа с кривой в 0.1 М NaOH. Следует отметить, что механизм разложения CuI в щелочной среде до конца не изучен. Предположительно идет комбинация реакций 4, 12-14. По-видимому, это связано с высокой реакционной способностью кристаллов CuI из-за наноразмерного состояния. После 1-го цикла все процессы подавляются, что связано с преимущественным образованием CuO и отсутствием возможности катодного восстановления меди из CuO в данном интервале потенциалов, по-видимому, из-за влияния матрицы полипиррола. Отличие ЦВА кривых между СУЭ/CuI-PPy синтез № 6 и СУЭ/CuI-PPy синтез № 13 (Таблица 3) можно объяснить тем, что в связи с разной морфологией образцов система CuI-PPy № 13, является более реакционноспособным, поэтому все процессы, связанные с окислением, происходят еще на 1-м цикле ЦВА.

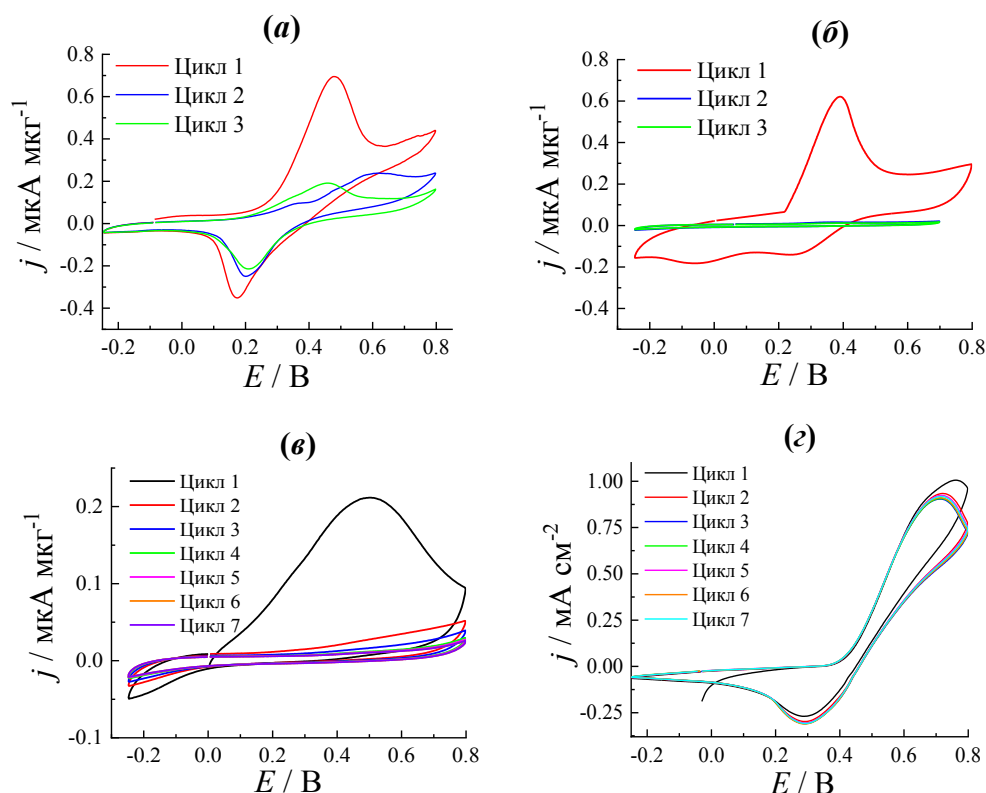


Рисунок 32 – ЦВА в 0.01 М NaOH на CG с нанесенным капельно CuI (а), CuI-PPy синтез № 6 (б), CuI-PPy синтез № 1 (в), (г) ЦВА, иллюстрирующие поведение СУЭ в 0.01 М NaOH, 0.5 мМ KI, 0.15 мМ I₂ Скорость развертки 50 мВ/с

Проведенный анализ электрохимических свойств иодида меди и ОНГ на его основе показывает, что электрокаталитические свойства сам иодид меди и ОНГ на его основе могут проявлять только в области потенциалов, при которой окисления иодида меди еще не происходит. Так, на рисунке 33 приведены ЦВА кривые, записанные в диапазоне от -0.4 до 0.4 В на SPE/TiO₂/CuI-PPy в буферном растворе в отсутствие глутаральдегида (кривая 1), и в его присутствии (кривая 2). На ЦВА кривых присутствует анодный пик при 0.15 В, связанный с электроокислением глутаральдегида. Механизм электрокаталитической активности CuI до конца не изучен [205].

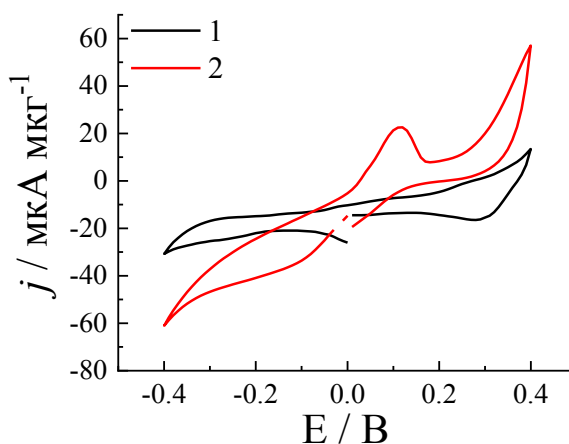


Рисунок 33 – ЦВА кривые, полученные на SPE/TiO₂/CuI-PPy: 1 – фоновый раствор pH 8 (NaOH), 2 – тот же раствор с добавлением глутарового альдегида с концентрацией 2.50 мМ. Скорость развертки 20 мВ/с

Проведенные эксперименты показали, что, хотя композиты иодид меди-полипиррол проявляют электроактивность, они нестабильны и в кислой, и в щелочной средах. Поляризация при потенциалах свыше 0.2-0.4 В приводит к изменению их состава. Такая нестабильность сужает возможность их использования в качестве электрокатализаторов. В то же время, такие композиты способны проявлять антибактериальную активность за счет неорганического компонента, постольку и соединения меди (I), и иодиды, а также трииодиды могут оказывать бактерицидное и бактериостатическое действие [206]. Поэтому синтезированные композиты были протестированы на антибактериальные свойства в сравнении с иодидом меди без полипиррольной матрицы.

3.4 Антибактериальная активность CuI и CuI-PPy в отношении *E.coli* [209]

Оценку бактериостатического эффекта синтезированных материалов CuI и CuI-PPy первоначально оценивали, вводя их в качестве добавок разной концентрации в среду для выращивания клеток *E. coli*. Изменение кинетики роста отслеживали, анализируя оптическую плотность питательной среды с

клетками. При выбранных условиях выращивания без добавок характерен диауксический рост *E. coli* (рис. 34а, кривая 1), которому соответствует наличие двух лаг-фаз [207, 208]. В то же время, на кривых роста *E. coli* в присутствии различных концентраций CuI и CuI-PPy отсутствует двухфазный клеточный рост. Кроме того, как видно из рисунка 34, более высокая концентрация добавок приводит и к снижению оптической плотности на кривых роста, в сравнении с холостой пробой (без добавок). В совокупности это указывает на выраженный бактериостатический эффект, оказываемый добавленными материалами.

Сравнение влияния иодида меди и CuI-PPy, добавленных в одной и той же концентрации, (рис. 34а) показало, что бактерии, выращиваемые в питательной среде с добавкой CuI, всё ещё могли достигать стационарной стадии роста через 47 часов, тогда как при добавке CuI-PPy в питательной среде количество *E. coli* практически не увеличивалось в течение 54 часов.

На рисунке 34а представлены кривые роста *E. coli* из серии экспериментов, соответствующие минимальному и максимальному уровню по величине поглощения на временах 40 и 90 ч в отсутствие добавок.

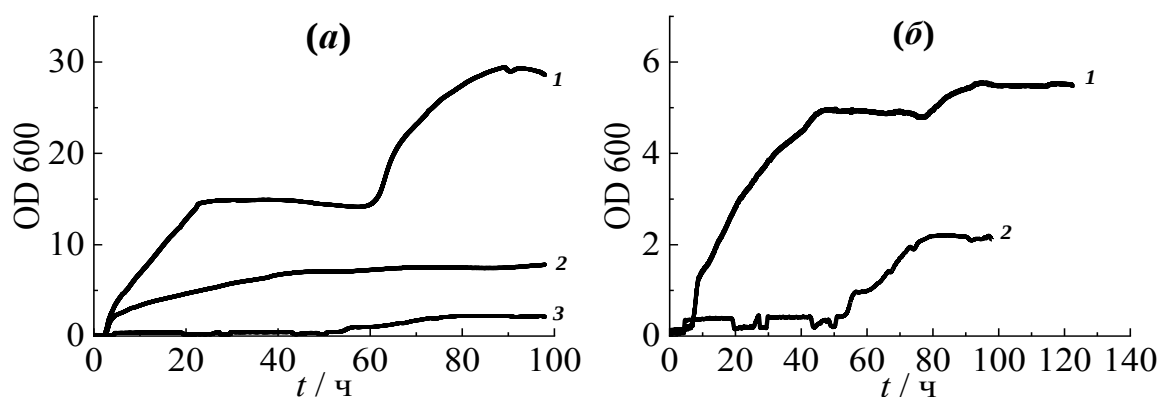


Рисунок 34 – Кривые роста *E. coli* в присутствии антибактериальных добавок. А – 1 – без добавок; 2 – 0.1 мг/мл CuI-PPy; 3 – 1 мг/мл CuI-PPy. Б – 1 – 1 мг/мл CuI; 2 – 1 мг/мл CuI-PPy

Для количественного сравнения бактериостатического действия CuI и CuI-PPy его эффективность оценивалась по относительному изменению оптической плотности культуральных сред с добавками соединений меди (I) в сравнении

с культуральной средой без добавок. Такое сопоставление проводили, начиная со времени 60 ч, когда у клеток *E. coli* в холостой пробе (без добавок) наступает вторая лаг-фаза, а в культуральной среде с добавкой 1 мг/мл CuI-PPy (добавка с максимально выраженным бактериостатическим действием) начинается рост оптической плотности. Результаты такой оценки приведены в таблице 4. Видно, что наименьшей бактериостатической эффективностью обладает добавка CuI в концентрации 0.1 мг/мл, поскольку к 100 ч роста культуры относительное изменение оптической плотности культуральной среды составило всего 20-25%. Добавки CuI в концентрации 1 мг/мл и CuI-PPy в концентрации 0.1 мг/мл показывают схожий бактериостатический эффект в отношении клеток *E. coli*. Наиболее выраженным бактериостатическим действием обладала добавка CuI-PPy концентрацией 1 мг/мл, эффективность которого достигала 80-85% на 60-100 ч роста. Учитывая, что содержание иодида меди в ОНГ-материале составляло ~90 масс. %, полученные результаты можно объяснить только более развитой поверхностью ультрадисперсных кристаллов иодида меди в ОНГ-материале и, как следствие, более высокой поверхностной концентрацией ионов, оказывающих бактериостатическое действие.

Таблица 4 – Относительное изменение оптической плотности (эффективность бактериостатического действия) после введения антибактериальных добавок в культуральную среду в зависимости от продолжительности стационарной фазы роста культуры

Тип добавки	Концентрация, 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
--	-----	-------	-------	------	------	------

Действительно, как видно из результатов растровой электронной микроскопии (рис. 41а, 41с), морфология CuI представлена агломератами кристаллов размером от 3 до 6 мкм, тогда как в CuI-PPy кристаллы иодида меди имеют размер 1-3 мкм, причем они отделены друг от друга глобулами полипиррола.

Бактерицидные свойства иодида меди в композите могут быть полезны для практического использования такого материала в качестве бактерицидной добавки в лакокрасочные покрытия. Для оценки количество жизнеспособных клеток после контакта с исследуемым покрытием проводили МТТ-тест [209]. На стеклянные пластины наносили три варианта покрытий: ЛКМ без бактерицидной добавки (алкидная краска), ЛКМ с введенной предварительно бактерицидной добавкой в виде CuI и ЛКМ с аналогичной добавкой из CuI-PPy (рисунок 35).

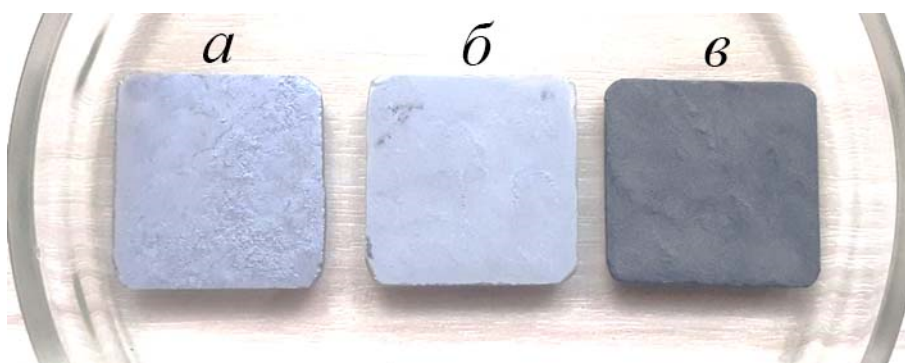


Рисунок 35 – Фотографии покрытий ЛКМ на стеклянных пластинах: ЛКМ без добавок (а), ЛКМ с добавкой CuI (б) и ЛКМ с добавкой CuI-PPy (в)

На рисунке 36 представлены спектры УФ-видимой области поглощения формазана в буферном растворе, в который помещались стеклянные пластины с наличием и без наличия лакокрасочного материала с покрытием из ЛКМ различного состава с разным временем выдержки.

На спектрах во всех экспериментах, где отсутствовали пластинки с ЛКМ покрытием, содержащим CuI или CuI-PPy наблюдается пик формазана. В

остальных случаях пика не наблюдается. Полученные данные свидетельствуют о том, что в лакокрасочном покрытии и CuI и CuI-PPy проявляют бактерицидное действие уже в течении часа.

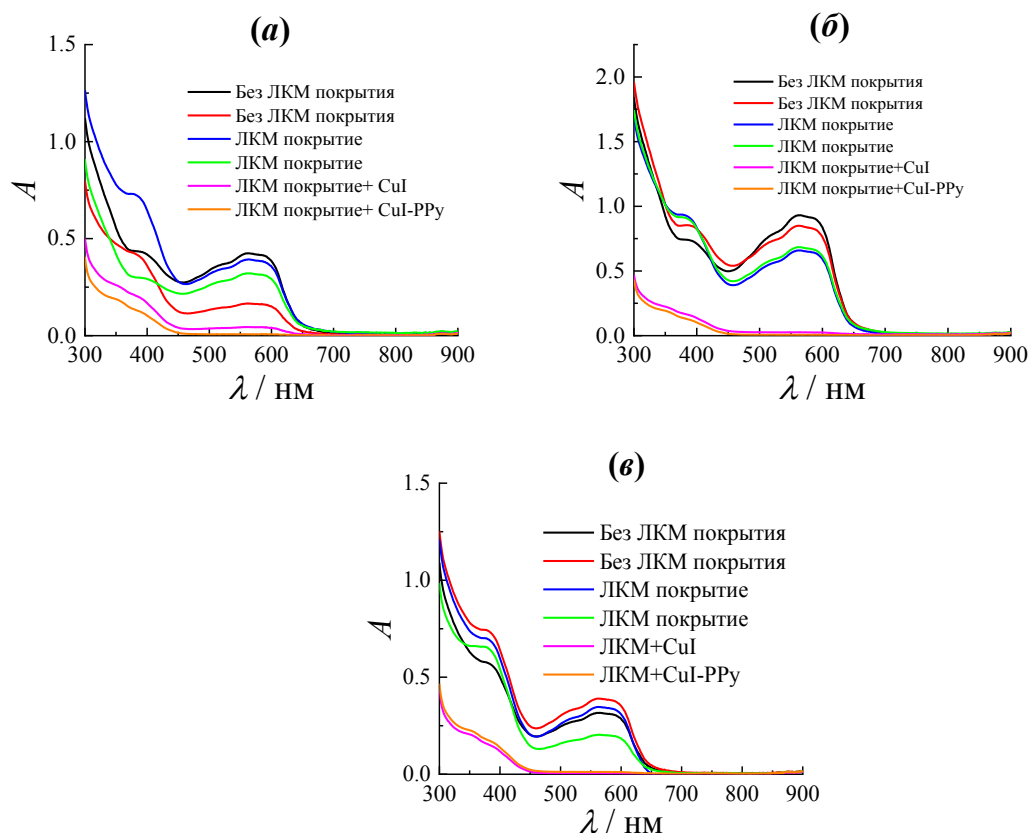


Рисунок 36 – Спектры УФ-видимой области раствора, содержащего МТТ-окрашенные клетки E.Coli после пребывания пластин с ЛКМ покрытий в течении: (а) 12 часов, (б) 3 часов, (а) 1 часа

На рисунке 37 представлена гистограмма значений поглощения формазана в исследуемых растворах при длине волны 555 нм по всем проведенным экспериментам. 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.

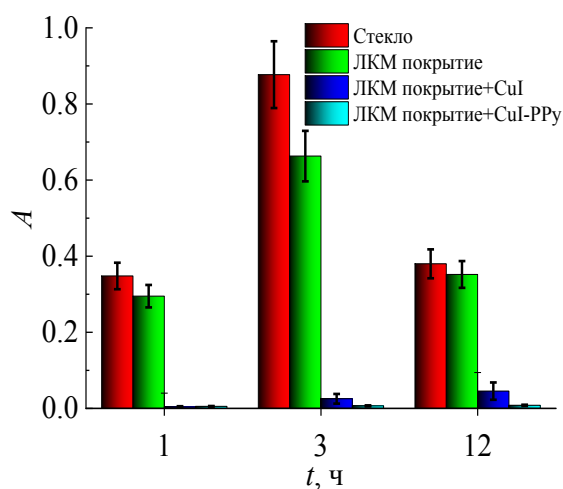


Рисунок 37 – Значения величин поглощения формазана в анализируемых растворах при длине волны 555 нм для проведенных МТТ-тестов

3.5 Заключение к Главе 3

Были получены и охарактеризованы ОНГ материалы CuI-PPy с разным морфологическим составом. Показано, что в ходе синтезов по схеме 1, с участием иодида калия, сульфата меди, пиррола и добавкой иода в реакционную смесь, получают ОНГ CuI-PPy с преимущественным содержанием кристаллов CuI микроразмерной фракции (1-4 мкм), а полученные по схеме 2, с введением в качестве реагентов иода, пиррола, а затем сульфата меди в заданном диапазоне концентраций, материалы CuI-PPy содержат CuI преимущественно наноразмерной фракции (5-10) нм. Данные рентгенофазового анализа подтверждают наличие во всех полученных образцах фазы маршита. Показано, что все полученные материалы обладают электрохимической активностью.

По данным кривых роста *E.coli* в питательной среде LB было показано, что добавка в среду порошкообразного материала иодид меди-полипиррол в концентрации 1 мг/мл вызывает больший бактериостатический эффект, чем добавка чистого CuI в том количестве. Данные МТТ-теста лакокрасочных покрытий, содержащих добавки CuI, CuI-PPy в количестве 80 масс. % в отношении *E.coli* демонстрируют биоцидный эффект. На временах выдержки

3 и 12 часов лакокрасочные покрытия, содержащие CuI-PPy демонстрируют более ярковыраженный биоцидный эффект в отношении *E.coli*, чем покрытия, содержащие чистый CuI.

Глава 4 Электрохимическая модификация материалов CuI-PPy и их электрокаталитическая активность

4.1 Синтез электроокисленных CuI и CuI-PPy [216]

Нестабильность иодида меди при высоких анодных поляризациях, как было показано в Главе 3, существенно ограничивает использование синтезированного материала в качестве электрокатализатора. В то же время, модельные эксперименты в щелочной среде, показали образование оксидов меди без разрушения нанесенного слоя материала. Данные эксперименты поставили еще один вопрос, о возможности *in situ* изменения остатка неорганической фазы ОНГ при сохранении морфологии.

На рисунке 38 представлена типичная хроноамперограмма окисления CuI, CuI-PPy на СУЭ. За 2 часа ток окисления для CuI и CuI-PPy выходит на стационарное значение 0.19 мкА, с погрешностью в 5%, и далее эти значения не изменяются. При этом величина пропущенного заряда при окислении CuI составляет 4668.32 мкКл, а для CuI-PPy – 1349.77 мкКл, что показывает более высокую электрохимически активную площадь поверхности для CuI.

Nafion, используемый для закрепления порошков CuI и CuI-PPy на электроде, обладает высокой ионной проводимостью и крайне низкой электронной проводимостью [210]. Увеличение количества добавляемого на электрод Nafion приводит к уменьшению электронной проводимости, и как следствие, к снижению скорости электроокисления CuI и CuI-PPy.

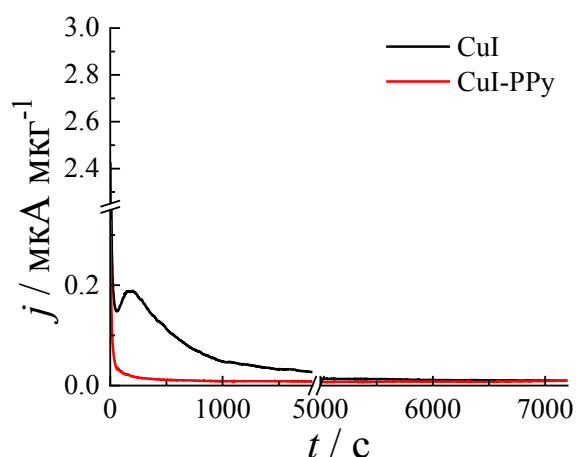


Рисунок 38 – Хроноамперограмма окисления CuI и CuI-PPy на CG при потенциале 0.5 В с добавлением раствора 0.6 масс. % Nafion на электрод

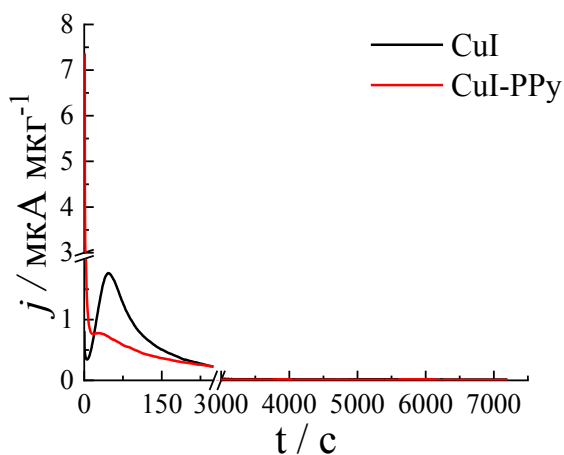


Рисунок 39 – Хроноамперограммы электроокисления CuI и CuI-PPy при потенциале 0.5 В с добавлением раствора 0.06 масс.% Nafion на электрод

На рисунке 40 представлены снимки с оптического микроскопа поверхности СУЭ с нанесенным CuI (a) в исходном состоянии, спустя 5000 секунд (b), спустя 7200 секунд (c). Как видно, с течением времени электроокисления окраска поверхности CuI меняется сначала на желтую, затем на коричневую. Судя по данным фотографиям, происходит образование Cu_2O (может иметь желтую окраску [200]), а затем CuO (может иметь как черную, так и коричневую окраску [201]).

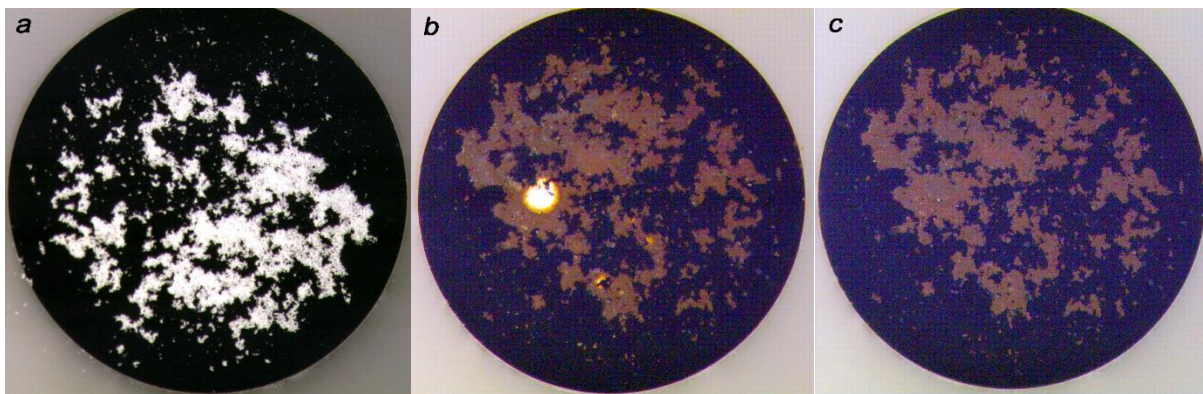


Рисунок 40 – Снимки с оптического микроскопа поверхности CG с нанесенным CuI до электроокисления (а), спустя 5000 секунд после начала электроокисления (b), спустя 7000 секунд после начала электроокисления (с)

Материал CuI-PPy имеет черную окраску, на оптических снимках различий с течением времени не наблюдается.

4.1.1 Морфология и элементный анализ ЭО CuI, ЭО CuI-PPy

На рисунке 41 представлены микрофотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа поверхности: CuI перед электроокислением (рис. 41a) и после электроокисления (рис. 41b) – ЭО CuI, CuI-PPy перед электроокислением (рис. 41c) и после электроокисления (рис. 41d) – ЭО CuI-PPy. Поверхность CuI представлена сросшимися кристаллами треугольной формы (CuI, имеющий тип сфалерита) различного размера. После электроокисления сросшиеся частицы практически исчезают, образуются отдельные частицы различной формы размером (0.5–1 мкм), на поверхности которых присутствуют более мелкие частицы (50–200 нм) различной формы (рис. 41b). Сходная картина наблюдается и для поверхности ЭО CuI-PPy при сравнении с неэлектроокисленным CuI-PPy.

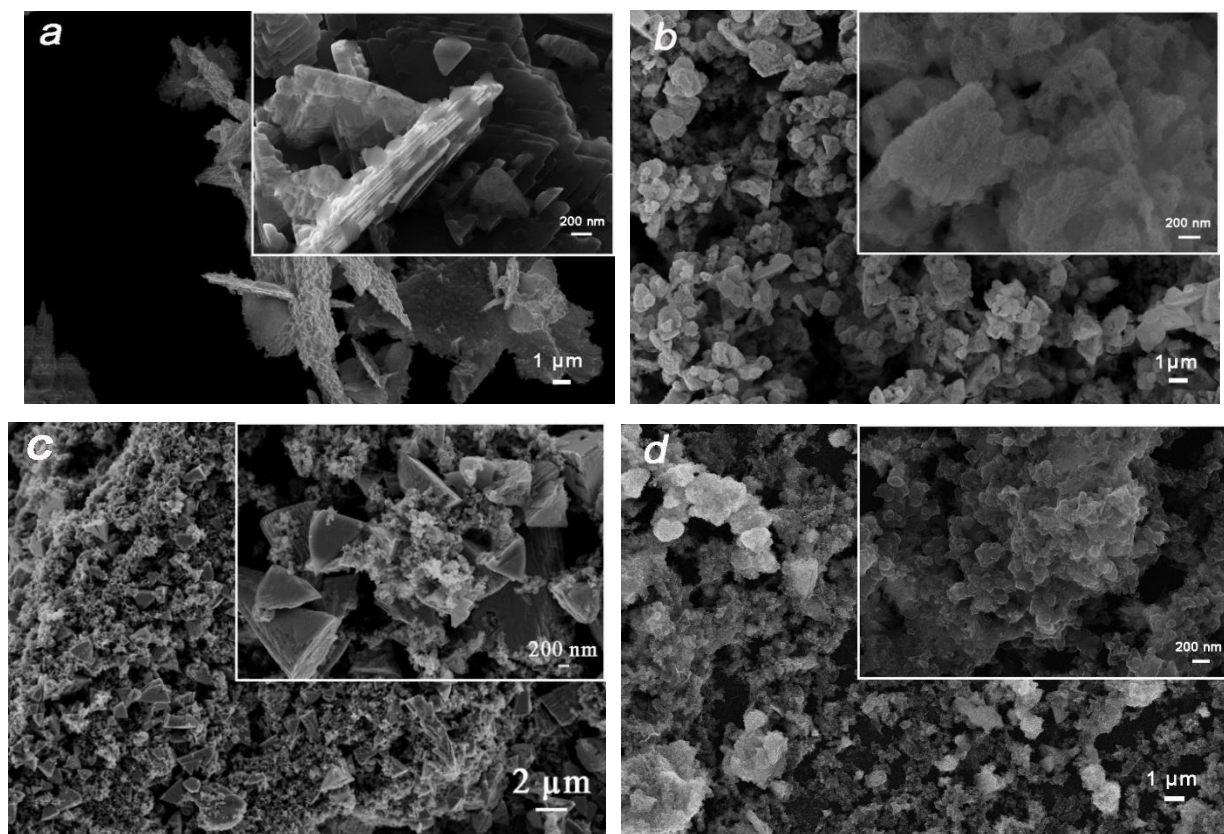


Рисунок 41 – Микрофотографии CuI (a), CuI-PPy (b), ЭО CuI (c), ЭО CuI-PPy (d)

В таблице 5 представлены данные EDX-анализа по содержанию основных элементов в полученных образцах. Содержание ат % I по отношению к ат. % Cu в электроокисленных образцах по сравнению с CuI и CuI-PPy снижается на несколько порядков, а содержание ат. % O по отношению к Cu растет минимум в 2 раза.

Таблица 5 – Данные по содержанию элементов в используемых образцах, полученные методом EDX анализа

Образец	Si, ат. %	C, ат. %	Cu, ат. %	I, ат. %	O, ат. %	Cu:I	Cu:O
CuI	-	40.64	18.23	26.93	11.03	1:1.5	1:0.6
ЭО CuI	-	24.06	33.43	1.28	41.23	1:0.04	1:1.2
CuI-PPy	-	22.13	38.50	39.37	-	1:1.02	1:0
ЭО CuI-PPy	-	79.50	5.23	0.19	15.08	1:0.04	1:2.9

4.1.2 Рентгенофазовый анализ полученных ЭО CuI, ЭО CuI-PPy материалов

На рисунке 42 представлены рентгенограммы для ЭО CuI, ЭО CuI-PPy, полученные с добавлением 0.6 масс % раствора Nafion на электрод в качестве связующего.

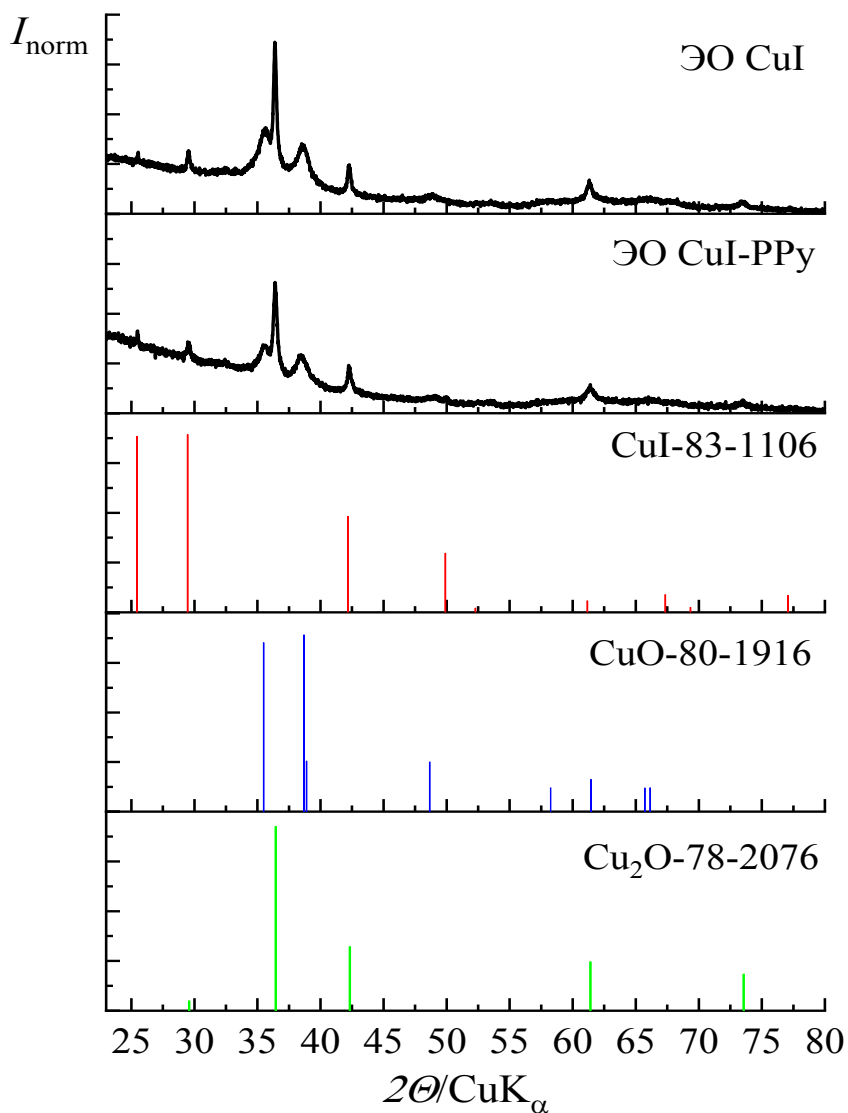


Рисунок 42 – Рентгенограммы ЭО CuI и ЭО CuI-PPy ОНГ материалов с добавлением 0.6 масс. % раствора Nafion

Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование оксидов меди в электроокисленных образцах. Рефлекс при 42.2° $\text{CuK}\alpha$ можно отнести

как к фазам Cu_2O , так и к фазам CuI , а рефлекс при 61.5° — как к фазам Cu_2O , так и к CuO . На рентгенограммах образцов присутствуют рефлексы, характерные для фаз CuI , Cu_2O и CuO , но преобладает фаза Cu_2O .

На рисунке 43 представлены РФА спектры ЭО CuI и ЭО CuI-PPy , полученные с добавлением 0.06 масс. % раствора Nafion на электрод в качестве связующего.

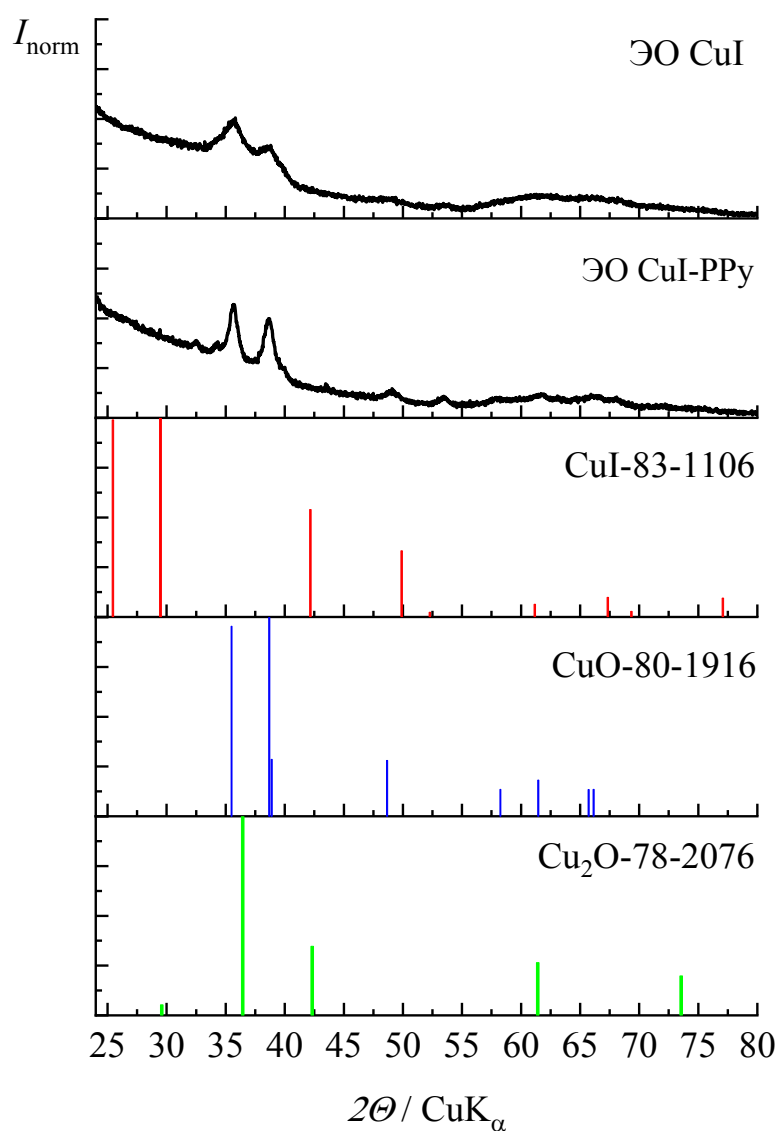


Рисунок 43 – Рентгенограммы ЭО CuI и ЭО CuI-PPy ОНГ материалов с добавлением 0.06 масс. % раствора Nafion

По данным рентгенофазового анализа, полученные материалы состоят преимущественно из фазы CuO (рефлексы при 35.5° , 38.7° , 48.7°). Как было предположено в п. 4.1, увеличение количество добавляемого на электрод Nafion замедляет процесс окисления CuI и CuI-PPy. Данные РФА анализа свидетельствуют об образовании в ходе синтеза преимущественной фазы Cu₂O с примесью фаз Cu₂O и CuI при добавлении 0.6 масс. % Nafion в качестве связующего и фазы CuO при добавлении 0.06 масс. % Nafion на электрод в качестве связующего, что подтверждает замедление скорости электроокисления CuI и говорит в пользу ступенчатого механизма его электроокисления (т.е. сначала образуется фаза Cu₂O, а из нее в дальнейшем фаза CuO).

Далее проводили оценку электрокаталитических свойств модифицированных электроокислением ОНГ материалов в реакции электроокисления формальдегида, для которой обычно используют оксиды меди или никеля.

4.2 Электроокисление формальдегида и метанола на СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy [216]

4.2.1 Электроактивность ЭО CuI и ЭО CuI-PPy, полученных из разных прекурсоров

На рисунке 44а в качестве примера представлены типичные токовые транзиенты (хроноамперограмма) окисления формальдегида в зависимости от его концентрации на системе СУЭ/CuI. Как видно из данных хроноамперограммы в области 0-90 мМ формальдегида наблюдается зависимость стационарных токов окисления от концентрации формальдегида.

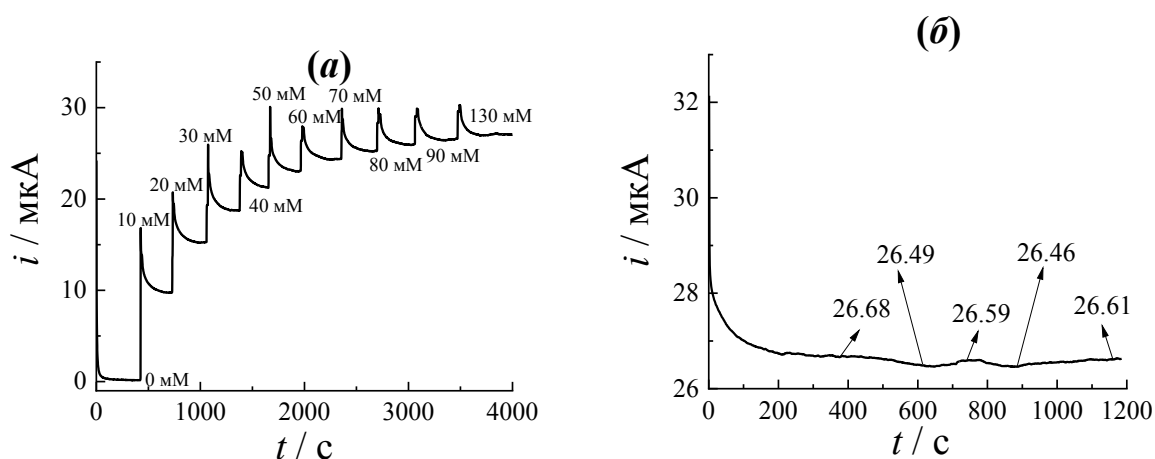


Рисунок 44 – (а) токовые транзисты окисления формальдегида на СУЭ/ЭО CuI, (б) токовый транзистент окисления формальдегида при концентрации 130 мМ на СУЭ/ЭО CuI

На рисунке 44б представлена хроноамперограмма стационарного тока окисления формальдегида при его концентрации 130 мМ на СУЭ-ЭО CuI в течении 20 минут. Данный тест был проведен на выяснение стабильности работы данного материала в качестве сенсора. Значение стационарного тока окисления формальдегида имеет отклонение $\pm 0.40\%$, что является приемлемым показателем стабильности сенсорных свойств полученного материала.

На рисунке 45 показаны аналогичные данные для электродов, модифицированных ОНГ ЭО CuI-PPy (синтез № 6, таблица 2). Как видно из данных хроноамперограммы, зависимость стационарных токов окисления от концентрации формальдегида наблюдается в несколько более расширенной области концентраций формальдегида, 0-100 мМ, в сравнении с электродами без ОНГ. Значение стационарного тока при концентрации формальдегида 130 мМ на СУЭ/ЭО CuI-PPy имеет несколько большее отклонение $\pm 0.44\%$, однако все еще свидетельствует о высокой стабильности полученного материала ЭО CuI-PPy в отношении исследуемой реакции.

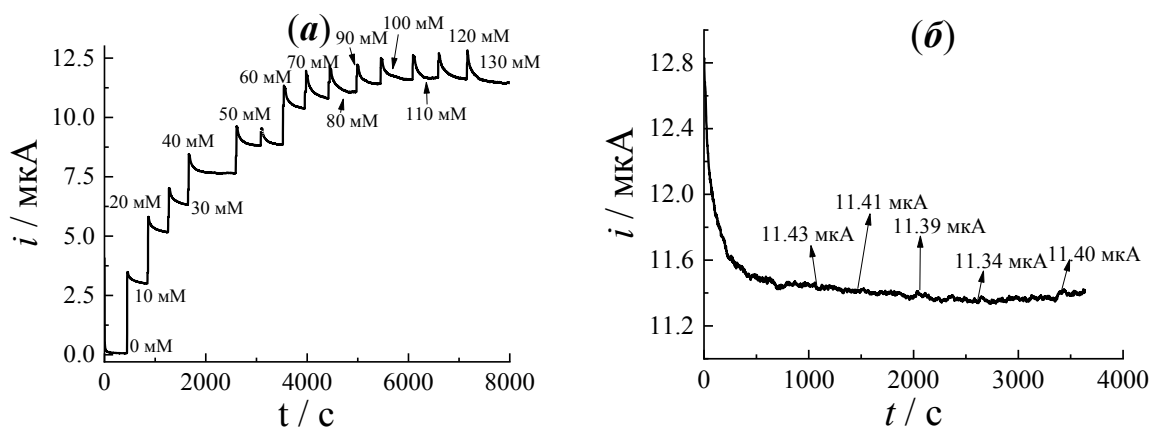


Рисунок 45 – (а) токовые транзиенты окисления формальдегида на СУЭ/ЭО CuI-PPy (синтез № 6), (б) токовый транзиент окисления формальдегида при концентрации 130 мМ на СУЭ/ЭО CuI-PPy (синтез № 6)

На рисунке 46 представлена зависимость токовых транзиентов от времени при разной концентрации формальдегида, полученная для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy, в которой использован материал, синтезированный по реакционной схеме 2, синтез № 13 (Таблица 3), имеющий наноструктуру. Токовые транзиенты имеют достаточно большой шум, низкое значение, а также ощутимую зависимость от концентрации формальдегида только в области 0–30 мМ. Такая разница в свойствах наноструктурированного материала и полученного с микрокристаллами в структуре понятна, т.к., во-первых, доля электрокатализатора в ОНГ материале с наноструктурой гораздо меньше, а во-вторых, проводимость полипиррола в данном случае будет лимитировать. По этой причине для дальнейшего изучения электрокаталитических свойств был выбран ОНГ ЭО CuI-PPy, полученный из CuI-PPy, синтез № 6.

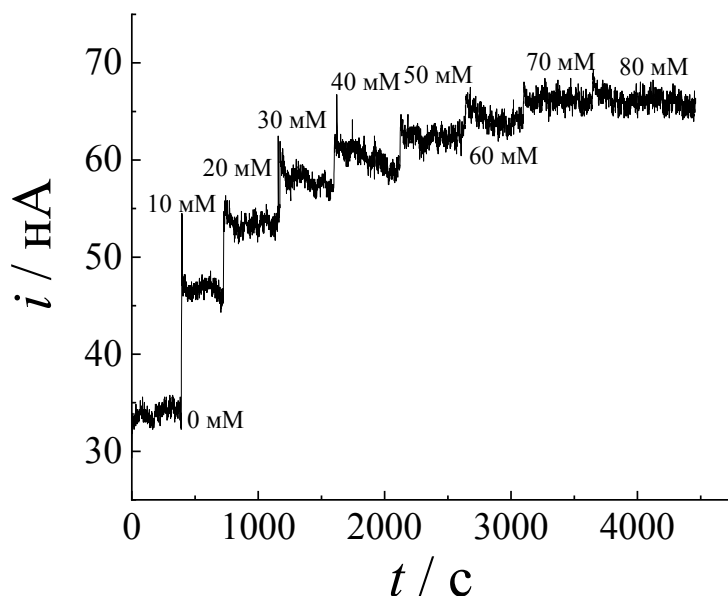


Рисунок 46 – Токовые транзисты окисления формальдегида на СУЭ-ЭО CuI-PPy (синтез № 13)

4.2.2 Аналитические характеристики электродов сенсоров СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy в отношении формальдегида и метанола

На рисунке 47а, 47б представлены вольтамперограммы (ВА), снятые на СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy в 0.1 М NaOH разной концентрацией формальдегида. Данный эксперимент осуществлялся с целью выбора потенциала, при котором необходимо проводить детектирование формальдегида методом хронамперометрии. Значения величины токов, полученных на СУЭ/ЭО CuI-PPy в 5 раз выше, чем на СУЭ/ЭО CuI. По-видимому, это связано с разницей в заряде двойного электрического слоя (ДЭС). Кроме того, четко наблюдается увеличение токов с ростом концентрации формальдегида на обоих электродах. Выбор потенциала окисления осуществлялся исходя из минимального значения, при котором начинается различие в токах электроокисления формальдегида.

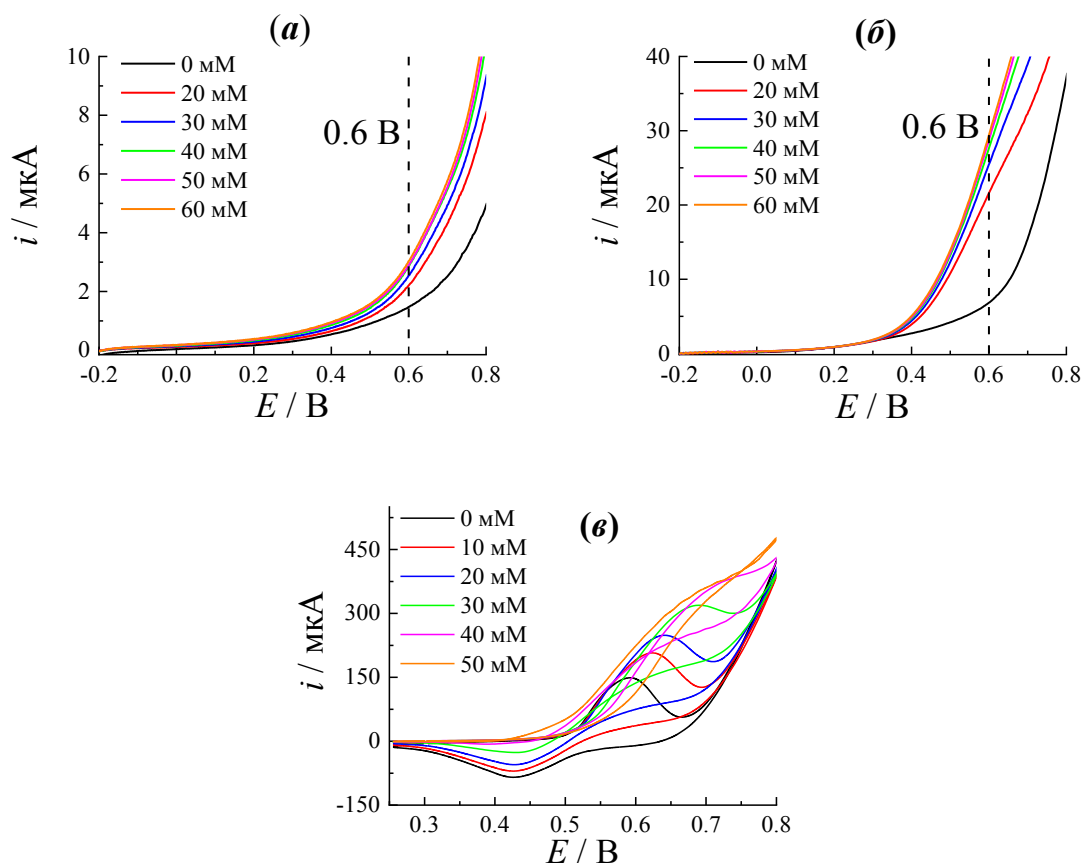


Рисунок 47 – Анодные ветви ЦВА кривых, снятые на поверхности СУЭ модифицированной (а) ЭО CuI, (б) ЭО CuI-PPy и (в) ЦВА-кривые, снятые на поверхности СУЭ Ni (НВ) в 0.1 М NaOH с разной концентрацией формальдегида

Исходя из полученных данных, для проведения дальнейшего экспериментального исследования электроокисления формальдегида был выбран потенциал 0.6 В.

В работах [51, 153, 156] описано, что электроокисление формальдегида на медных и никелевых системах протекает через образование на поверхности катализатора CuOOH (Cu^{3+}) и NiOOH (Ni^{3+}) соответственно. Для корректного сравнения полученных данных о сенсорных свойствах систем СУЭ/ЭО CuI и СУЭ/ЭО CuI-PPy с никелевыми системами, как наиболее часто используемыми для электроокисления формальдегида (см. п. 1.4), были проведены дополнительные эксперименты по изучению сенсорных свойств системы СУЭ/ Ni нановолокна (НВ) в отношении формальдегида в сопоставимых условиях. На рисунке 47в представлены циклические

вольтамперограммы для электрода на основе Ni (НВ) в 0,1 М NaOH. Анодный пик при 0.56 В можно отнести к окислению поверхности Ni нанопроволок с образованием активного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. Сопряженный катодный пик при 0.4 В связан с восстановлением NiOOH до $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. После добавления формальдегида в 0.1 М раствор NaOH анодный пик заметно увеличивается, тогда как величина катодного пика уменьшается, что свидетельствует об активном участии сформировавшегося электроактивного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ в окислении молекул формальдегида (рис. 47з) [162]. Различие форм ВА-кривых, снятых на СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy по сравнению с СУЭ/ Ni (НВ), судя по отсутствующим пикам редокс-перехода, свидетельствуют о том, что CuOOH либо не образуется, либо время его существования крайне мало.

Для расчета нижнего предела обнаружения (НПО) формальдегида были измерены значения фонового тока, далее из которых рассчитано утроенное стандартное отклонение значений фоновых токов.

На рисунке 48а представлены типичные токовые транзиенты, снятые на СУЭ/ЭО CuI в фоновом растворе (фоновые токи). Номера в легенде соответствуют номеру эксперимента, эксперименты по записи токов проводились друг за другом. Значения фоновых токов от эксперимента к эксперименту убывают, по-видимому, из-за перехода электроактивного компонента с поверхности электрода в раствор. На рисунке 48б представлены типичные фоновые токовые транзиенты, снятые на СУЭ/ЭО CuI-PPy. Значения фоновых токов от эксперимента к эксперименту практически не изменяются (стандартное отклонение $\pm 0.4\%$). Рисунок 48в содержит типичные хроноамперограммы, полученные на СУЭ/Ni (НВ). Средние значения величин фоновых токов для изучаемых систем приведены в таблице 6.

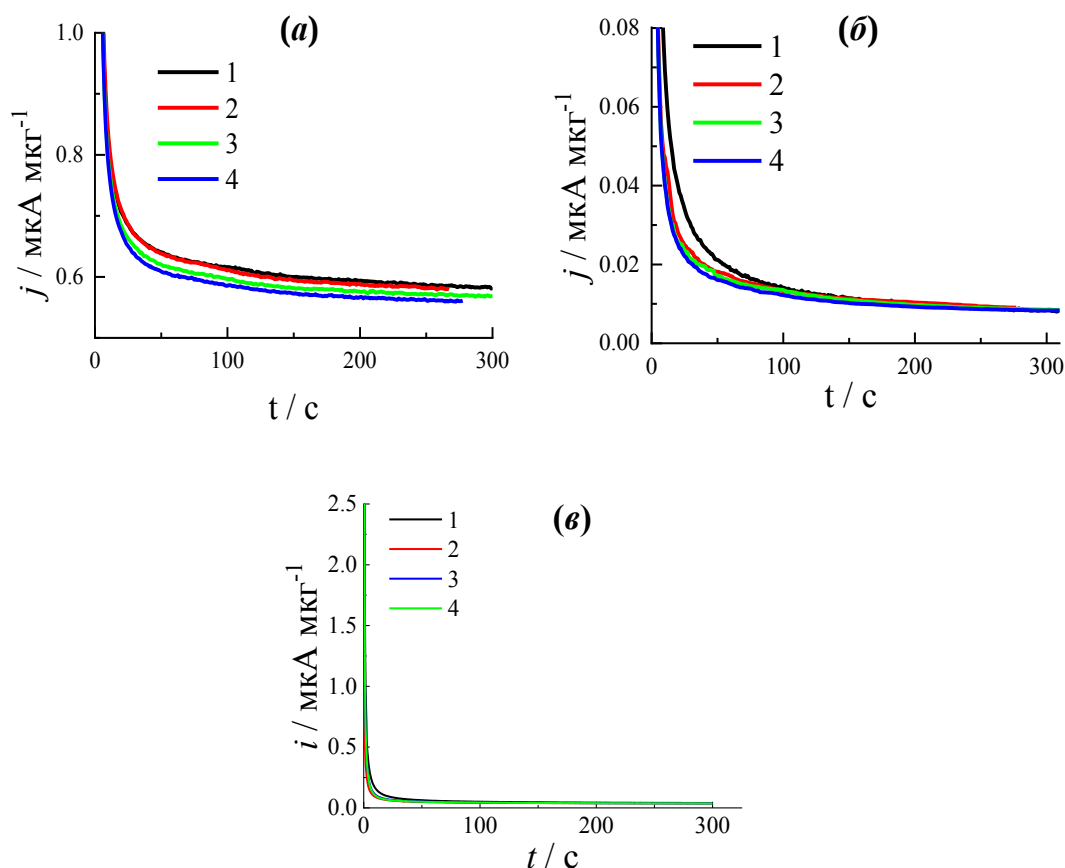


Рисунок 48 – Типичные фоновые токовые транзисты, снятые при 0.6 В по Hg/HgO в 0.1 М NaOH на: (а) СУЭ/ЭО CuI, (б) СУЭ/ЭО CuI, (в) СУЭ/Ni (НВ). Концентрация раствора Nafion 0.6 масс. %

На рисунке 49 представлены хроноамперограммы значений фоновых токов для СУЭ/ЭО CuI (рис. 49а), СУЭ/ЭО CuI-PPy (49б), полученные в 0.1 М NaOH с добавлением 0.06 масс. % раствора нафiona на электрод в качестве связующего. Снижение концентрации Nafion, добавляемого на электрод в качестве связующего, приводит к образованию преимущественной фазы CuO в составе электрокатализатора (см. п. 4.1.2). Проводимость CuO ниже по сравнению с Cu₂O (см. п. 4.1), что приводит к снижению фоновых токов (рис. 48а и 49а).

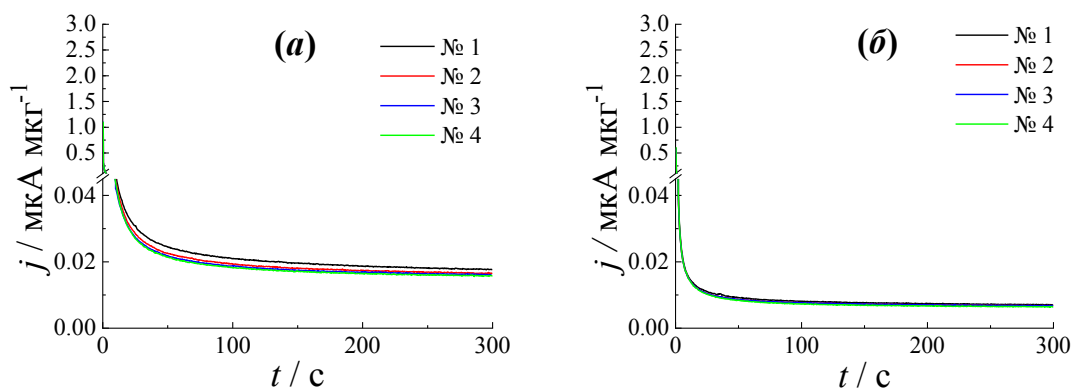


Рисунок 49 – Типичные хроноамперограммы, снятые при 0.6 В в 0.1 М NaOH на: (а) СУЭ/ЭО CuI, (б) СУЭ/ЭО CuI-PPy. Концентрация раствора нафiona 0.06 масс. %

Различие в величинах фоновых токов объясняется следующими факторами: фазовым составом, наличием/отсутствием матрицы полипиррола, количеством Nafion добавляемого на электрод в качестве связующего. При сравнении значений фоновых токов, полученных на СУЭ/ЭО CuI с добавлением 0.6 и 0.06 масс. % Nafion на электрод в качестве связующего превалирующим фактором оказывается фазовый состав электрокатализатора. С одной стороны, проводимость Cu_2O гораздо выше проводимости CuO (см. п 4.1), а более высокие концентрации Nafion приводят к уменьшению проводимости систем. В случае же ЭО CuI-PPy величины фоновых токов сопоставимы. По-видимому, в данных образцах превалирующим фактором является не фазовый состав, а наличие полипиррольной матрицы, которая в свою очередь также обладает электронной проводимостью. Однако, можно предположить, что из-за различия фазового состава электроокисление веществ будет протекать по-разному.

Детектирование формальдегида (и других альдегидов) в водных и водно-спиртовых средах является важной задачей в фармацевтической и пищевой пищевой промышленности [211, 212], а также в сфере топливных элементов [213, 214]. Поскольку для определения метанола хроноамперометрическим методом используются в качестве катализатора металлические и оксидные [215]

(также как и для формальдегида), то дополнительно проводили эксперименты по детектированию метанола отдельно от формальдегида.

На рисунке 50а, б представлены зависимости стационарных токов электроокисления метанола в зависимости от его концентрации на СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy с добавлением 0.6 масс. % раствора нафiona на электрод в качестве связующего. Для корректного сравнения всех полученных зависимостей, аппроксимацию проводили с количеством точек, соответствующим значению коэффициента корреляции (R^2) = 0.99.

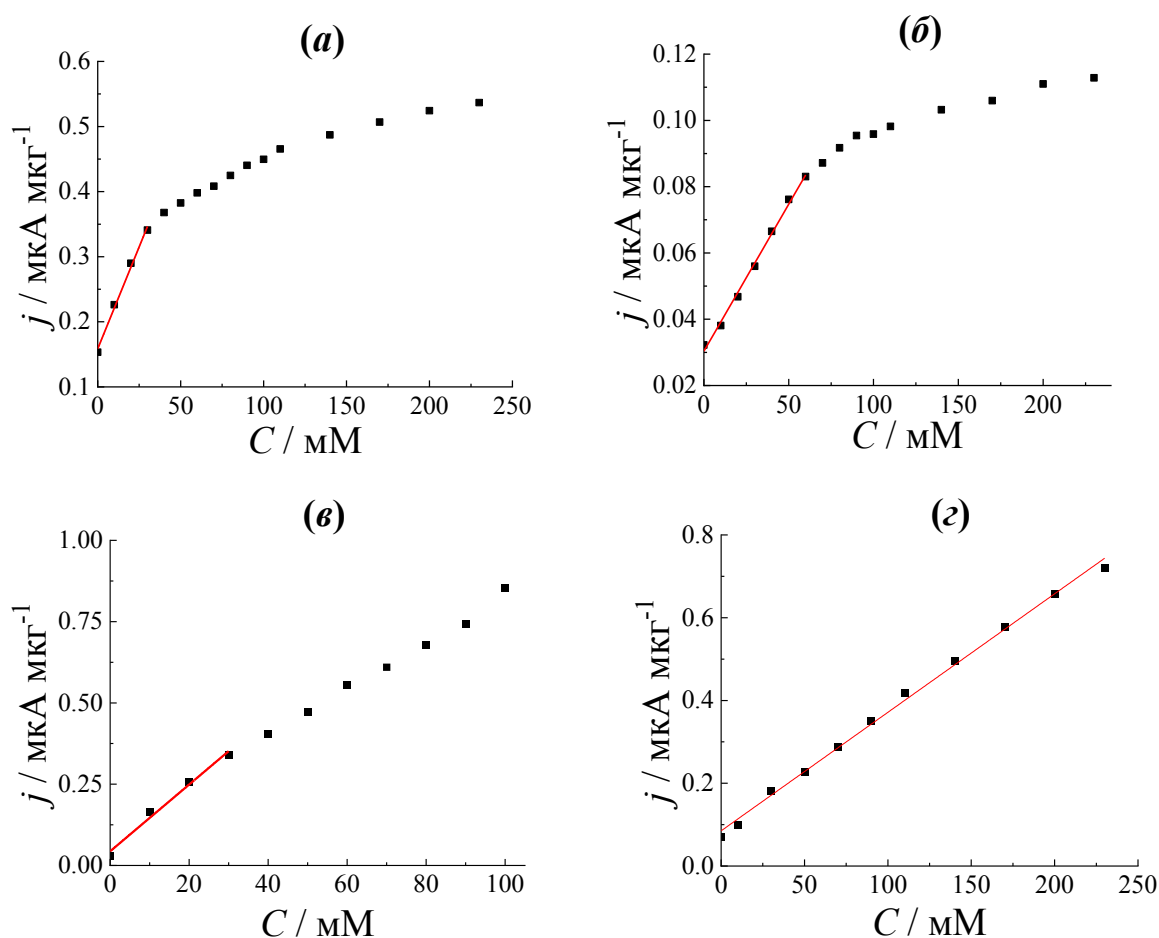


Рисунок 50 – Зависимость стационарных токов окисления метанола от его концентрации в 0.1 М NaOH: (а) СУЭ/ЭО CuI, (б) СУЭ/ЭО CuI-PPy с 0.6 масс. % Nafion на электрод в качестве связующего и (в) СУЭ/ЭО CuI, (г) СУЭ/ЭО CuI-PPy 0.06 масс. % Nafion на электрод в качестве связующего

Коэффициент чувствительности детектирования метанола на системе СУЭ/ЭО CuI (рис. 50а) составляет $6.2 \text{ нА} \cdot \text{мМ}^{-1} \cdot \text{мкг}^{-1}$, а на СУЭ/ЭО CuI-PPy

(рис. 50б) $0.9 \text{ нА} \cdot \text{мМ}^{-1} \cdot \text{мкг}^{-1}$ нижний предел обнаружения метанола – 5.2 мМ для СУЭ/ЭО CuI и 1 мМ для СУЭ/ЭО CuI-PPy соответственно. Полипиррольная матрица приводит к снижению чувствительности, а также расширению первого ЛДО. На рисунках 48в и 48г представлены зависимости стационарных токов электроокисления метанола, отнесенных к массе CuI для системы СУЭ/ЭО CuI и СУЭ/ЭО CuI-PPy с добавлением 0.06 масс. % раствора нафiona на электрод. Коэффициент чувствительности к метанолу для системы СУЭ/ЭО CuI (рис. 50а) составляет $10.3 \text{ нА} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{мМ}^{-1}$, а для СУЭ/ЭО CuI-PPy (50б) $3.3 \text{ нА} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{мМ}^{-1}$. Первый линейный диапазон детектирования метанола составляет 0-30 мМ и 0-60 мМ для систем СУЭ/ЭО CuI и СУЭ/ЭО CuI-PPy соответственно. Наличие полипиррольной матрицы также как и в вышеописанном случае приводит к снижению коэффициента чувствительности к метанолу и расширению первого линейного диапазона детектирования.

На рисунке 51а представлена зависимость стационарных токов, отнесенных к массе исходного CuI, окисления формальдегида в зависимости от его концентрации для системы СУЭ/ЭО CuI с добавлением 0.6 масс. % раствора нафiona на электрод в качестве связующего. Коэффициент чувствительности детектирования формальдегида – $273 \text{ нА} \cdot \text{мМ}^{-1} \cdot \text{мкг}^{-1}$, нижний предел обнаружения – 118.8 мкМ. На рисунке 51б представлена зависимость стационарных токов окисления формальдегида в зависимости от его концентрации, отнесенных к массе CuI-PPy для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy (синтез № 6) с концентрацией добавляемого раствора Nafion в качестве связующего 0.6 масс. %. Коэффициент чувствительности – $69.4 \text{ нА} \cdot \text{мМ}^{-1} \cdot \text{мкг}^{-1}$, нижний предел обнаружения 12.4 мкМ.

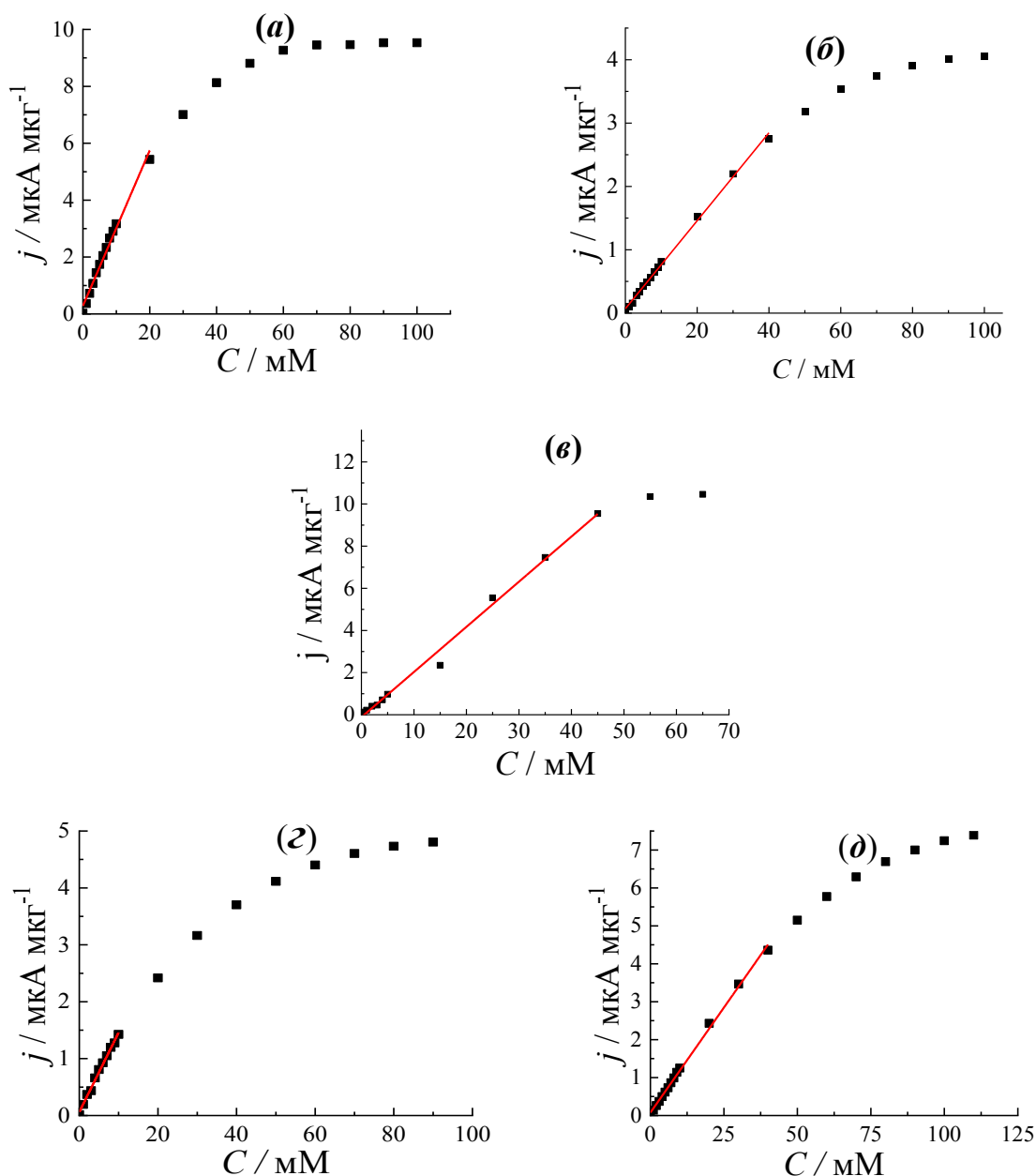


Рисунок 51 – Зависимость стационарных токов окисления формальдегида от его концентрации в 0.1 М NaOH: (а) СУЭ/ЭО CuI, (б) СУЭ/ЭО CuI-PPy, (в) СУЭ/Ni (HB) с 0.6 масс. % Nafion и (з) СУЭ/ЭО CuI, (д) СУЭ/ЭО CuI-PPy 0.06 масс. % Nafion

Верхний предел количественного обнаружения (ВПКО) формальдегида составляет для СУЭ/ЭО CuI примерно 70–80 mM , для СУЭ/ЭО CuI-PPy 90–100 mM . У авторов работы [110] для подобных систем данное значение составляет 90–110 mM , что является очень близким. Наблюдаются явные точки излома, разделяющие весь предел обнаружения формальдегида на несколько линейных диапазонов. При этом интервалы линейных диапазонов для систем

различны. Так, например, при сравнении начального линейного диапазона для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy с СУЭ/ЭО CuI наблюдается расширение линейного диапазона практически в 2 раза (0–20 мМ для системы СУЭ/ЭО CuI против 0–40 мМ для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy). Рисунок 51в содержит информацию о стационарных токах электроокисления формальдегида зависимости от его концентрации на СУЭ/Ni (НВ) с добавлением 0.6 масс. % Nafion на СУЭ в качестве связующего. Коэффициент чувствительности составляет 214.2 нА·мкг·мМ⁻¹. Первый ЛДО составляет 0–45 мМ. На рисунке 51г, 51д представлены зависимости стационарных токов электроокисления формальдегида на системах СУЭ/ЭО CuI и СУЭ/ЭО CuI-PPy с добавлением 0.06 масс. % раствора нафiona на электрод в качестве связующего. Коэффициент чувствительности к формальдегиду для системы СУЭ/ЭО CuI составляет 125 нА·мкг⁻¹·мМ⁻¹, а для СУЭ/ЭО CuI-PPy 103 нА·мкг⁻¹·мМ⁻¹ соответственно. Первый линейный диапазон детектирования составляет 0–10 мМ для системы СУЭ/ЭО CuI, а для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy 0–40 мМ.

Коэффициент чувствительности к метанолу по сравнению с формальдегидом с добавлением 0.6 масс. % Nafion в качестве связующего на электрод для СУЭ/ЭО CuI в ~44 раз ниже, а для СУЭ/ЭО CuI-PPy в ~77 раз. В случае же добавления 0.06 масс. % Nafion в качестве связующего, чувствительность для СУЭ/ЭО CuI к метанолу в ~12 раз ниже по сравнению с формальдегидом, а для СУЭ/ЭО CuI-PPy ниже в ~31 раз.

Увеличение концентрации Nafion, добавляемого на электрод в качестве связующего в случае с ЭО CuI приводит к снижению значений токов электроокисления формальдегида и, как следствие, снижению чувствительности. Как было уже ранее отмечено, как и в случае значений фоновых токов это может быть связано со снижением проводимости полученных материалов. Благодаря наличию полипиррольной матрицы в системах в случае ЭО CuI-PPy, изменение концентрации Nafion, добавляемого на электрод в качестве связующего, также приводит к снижению

коэффициента чувствительности, однако наличие полипиррольной матрицы расширяет первый ЛДО и ВПКО.

В таблице 6 представлены сводные данные по линейному диапазону, коэффициенту чувствительности, нижнему пределу обнаружения, полученные в ходе вышеуказанных экспериментов [216].

Таблица 6 – Сводные данные по чувствительности, линейному диапазону, нижнему пределу обнаружения электроокисления формальдегида и метанола на СУЭ/ЭО CuI, СУЭ/ЭО CuI-PPy, СУЭ/Ni (HB)

Концентрация суспензии нафтона, добавляемого на электрод, масс. %	Электрод	ЛДО, мМ	Удельная плотность фонового тока, нА·мкг ⁻¹	Коэффициент чувствительности, нА·мкг ⁻¹ ·мМ ⁻¹	НПО, мкМ
0.6	CH ₃ OH				
	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 (HB)	0–45	38.2±1.8	214.2±6.3	25.3±0.9
0.06	CH ₃ OH				
	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

При электроокислении формальдегида с добавлением 0.6 масс. % Nafion на электрод начальный линейный диапазон для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy в 2 раза больше, чем для СУЭ/ЭО CuI. Коэффициент чувствительности для системы СУЭ/ЭО CuI примерно на 75%, выше чем для СУЭ/ЭО CuI-PPy, что вполне объясняется большей площадью активного компонента в отсутствие матрицы полипиррола. Об этом свидетельствуют также данные о величине пропущенного заряда, полученные из хроноамперограмм, представленных на рисунке 40. Однако воспроизводимость величины фонового тока для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy гораздо выше, чем для СУЭ/ЭО CuI. Значения величин фонового тока на СУЭ/ЭО CuI примерно в 64 раз выше, чем на СУЭ/ЭО CuI-PPy, и изменяется от эксперимента к эксперименту (рис. 48). Значения же фонового тока для СУЭ/ ЭО CuI-PPy практически не изменяются от эксперимента к эксперименту по причине наличия полипиррольной матрицы, которая снижает потерю активного компонента.

При электроокислении формальдегида с добавлением 0.06 масс. % Nafion на электрод начальный линейный диапазон для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy в 4 раза больше, чем для СУЭ/ЭО CuI. Коэффициент чувствительности для системы СУЭ/ЭО CuI примерно на 18%, выше чем для СУЭ/ЭО CuI-PPy. Воспроизводимость величины фонового тока для системы СУЭ/ЭО CuI-PPy также гораздо выше, чем для СУЭ/ЭО CuI. Селективность к формальдегиду на 1-2 порядка выше для исследованных материалов, чем к метанолу.

4.3 Заключение к Главе 4

Методом электрохимического окисления CuI и CuI-PPy в щелочной среде были синтезированы материалы на основе смешанного оксида меди (ЭО CuI) и ОНГ смешанный оксид меди-полипиррол (ЭО CuI-PPy). Варьируя концентрацию Nafion, добавляемого на электрод в качестве связующего, было показано, что из прекурсора CuI и CuI-PPy можно получать материалы с преимущественным содержанием фазы как Cu₂O, так и CuO.

Полученные материалы были протестированы в качестве катализатора для реакций электроокисления формальдегида и метанола. Использование органо-неорганического гибридного материала CuO–PPy позволяет расширить линейный диапазон обнаружения 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 электродов CuO–PPy по сравнению с чувствительностью к формальдегиду. Полученные Ni (НВ) демонстрируют более высокую чувствительность (214.2 ± 6.3 нА·мкг⁻¹·мМ⁻¹), но более низкую величину НПО (25.3 ± 0.9 мМ) по сравнению с ЭО CuI–PPy. При сравнении полученных данных с известными из литературы для системы Cu(I, II)O в схожих экспериментальных условиях нижний предел обнаружения ниже на ~6 мкМ по сравнению с ЭО CuI и на ~2.7 мкМ выше по сравнению с ЭО-CuI–PPy. Величины полученного в ходе эксперимента коэффициента чувствительности корректно сравнить с литературными данными не удастся, поскольку в работах либо отсутствует нормировка на массу катализатора, либо она выполнена на геометрическую площадь электрода с катализатором. Осуществить сравнение полученных данных с литературными по отношению к обнаружению метанола также не удастся, так как отсутствуют работы, выполненные хотя бы в схожих условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена установлению влияния условий одностадийного редокс-синтеза на морфологию и свойства получаемых композитных 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 полипиррола 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 соответствии 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 (РРy), 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, больший 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, Cu₂O. 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 присутствии 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 $125 \text{ мкА} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{мМ}^{-1}$, при этом нижний предел обнаружения – 15.9 мкМ, коэффициент чувствительности для СУЭ/ЭО CuI-PPy составляет $103 \text{ мкА} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{мМ}^{-1}$, 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.

Список литературы

1. Бондалетова, Л. И. Полимерные композиционные материалы / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
2. Бобрышев, А. Н. Полимерные композиционные материалы / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Коломазов. – Саранск : Издательство АСВ, 2013. – 480 с.
3. Collar, E. P. Organic – Inorganic Hybrid Materials / E. P. Collar. – 2021. – С. 2-5.
4. Nikshitha, M. Organic-inorganic hybrids: A comprehensive review on synthesis and their potential applications / M. Nikshitha, S. M. Sudhakara, M. S. Shetty // Materials Chemistry and Physics. – 2025. – Т. 331. – № April 2024. – С. 130181.
5. Mokole, S. J. Electrochemical detection of dopamine using green and chemical synthesized CuO/PANI nanocomposite modified electrode / S. J. Mokole, A. Aliyu, O. E. Fayemi // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2023. – Т. 129. – № 2. – С. 1-15.
6. Rose, K. Various methods for the synthesis of inorganic-organic hybrid materials / K. Rose // Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions. – 2003. – Т. 86. – № 4. – С. 279-285.
7. Feng, S. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses / S. Feng, L. Guanhua. – Elsevier B.V., 2011. – 63-95 с.
8. Cid, A. Synthesis of NPs by Microemulsion Method / A. Cid // Microemulsion - a Chemical Nanoreactor [Working Title]. – 2018. – С. 15.
9. Dhachanamoorthi, N. Synthesis and Characterization of Polypyrrole-Antimony (III) Oxide Hybrid Polymer Nanocomposites / N. Dhachanamoorthi, M. Jothi, S. Tamilselvan. – 2019. – Т. 8. – № 12. – С. 924-935.
10. Design and synthesis of ternary GO-Fc/Mn₃O₄/PANI nanocomposite for energy storage applications / E. Payami, A. Aghaiepour, K. Rahimpour [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 829. – С. 154485.

11. Ghanbari, K. Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite / K. Ghanbari, Z. Babaei // *Analytical Biochemistry*. – 2016. – Т. 498. – С. 37-46.
12. 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.
13. Kickelbick, G. Hybrid Materials – Past, Present and Future. / G. Kickelbick // *Hybrid Materials*. – 2014. – Т. 1. – С. 39-51.
14. Saleh, T. A. Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites: Fundamentals and Applications / T. A. Saleh. – 2021. – 339 с.
15. The Role of the Sol-Gel Synthesis Process in the Biomedical Field and Its Use to Enhance the Performance of Bioabsorbable Magnesium Implants / J. P. Fernández-Hernán, B. Torres, A. J. López, J. Rams // *Gels*. – 2022. – Т. 8. – № 426. – С. 1-31.
16. Development of a natural matrix hybrid hydrogel patch and evaluation of its efficacy against atopic dermatitis / G. S. Hong, J. Y. Choi, J. S. Suh [и др.] // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2020. – Т. 10. – № 23. – С. 1-12.
17. Energy Storage in Hybrid Organic-Inorganic Materials Hexacyanoferrate-Doped Polypyrrole as Cathode in Reversible Lithium Cells / G. Torres-Gómez, S. Skaarup, K. West, P. Gomez-Romero // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2000. – Т. 147. – № 7. – С. 2513.
18. Hybrid organic-inorganic materials: From child's play to energy applications / P. Gómez-Romero, O. Ayyad, J. Suárez-Guevara, D. Muñoz-Rojas // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – Т. 14. – № 11. – С. 1939-1945.
19. Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Halide Materials for Photovoltaics towards Their Commercialization / L. Jonathan, L. J. Diguna, O. Samy [и др.] // *Polymers*. – 2022. – Т. 14. – № 1059. – С. 1-27.
20. Flexible Sensors Based on Organic-Inorganic Hybrid Materials / Z. Ren, J. Yang, D. Qi [и др.] // *Advanced Materials Technologies*. – 2021. – Т. 6. – № 4. – С. 1-19.

21. Recent progress in biosensors based on organic-inorganic hybrid nanoflowers / J. Zhu, M. Wen, W. Wen [и др.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2018. – Т. 120. – № August. – С. 175-187.
22. Rao, C. R. K. A novel one-pot synthesis of free standing Pd-PPy films: Observation of enhanced catalytic effect by Pd-PPy layers / C. R. K. Rao, D. C. Trivedi // *Catalysis Communications*. – 2006. – Т. 7. – № 9. – С. 662-668.
23. An ascorbic acid amperometric sensor using over-oxidized polypyrrole and palladium nanoparticles composites / W. Shi, C. Liu, Y. Song [и др.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2012. – Т. 38. – № 1. – С. 100-106.
24. Optical and Magnetic Studies on Cu₂O/PANI Nanocomposite Prepared by Chemical Polymerization Method / K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, M. Elango, M. Thamilselvan // *ISRN Materials Science*. – 2014. – Т. January. – № 1. – С. 1-7.
25. One-step preparation of graphitic carbon nitride/Polyaniline/Palladium nanoparticles based nanohybrid composite modified electrode for efficient methanol electrooxidation / M. Eswaran, R. Dhanusuraman, P. C. Tsai, V. K. Ponnusamy // *Fuel*. – 2019. – Т. 251. – С. 91-97.
26. Tailoring gold-conducting polymer nanocomposites for sensors applications: Proof of concept for As(III) sensing in aqueous media / K. Radinović, J. Milikić, U. Stamenović [и др.] // *Synthetic Metals*. – 2021. – Т. 278. – № June. – С. 116834.
27. Polypyrrole – Gold nanocomposites. Templateless synthesis and electrochemical properties / D. Kałuża, M. Gniadek, A. Michalska, K. Maksymiuk // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Т. 320. – С. 1-26.
28. Facile synthesis and dopamine sensing application of three component nanocomposite thin films based on polythiophene, gold nanoparticles and carbon nanotubes / C. S. Inagaki, M. M. Oliveira, M. F. Bergamini [и др.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – Т. 840. – № November. – С. 208-217.
29. Anju, C. Ternary doped polyaniline-metal nanocomposite as high performance supercapacitive material / C. Anju, S. Palatty // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Т. 299. – С. 626-635.

30. Stability of Prussian Blue–polypyrrole (PB/PPy) composite films synthesized via one-step redox-reaction procedure / N. V. Talagaeva, E. V. Zolotukhina, I. Bezverkhyy [и др.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2015. – Т. 19. – № 9. – С. 2701-2709.
31. Interfacial synthesis of platinum loaded polyaniline nanowires in poly (styrene sulfonic acid) / F. Liu, L. Huang, T. Wen [и др.] // Materials Letters. – 2007. – Т. 61. – С. 4400-4405.
32. One Step and One Pot Method for Synthesis of Hybrid Composite Palladium – Polypyrrole – Carbon (Pd/PPy/C) Nanomaterials / E. V Zolotukhina, M. A. Vorotyntsev, V. A. Zinovyeva [и др.]. – 2013. – Т. 449. – № 4. – С. 63-65.
33. Synthesis and characterization of palladium nanoparticle/polypyrrole composites / S. V. Vasilyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy [и др.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Т. 112. – № 50. – С. 19878-19885.
34. Magdesieva, T. V. Palladium – polypyrrole nanoparticles-catalyzed Sonogashira coupling / T. V Magdesieva, O. M. Nikitin, E. V Zolotukhina // Mendeleev Communications. – 2012. – Т. 22. – № 6. – С. 305-306.
35. Magdesieva, T. V. Palladium nanoparticles – polypyrrole composite as an efficient catalyst for cyanation of aryl halides / T. V Magdesieva, O. M. Nikitin, E. V Zolotukhina // Electrochimica Acta. – 2014. – Т. 122. – № 3. – С. 289-295.
36. Zolotukhina, E. V. One-stage periodical anodic-cathodic double pulse deposition of nanocomposite materials. Application to Prussian Blue/polypyrrole film coated electrodes / E. V. Zolotukhina, I. S. Bezverkhyy, M. A. Vorotyntsev // Electrochimica Acta. – 2014. – Т. 122. – С. 247-258.
37. Золотухина, Е. В. Взаимосвязь процессов ионного обмена и электронного переноса в бифункциональных нанокompозитах металл-полимер (ионообменник, сопряженный полимер): дисс...д-ра хим. наук: 02.00.04: защищена 15.05.2014 / Е. В. Золотухина. – Черноголовка, 2014. – 339 с.
38. Copper (I) iodide nanoparticles on polyaniline as a green, recoverable and reusable catalyst for multicomponent click synthesis of 1,4-disubstituted-1H-1,2,3-triazoles / S. Saadat, S. Nazari, M. Afshari [и др.] // Oriental Journal of

Chemistry. – 2015. – Т. 31. – № 2. – С. 1005-1012.

39. Development of electrochemical sensor based on polyaniline/CuCl-Gr/DWCNTs for highly sensitive detection of glyphosate / C. T. Thanh, P. N. D. Duoc, N. T. Huyen [и др.] // *Diamond and Related Materials*. – 2022. – Т. 128. – № June. – С. 109312.

40. Copper iodide nanoparticles within the organic matrix: An efficient catalyst for the electrooxidation of formic acid / N. Myeni, S. K. Ghosh, V. K. Perla, K. Mallick // *Materials Research Express*. – 2019. – Т. 6. – № 10. – С. 1-9.

41. Singh, N. Facile in-situ synthesis, microstructural, morphological and electrical transport properties of polypyrrole-cuprous iodide hybrid nanocomposites / N. Singh, S. Chand, M. Taunk // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2021. – Т. 303. – № May. – С. 122501.

42. Synthesis of ecofriendly copper oxide nanoparticles for fabrication over textile fabrics: Characterization of antibacterial activity and dye degradation potential / S. Vasantharaj, S. Sathiyavimal, M. Saravanan [и др.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2019. – Т. 191. – № December 2018. – С. 143-149.

43. Sonochemical synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles / N. Wongpisutpaisan, P. Charoonsuk, N. Vittayakorn, W. Pecharapa // *Energy Procedia*. – 2011. – Т. 9. – С. 404-409.

44. Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties / T. Jiang, Y. Wang, D. Meng [и др.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – Т. 311. – С. 602-608.

45. Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles using plant extract and its prodigious potential for photocatalytic degradation of dyes / J. Singh, V. Kumar, K. H. Kim, M. Rawat // *Environmental Research*. – 2019. – Т. 177. – С. 108569.

46. Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticle Decorated Polypyrrole-Chitosan on Pencil Graphite Electrode for Enzyme-Free Glucose Sensors / S. Yazar, M. B. Arvas, B. Polat, C. Ozeroglu // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2023. – Т. 12. – № 7. – С. 077002.

47. Carbon-Dot Initiated Synthesis of Polypyrrole and Polypyrrole@CuO Micro/Nanoparticles with Enhanced Antibacterial Activity / M. Maruthapandi, A. P. Nagvenkar, I. Perelshtein, A. Gedanken // ACS Applied Polymer Materials. – 2019. – T. 1. – № 5. – C. 1181-1186.
48. Radhakrishnan, A. CuO/polypyrrole nanocomposites as a marker of toxic lead ions for ecological remediation in contrast with CuO and polypyrrole / A. Radhakrishnan, P. Rejani, B. Beena // Main Group Metal Chemistry. – 2015. – T. 38. – № 5-6. – C. 133-143.
49. Marimuthu, J. Synthesis and Characterization of Polypyrrole/ Copper (II) Oxide Nanocomposite Electrolyte for Fuel Cell Application / J. Marimuthu, M. Rajasekhar // IOSR Journal of Applied Chemistry. – 2017. – T. 10. – № 7. – C. 51-55.
50. Polypyrrole-based copper oxide-nickel oxide nanocomposites in wastewater treatment, bacterial control and agricultural usage / R. Biju, V. Raghavan J.R., R. Ravikumar, C. R. Indulal // Plant Nano Biology. – 2022. – T. 2. – № September. – C. 100016.
51. Electrospun CuO-nanoparticles-modified polycaprolactone @polypyrrole fibers: An application to sensing glucose in saliva / T. Xu, W. Jin, Z. Wang [и др.] // Nanomaterials. – 2018. – T. 8. – № 133. – C. 1-13.
52. Meskher, H. Synthesis and Characterization of CuO@PANI composite: A new prospective material for electrochemical sensing / H. Meskher, F. Achi, H. Belkhalifa // Journal of Composites and Compounds. – 2022. – T. 4. – № 13. – C. 178-181.
53. Nadaf, L. I. Polyaniline-Copper Oxide Nano-Composites : Synthesis and Characterization / L. I. Nadaf, K. S. Venkatesh. – 2015. – T. 12. – № 2. – C. 108-111.
54. Polyaniline-CuO nanocomposite: Electrical, structural and sensor properties / M. Nagaraja, S. Prashanth, J. Pattar [и др.] // Materials Today: Proceedings. – 2021. – T. 49. – C. 1989-1992.
55. High Performance Conducting Nanocomposites Polyaniline (PANI)-

CuO with Enhanced Antimicrobial Activity for Biomedical Applications / S. Vyas, A. Shukla, S. J. Shivhare [и др.] // *ES Materials and Manufacturing*. – 2022. – Т. 15. – С. 46-52.

56. Facile synthesis of copper oxide nanoparticles-decorated polyaniline nanofibers with enhanced electrochemical performance as supercapacitor electrode / M. W. Ahmad, S. Anand, A. Fatima [и др.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2021. – Т. 32. – № 10. – С. 4070-4081.

57. Size-controlled synthesis of Cu₂O nanoparticles: Size effect on antibacterial activity and application as a photocatalyst for highly efficient H₂O₂ evolution / L. Xiong, H. Yu, C. Nie [и др.] // *RSC Advances*. – 2017. – Т. 7. – № 82. – С. 51822-51830.

58. A cuprous oxide thin film non-enzymatic glucose sensor using differential pulse voltammetry and other voltammetry methods and a comparison to different thin film electrodes on the detection of glucose in an alkaline solution / Y. Dai, A. Molazemhosseini, K. Abbasi, C. C. Liu // *Biosensors*. – 2018. – Т. 8. – № 1. – С. 1-13.

59. Ascorbic acid based controlled growth of various Cu and Cu₂O nanostructures / L. Vivas, I. Chi-Duran, J. Enriquez [и др.] // *Materials Research Express*. – 2019. – Т. 6. – № 6. – С. 1-14.

60. Sawant, S. S. Synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles - A review / S. S. Sawant, A. D. Bhagwat, C. M. Mahajan // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2016. – Т. 8. – № 1. – С. 1-5.

61. Innovative Synthesis of PANI/Cu₂O Nanocomposite and Its Antibacterial Properties / M. Zhang, S. Han, X. Niu [и др.] // *ChemistrySelect*. – 2021. – Т. 6. – № 47. – С. 13636-13641.

62. Cu₂O/ZnO-PANI ternary nanocomposite as an efficient photocatalyst for the photodegradation of Congo Red dye / A. M. Mohammed, S. S. Mohtar, F. Aziz [и др.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Т. 9. – № 2. – С. 105065.

63. Karim-Nezhad, G. Electrocatalytic oxidation of hydrazine by copper

iodide modified sol-gel derived carbon-ceramic composite Electrode / G. Karim-Nezhad, N. Alipour // *Current Chemistry Letters*. – 2014. – Т. 3. – С. 133-140.

64. CuI/TBAB as a novel efficient catalytic system for Heck reaction in water / Y. Wang, Q. Yang, L. Yang [и др.] // *RSC Advances*. – 2013. – Т. 3. – № 44. – С. 21251-21255.

65. Wang, Y. Schiff Base/CuI as a Novel Efficient Catalyst System for Cu-Catalyzed Heck Reaction in Water / Y. Wang, M. Zhang // *ChemistrySelect*. – 2019. – Т. 4. – № 33. – С. 9673-9676.

66. Lee, V. Application of copper(I) salt and fluoride promoted Stille coupling reactions in the synthesis of bioactive molecules / V. Lee // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2019. – Т. 17. – № 41. – С. 9095-9123.

67. Ullmann-type C-N coupling reaction catalyzed by CuI/metformin / C. Zhang, Z. Zhan, M. Lei, L. Hu // *Tetrahedron*. – 2014. – Т. 70. – № 46. – С. 8817-8821.

68. Pyrrole-2-carbohydrazides as Ligands for Cu-Catalyzed Amination of Aryl Halides with Amines in Pure Water / J. Xie, X. Zhu, M. Huang [и др.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – № 17. – С. 3219-3223.

69. Bioinspired synthesis of well faceted CuI nanostructures and evaluation of their catalytic performance for coupling reactions / S. Gao, Z. Li, X. Jia [и др.] // *Green Chemistry*. – 2010. – Т. 12. – № 8. – С. 1442-1447.

70. Kwong, F. Y. Copper-catalyzed coupling of alkylamines and aryl iodides: An efficient system even in an air atmosphere / F. Y. Kwong, A. Klapars, S. L. Buchwald // *Organic Letters*. – 2002. – Т. 4. – № 4. – С. 581-584.

71. Ma, D. Mild method for ullmann coupling reaction of amines and aryl halides / D. Ma, Q. Cai, H. Zhang // *Organic Letters*. – 2003. – Т. 5. – № 14. – С. 2453-2455.

72. 3-acetylcoumarin as a practical ligand for copper-catalyzed C-N coupling reactions at room temperature / C. Z. Tao, W. W. Liu, J. Y. Sun [и др.] // *Synthesis*. – 2010. – № 8. – С. 1280-1284.

73. Yong, F. F. Efficient ligand-free copper-catalyzed arylation of aliphatic

amines / F. F. Yong, Y. C. Teo // *Synlett*. – 2010. – T. 3. – № 20. – С. 3068-3072.

74. CuI nanoparticles as recyclable heterogeneous catalysts for C-N bond formation reactions / M. Kumar, V. Bhatt, O. S. Nayal [и др.] // *Catalysis Science and Technology*. – 2017. – T. 7. – № 13. – С. 2857-2864.

75. CuI-catalyzed Suzuki-Miyaura and Sonogashira cross-coupling reactions using DABCO as ligand / J. H. Li, J. L. Li, D. P. Wang [и др.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – T. 72. – № 6. – С. 2053-2057.

76. CuI-catalyzed Suzuki coupling reaction of organoboronic acids with alkynyl bromides / S. Wang, M. Wang, L. Wang [и др.] // *Tetrahedron*. – 2011. – T. 67. – № 26. – С. 4800-4806.

77. Zhang, H.-F. Copper-catalyzed Ligand-Free Suzuki–Miyaura Coupling Reaction of Aryl Halides with Arylboronic Acid / H.-F. Zhang // *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*. – 2019. – T. 2. – № 1. – С. 1-49.

78. Copper (I) Regioselective Allylation A New Route to Q-Unsaturated Ketones / K. Matsunaga, T. Uruga, T. Takeda, T. F. Dcparln // *Journal of Organic Chemistry*. – 1997. – T. 38. – № 16. – С. 2879-2882.

79. Synthesis of 1,2,3-triazolylpyranosides through click chemistry reaction / H. A. Stefani, N. C. S. Silva, F. Manarin [и др.] // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – T. 53. – № 14. – С. 1742-1747.

80. Ghasemzadeh, M. A. CuI nanoparticles as a remarkable catalyst in the synthesis of benzo [b] [1,5] diazepines: An eco-friendly approach / M. A. Ghasemzadeh, J. Safaei-Ghomi // *Acta Chimica Slovenica*. – 2015. – T. 62. – № 1. – С. 103-110.

81. Friscourt, F. One-pot three-step synthesis of 1,2,3-triazoles by copper-catalyzed cycloaddition of azides with alkynes formed by a Sonogashira cross-coupling and desilylation / F. Friscourt, G. J. Boons // *Organic Letters*. – 2010. – T. 12. – № 21. – С. 4936-4939.

82. Stolle, A. Solvent-free reactions of alkynes in ball mills: It is definitely more than mixing / A. Stolle, B. Ondruschka // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – T. 83. – № 7. – С. 1343-1349.

83. Fast, ligand- and solvent-free synthesis of 1,4-substituted buta-1,3-dienes by Cu-catalyzed homocoupling of terminal alkynes in a ball mill / R. Schmidt, R. Thorwirth, T. Szuppa [и др.] // Chemistry - A European Journal. – 2011. – Т. 17. – № 29. – С. 8129-8138.
84. Copper-Mediated C–H Activation C–S Cross-Coupling of Heterocycles with Thiols / R. Sadananda, L. Richmond, H. Dodi [и др.] // Journal of Organic Chemistry. – 2011. – Т. 29. – № 76. – С. 8999-9007.
85. Copper-Catalyzed domino rearrangement/dehydrogenation oxidation/carbene Oxidation for One-Pot regiospecific synthesis of highly functionalized polysubstituted furans / H. Cao, H. Jiang, W. Yao, X. Liu // Organic Letters. – 2009. – Т. 11. – № 9. – С. 1931-1933.
86. A novel and efficient cross-coupling of tris(fluorinated phenyl)boroxins with disulfides catalyzed by CuI/1,10-phenanthroline / C. Yu, B. Jin, Z. Liu, W. Zhong // Canadian Journal of Chemistry. – 2010. – Т. 88. – № 5. – С. 485-491.
87. Copper-catalyzed ortho-halogenation of protected anilines / B. Urones, Á. Manu Martínez, N. Rodríguez [и др.] // Chemical Communications. – 2013. – Т. 49. – № 94. – С. 11044-11046.
88. Construction of solid-iodine-regulated Cu₂O-Cu (200) heterointerface electrocatalyst for enhancing the CO₂RR to ethylene by promoting the asymmetric / H. Jiang, L. Jiang, P. Zhao [и др.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2026. – Т. 387. – № January. – С. 126473.
89. Coordination modulation of iodide at the CuI-Cu₂O interface to stabilize Cu⁺ and promote carbon dioxide-to-ethylene conversion / H. You, M. Wu, B. An [и др.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2026. – Т. 717. – С. 140377.
90. Iodide-mediated Cu catalyst restructuring during CO₂ electroreduction / A. Yoon, J. Poon, P. Grosse [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – Т. 10. – № 26. – С. 14041-14050.
91. Halides-assisted electrochemical synthesis of Cu/Cu₂O/CuO core-shell electrocatalyst for oxygen evolution reaction / R. Li, J. Xu, R. Zeng [и др.] // Journal of Power Sources. – 2020. – Т. 457. – № November 2019. – С. 228058.

92. Electrochemical Performance Evaluation of CuO-Cu₂O Nanowires Array on Cu Foam as Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Water Splitting / M. A. Xing-xing, C. Li, Z. Zhe, T. Ji-lin // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – T. 48. – № 1. – C. 61211.
93. Cu/Cu₂O/CuO Hierarchical Nanosheets for Electrocatalytic Conversion of Nitrate to Ammonia / N. Dong, J. Wu, D. Wu [и др.] // ACS Applied Nano Materials. – 2024. – T. 7. – № 8. – C. 9269-9277.
94. Momeni, S. CuO/Cu₂O nanoparticles: A simple and green synthesis, characterization and their electrocatalytic performance toward formaldehyde oxidation / S. Momeni, F. Sedaghati // Microchemical Journal. – 2018. – T. 143. – C. 64-71.
95. Electrocatalytic activity of Cu₂O nanocubes-based electrode for glucose oxidation / S. Felix, P. Kollu, B. P. C. Raghupathy [и др.] // Journal of Chemical Sciences. – 2014. – T. 126. – № 1. – C. 25-32.
96. Inorganic nanoparticles and composite films for antimicrobial therapies / V. A. Spirescu, C. Chircov, A. M. Grumezescu [и др.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – T. 22. – № 4595. – C. 1-27.
97. Kurtjak, M. Inorganic Nanoparticles: Innovative Tools for Antimicrobial Agents / M. Kurtjak, N. Aničić, M. Vukomanović // Antibacterial Agents / ред. R. N. Kumavath. – Zagreb, 2017. – C. 39-61.
98. Organic and inorganic antibacterial approaches in combating bacterial infection for biomedical application / S. Saidin, M. A. Jumat, N. A. A. Mohd Amin, A. S. Saleh Al-Hammadi // Materials Science and Engineering C. – 2021. – T. 118. – № April. – C. 111382.
99. The role of nanotechnology in combating biofilm-based antibiotic resistance / B. Malaekheh-Nikouei, B. S. Fazly Bazzaz, E. Mirhadi [и др.] // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2020. – T. 60. – № January. – C. 101880.
100. Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against Escherichia coli / F. Rispoli, A. Angelov, D. Badia [и др.] //

Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Т. 180. – № 1-3. – С. 212-216.

101. A novel study of antibacterial activity of copper iodide nanoparticle mediated by DNA and membrane damage / A. Pramanik, D. Laha, D. Bhattacharya [и др.] // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2012. – Т. 96. – С. 50-55.

102. Antimicrobial properties of the polyaniline composites against pseudomonas aeruginosa and klebsiella pneumoniae / M. Maruthapandi, A. Saravanan, J. H. T. Luong, A. Gedanken // Journal of Functional Biomaterials. – 2020. – Т. 11. – № 59. – С. 1-13.

103. Synthesis of polypyrrole nanocomposites decorated with silver nanoparticles with electrocatalysis and antibacterial property / F. Liu, Y. Yuan, L. Li [и др.] // Composites Part B: Engineering. – 2015. – Т. 69. – С. 232-236.

104. Bacterial adhesion to zirconium surfaces / B. W. Buczynski, M. M. Kory, R. P. Steiner [и др.] // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2003. – Т. 30. – № 1-2. – С. 167-175.

105. You, J. Bacteria and bacteriophage inactivation by silver and zinc oxide nanoparticles / J. You, Y. Zhang, Z. Hu // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2011. – Т. 85. – № 2. – С. 161-167.

106. Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles / F. Martinez-Gutierrez, P. L. Olive, A. Banuelos [и др.] // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine. – 2010. – Т. 6. – № 5. – С. 681-688.

107. The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles / R. Pucek, J. Tuček, M. Kilianová [и др.] // Biomaterials. – 2011. – Т. 32. – № 21. – С. 4704-4713.

108. Study on antibacterial activity of chemically synthesized PANI-Ag-Au nanocomposite / P. Boomi, H. G. Prabu, P. Manisankar, S. Ravikumar // Applied Surface Science. – 2014. – Т. 300. – С. 66-72.

109. Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles / T. C. Dakal, A. Kumar, R. S. Majumdar, V. Yadav // Frontiers in Microbiology. – 2016. – Т. 7. – № November. – С. 1-17.

110. Comparative Study of Antimicrobial Activity of AgBr and Ag Nanoparticles (NPs) / P. Suchomel, L. Kvitek, A. Panacek [и др.] // PLoS ONE. – 2015. – Т. 10. – № 3. – С. 1-15.
111. Unveiling Antimicrobial Activity of Metal Iodide (CuI, AgI, and PbI₂) Nanoparticles: Towards Biomedical Surfaces Applications / A. S. Awed, G. S. El-Sayyad, A. El-Ghandour [и др.] // Journal of Cluster Science. – 2021. – Т. 32. – № 1. – С. 1-16.
112. Fan, X. Antimicrobial properties of the Ag, Cu nanoparticle system / X. Fan, L. Yahia, E. Sacher // Biology. – 2021. – Т. 10. – № 2. – С. 1-37.
113. Photocatalytic activity of AgBr as an environmental catalyst / B. Kobayashi, R. Yamamoto, H. Ohkita [и др.] // Topics in Catalysis. – 2013. – Т. 56. – № 9-10. – С. 618-622.
114. Antibacterial properties of copper iodide-doped glass ionomer-based materials and effect of copper iodide nanoparticles on collagen degradation / W. G. Renné, A. Lindner, A. S. Mennito [и др.] // Clinical Oral Investigations. – 2017. – Т. 21. – № 1. – С. 369-379.
115. Antimicrobial Properties of a Copper/Silicone Composite Membrane Prepared Using a Two-Step Immersion Process in Iodine and Copper Sulfate Solutions / J. Takeshita, S. Aoki, R. Wada [и др.] // Membranes. – 2022. – Т. 12. – № 1049. – С. 1-11.
116. Formaldehyde / A. W. Franz, H. Kronemayer, D. Pfeifer [и др.] // Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2011. – С. 1-34.
117. Whittle, P. J. Determination of formaldehyde in river water by high-performance liquid chromatography / P. J. Whittle, P. J. Rennie // The Analyst. – 1988. – Т. 113. – № April. – С. 665-666.
118. Liquid chromatographic determination of total formaldehyde in drinking water. / B. A. Tomkins, J. M. McMahon, W. M. Caldwell, D. L. Wilson // Journal - Association of Official Analytical Chemists. – 1989. – Т. 72. – № 5. – С. 835-839.
119. Cotsaris, E. Low level determination of formaldehyde in water by high-performance liquid chromatography / E. Cotsaris, B. C. Nicholson // The Analyst. –

1993. – Т. 118. – № 3. – С. 265-268.

120. Fregert, S. A simple method for the detection of formaldehyde / S. Fregert, I. Dahlquist, B. Gruvberger // *Contact Dermatitis*. – 1984. – Т. 10. – № 3. – С. 132-134.

121. Original Paper A fluorescent dosimeter for formaldehyde determination using the Nash reagent in silica gel beads / Y. Zhen, S.-E. Wang, W. Xiao [и др.] // *Microchim Acta*. – 2007. – Т. 159. – С. 305-310.

122. Belman, S. The fluorimetric determination of formaldehyde / S. Belman // *Analytica Chimica Acta*. – 1963. – Т. 29. – № C. – С. 120-126.

123. Carbon nanotubes based electrochemical biosensor for detection of formaldehyde released from a cancer cell line treated with formaldehyde-releasing anticancer prodrugs / L. Bareket, A. Rephaeli, G. Berkovitch [и др.] // *Bioelectrochemistry*. – 2010. – Т. 77. – № 2. – С. 94-99.

124. Electrochemical biosensor for the detection of formaldehyde based on enzyme immobilization in mesoporous silica materials / T. Shimomura, T. Itoh, T. Sumiya [и др.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2008. – Т. 135. – № 1. – С. 268-275.

125. Electrochemical biosensor for formaldehyde / Y. Herschkovitz, I. Eshkenazi, C. E. Campbell, J. Rishpon // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2000. – Т. 491. – № 1-2. – С. 182-187.

126. Conductometric formaldehyde sensitive biosensor with specifically adapted analytical characteristics / S. V. Dzyadevych, V. N. Arkhypova, Y. I. Korpan [и др.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – Т. 445. – № 1. – С. 47-55.

127. Development of highly selective and stable potentiometric sensors for formaldehyde determination / Y. I. Korpan, M. V. Gonchar, A. A. Sibirny [и др.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2000. – Т. 15. – № 1-2. – С. 77-83.

128. Detection of waterborne and airborne formaldehyde: From amperometric chemosensing to a visual biosensor based on alcohol oxidase / S. Sigawi, O. Smutok, O. Demkiv [и др.] // *Materials*. – 2014. – Т. 7. – № 2. – С. 1055-1068.

129. Electrocatalytic properties of ultrafine gold particles supported onto

glassy carbon substrates toward formaldehyde oxidation in alkaline media / K. Yahikozawa, K. Nishimura, M. Kumazawa [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 1992. – Т. 37. – № 3. – С. 453-455.

130. Chung, F. C. Fabrication of a Au@SnO₂ core-shell structure for gaseous formaldehyde sensing at room temperature / F. C. Chung, R. J. Wu, F. C. Cheng // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2014. – Т. 190. – С. 1-7.

131. Detection of formaldehyde in water: A shape-effect on the plasmonic sensing properties of the gold nanoparticles / S. Nengsih, A. A. Umar, M. M. Salleh, M. Oyama // *Sensors (Switzerland)*. – 2012. – Т. 12. – № 8. – С. 10309-10325.

132. Knake, R. Amperometric detection of gaseous formaldehyde in the ppb range / R. Knake, P. Jacquinot, P. C. Hauser // *Electroanalysis*. – 2001. – Т. 13. – № 8-9. – С. 631-634.

133. Baez-Gaxiola, M. R. Gold cluster based electrocatalytic sensors for the detection of formaldehyde / M. R. Baez-Gaxiola, C. Fernández-Sánchez, E. Mendoza // *Analytical Methods*. – 2015. – Т. 7. – № 2. – С. 538-542.

134. Chou, C. H. Effective analysis of gaseous formaldehyde based on a platinum-deposited screen-printed edge band ultramicroelectrode coated with Nafion as solid polymer electrolyte / C. H. Chou, J. L. Chang, J. M. Zen // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2010. – Т. 147. – № 2. – С. 669-675.

135. He, J. H. A novel electrochemical sensor for formaldehyde based on platinum nanoparticle / L-alanine modified glassy carbon electrode / J. H. He, Q. Xu, Z. R. Song // *Key Engineering Materials*. – 2013. – Т. 562. – С. 796-801.

136. Nonenzymatic electrochemical sensor based on Fe@Pt core – shell nanoparticles for hydrogen peroxide , glucose and formaldehyde / H. Mei, W. Wu, B. Yu [и др.] // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2016. – Т. 223. – С. 68-75.

137. Voltammetric sensing of formaldehyde by using a nanocomposite prepared by reductive deposition of palladium and platinum on polypyrrole-coated nitrogen-doped reduced graphene oxide / M. R. Mahmoudian, W. J. Basirun, P. M. Woi [и др.] // *Microchimica Acta*. – 2019. – Т. 186. – № 369. – С. 1-12.

138. Determination of Formaldehyde with a Platinum- Palladium-graphene

Nanocomposite Glassy Carbon Electrode / J. Qiao, J. Chang, H. Wang [и др.] // Analytical Letters. – 2017. – Т. 50. – С. 1-23.

139. Wang, Q. A novel formaldehyde sensor containing AgPd alloy nanoparticles electrodeposited on an ionic liquid-chitosan composite film / Q. Wang, J. Zheng, H. Zhang // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2012. – Т. 674. – С. 1-6.

140. Facile and ultrasensitive electrochemical impedance sensing for formaldehyde based on silver ions doped in controllable and homogeneous silica microspheres / H. Li, Y. Li, M. Li [и др.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2019. – Т. 284. – № November. – С. 657-662.

141. Electrooxidation of formaldehyde and methanol over hollow porous palladium nanoparticles with enhanced catalytic activity / Y. Guo, Y. T. Xu, G. H. Gao [и др.] // Catalysis Communications. – 2015. – Т. 58. – С. 40-45.

142. A novel electrochemical sensor for formaldehyde based on palladium nanowire arrays electrode in alkaline media / Y. Zhang, M. Zhang, Z. Cai [и др.] // Electrochimica Acta. – 2012. – Т. 68. – С. 172-177.

143. Nickel-Palladium-Based Electrochemical Sensor for Quantitative Detection of Formaldehyde / E. O. Nachaki, P. M. Ntangili, N. M. Naumih, E. Masika // ChemistrySelect. – 2018. – Т. 3. – № 2. – С. 384-392.

144. Trafela, Š. Modified Nickel Nanowires for Electro-Catalytic Oxidation of Formaldehyde in Alkaline Solutions / Š. Trafela, K. Ž. Rožman // Proceedings. – 2019. – Т. 15. – № 43. – С. 1-5.

145. The electrochemical determination of formaldehyde in aqueous media using nickel modified electrodes / D. TrivediJ, J. Crosse, J. Tanti [и др.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2018. – Т. 270. – № May. – С. 298-303.

146. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde and methanol on Ni(OH)₂/Ni electrode / J. Zhang, L. Shangguan, S. Shuang, C. Dong // Russian Journal of Electrochemistry. – 2013. – Т. 49. – № 9. – С. 888-894.

147. Habib, S. Electrooxidation of formaldehyde on nickel oxide nanoparticle-modified glassy carbon electrode as a promising electrode material to

enhance the performance of a fuel cell anode / S. Habib, Z. Sasan. – Tehran.-Iran University of Tarbiat Modares University : 11th Annual Electrochemistry Seminar of Iran, 18-19 November, 2015. – 151-153 c.

148. An efficient platform for the electrooxidation of formaldehyde based on amorphous NiWO_4 nanoparticles modified electrode for fuel cells / S. Daemi, M. Moalem-Banhangi, S. Ghasemi, A. A. Ashkarran // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – T. 848. – № March. – C. 113270.

149. Jing, Z. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on copper oxide Nano-crystalline modified glassy carbon electrode / Z. Jing, X. Lin // Chinese Journal of Chemistry. – 2010. – T. 28. – № 12. – C. 2359-2363.

150. Palladium-polypyrrole composites as prospective catalysts for formaldehyde electrooxidation in alkaline solutions / K. V. Gor'kov, N. V. Talagaeva, S. A. Kleinikova [и др.] // Electrochimica Acta. – 2020. – T. 345. – C. 1-10.

151. Abrishamkar, M. Electrooxidation of formaldehyde as a fuel for fuel cells using Fe^{2+} -nano-zeolite modified carbon paste electrode / M. Abrishamkar, M. Barootkoob // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – T. 42. – № 37. – C. 23821-23825.

152. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode / Y. Yu, W. Su, M. Yuan [и др.] // Journal of Power Sources. – 2015. – T. 286. – C. 130-135.

153. A new kinetic-mechanistic approach to elucidate formaldehyde electrooxidation on copper electrode / M. Hasanzadeh, B. Khalilzadeh, N. Shadjou [и др.] // Electroanalysis. – 2010. – T. 22. – № 2. – C. 168-176.

154. Controllable voltammetric formation of a structurally disordered $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ redox pair on Ni-nanowire electrodes for enhanced electrocatalytic formaldehyde oxidation / Š. Trafela, J. Zavašnik, S. Šturm, K. Žužek Rožman // Electrochimica Acta. – 2020. – T. 362. – C. 1-12.

155. In-situ synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and CuO nanowire electrocatalysts for methanol electro-oxidation / S. M. Pawar, B. S. Pawar, A. I. Inamdar [и др.] //

Materials Letters. – 2017. – Т. 187. – № October. – С. 60-63.

156. Tian, K. Nonenzymatic glucose sensing using metal oxides – Comparison of CuO, Co₃O₄, and NiO / K. Tian, K. Baskaran, A. Tiwari // Vacuum. – 2018. – Т. 155. – С. 696-701.

157. Chitosan/NiO nanocomposites: A potential new dielectric material / A. S. Bhatt, D. K. Bhat, M. S. Santosh, C. W. Tai // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Т. 21. – № 35. – С. 13490-13497.

158. Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties / D. S. Murali, S. Kumar, R. J. Choudhary [и др.] // AIP Advances. – 2015. – Т. 5. – № 4. – С. 1-6.

159. Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles / M. E. Grigore, E. R. Biscu, A. M. Holban [и др.] // Pharmaceuticals. – 2016. – Т. 9. – № 4. – С. 1-14.

160. Dorraji, P. S. Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde and Acetaldehyde on Copper Chloride Modified Copper Electrode / P. S. Dorraji // Analytical and Bioanalytical Electrochemistry. – 2011. – Т. 3. – № 1. – С. 1-13.

161. Insights into stability, transport, and thermoelectric properties of transparent p-type copper iodide thin films / P. Darnige, Y. Thimont, L. Presmanes, A. Barnabé // Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – Т. 11. – № 2. – С. 630-644.

162. 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.

163. One-Pot Synthesis of Copper Iodide-Polypyrrole Nanocomposites / A. O. Konakov, N. N. Dremova, I. I. Khodos [и др.] // Chemosensors. – 2021. – Т. 9. – № 3. – С. 1-17.

164. Tim, M. Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity / M. Tim // Journal of Immunological

Methods. – 1983. – T. 65. – C. 55-63.

165. Schoofs, G. R. Reactions of pyrrole with Ni(100) / G. R. Schoofs, J. B. Benziger // Surface Science. – 1987. – T. 192. – № 2-3. – C. 373-382.

166. Matsumoto, A. Adsorption characteristics and polymerization of pyrrole on Y-zeolites / A. Matsumoto, T. Kitajima, K. Tsutsumi // Langmuir. – 1999. – T. 15. – № 22. – C. 7626-7631.

167. Abdallah, W. A. Density Functional Theory Study of Pyrrole Adsorption on Mo (110) / W. A. Abdallah, A. E. Nelson, A. T. G. Canada // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – T. 109. – № 21. – C. 10863-10870.

168. Pyrrole adsorption on GaAs (001) - c (4×4): The role of surface defects / T. Bruhn, B. Fimland, N. Esser, P. Vogt // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2012. – T. 85. – № 7. – C. 1-6.

169. Shokuhi, A. Adsorption of pyrrole on Al₁₂N₁₂, Al₁₂P₁₂, B₁₂N₁₂, and B₁₂P₁₂ fullerene-like nano-cages; a first principles study / A. Shokuhi, K. Ayub // Vacuum. – 2016. – T. 131. – C. 135-141.

170. Adsorption and thermal dissociation of pyrrole on Si(100)-2 $\times$ 1 / M.-H. Qiao, F. Tao, Y. Cao, G.-Q. Xu // Surface Science. – 2003. – T. 544. – № 2-3. – C. 285-294.

171. Сергеев, Г. Б. Нанохимия— 2-е изд., испр. и доп. / Г. Б. Сергеев. – Изд-во МГУ. – Москва, 2007. – 336 с.

172. Li, X. Morphology and hydrophobicity of micro/nanoscaled cuprous iodide crystal / X. Li, M. Wan // Crystal Growth and Design. – 2006. – T. 6. – № 12. – C. 2661-2666.

173. Synthesis and characterization of copper (I) iodide nanoparticles via chemical route / M. R. Johan, K. Si-Wen, N. Hawari, N. A. K. Aznan // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – T. 7. – № 6. – C. 4942-4950.

174. Humud, H. R. Structural and optical properties of copper iodide nanoparticles synthesized by electro - explosion of wire / H. R. Humud, S. J. Kadhem, D. M. Khudhair // J. Chem. Pharm. Res. – 2017. – T. 9. – № 1. –

C. 31-36.

175. Bokshits, Y. V. Formation of CuI Colloidal Particles in Aqueous Solution / Y. V. Bokshits, Y. A. Fedutik, G. P. Shevchenko // Colloid Journal. – 2004. – T. 66. – № 1. – С. 25-28.

176. Li, H. T. Preparation and characterization of cuprous iodide nanoparticles / H. T. Li, X. G. Li // Inorganic Materials. – 2007. – T. 43. – № 1. – С. 85-89.

177. Myers, R. E. Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles / R. E. Myers // Journal of Electronic Materials. – 1986. – T. 15. – № 2. – С. 61-69.

178. Polypyrrole production through chemical polymerization using anionic and cationic dopants: The influence of synthesis conditions and reaction kinetics / C. Z. Brusamarello, L. M. Santos, A. P. Romio [и др.] // Materials Today Communications. – 2021. – T. 26. – № September. – С. 101740.

179. Pd-PPy nanocomposite on the surface of carbon nanotubes: Synthesis and catalytic activity / K. V. Gor'kov, N. V. Talagaeva, J. C. Hierso [и др.] // Surface Innovations. – 2017. – T. 5. – № 3. – С. 121-129.

180. Electrochromic properties of Prussian blue-polypyrrole composite films in dependence on parameters of synthetic procedure / N. V. Talagaeva, E. V. Zolotukhina, P. A. Pisareva, M. A. Vorotyntsev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2016. – T. 20. – № 5. – С. 1235-1240.

181. Nanostructured Prussian Blue-polypyrrole composite coatings with electrochromic properties / N. V. Talagaeva, E. V. Zolotukhina, P. A. Pisareva, M. A. Vorotyntsev // Mendeleev Communications. – 2016. – T. 26. – № 2. – С. 119-120.

182. Highly Selective Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Colloids: One-Step Preparation Technique / H. Shiigi, M. Kishimoto, H. Yakabe [и др.] // Analytical Sciences. – 2002. – T. 18. – № 1. – С. 41-44.

183. Stability of reduced polypyrrole / D. Y. Kim, J. Y. Lee, D. K. Moon, C. Y. Kim // Synthetic Metals. – 1995. – T. 69. – № 1-3. – С. 471-474.

184. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films / M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse [и др.] // *Soft Nanoscience Letters*. – 2011. – Т. 1. – С. 6-10.
185. Yang, Y. Synthesis of well-dispersed CuI nanoparticles from an available solution precursor / Y. Yang, S. Liu, K. Kimura // *Chemistry Letters*. – 2005. – Т. 34. – № 8. – С. 1158-1159.
186. Byranvand, M. M. Triangular-Like Cuprous Iodide Nanostructures : Green and Rapid Synthesis Using Sugar Beet Juice / M. M. Byranvand, A. N. Kharat // *Rom. J. Biochem.* – 2014. – Т. 98. – № 21. – С. 101-107.
187. Safaei-Ghomi, J. A novel method for the one-pot five-component synthesis of highly functionalized pyranopyrazoles catalyzed by CuI nanoparticles / J. Safaei-Ghomi, A. Ziarati, M. Tamimi // *Acta Chimica Slovenica*. – 2013. – Т. 60. – № 2. – С. 403-410.
188. Synthesis of Vacancy-Controlled Copper Iodide Semiconductor for High-Performance p-Type Thin-Film Transistors / H. Lee, K. Yatsu, T. I. Kim [и др.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2022. – Т. 14. – С. 56416-56426.
189. Joshi, K. P. Optical thermal and kinetics of Copper Iodide Grown Crystal in gel and its characterisation . / K. P. Joshi // *International Journal of Creative Research Thoughts*. – 2022. – Т. 10. – № 8. – С. 761-769.
190. Липай, М. С. Исследование процессов активации кремниевых структур перед химическим никелированием / М. С. Липай, В. Г. Соколов, Н. М. Бирюкова. – Молодой ученый : материалы Междунар. заочной науч. конф. «Технические науки: проблемы и перспективы», СПб, 2011. – С. 49-50.
191. Синтез и свойства электропроводящей пленки полипиррол-полифиниленоксид / Г. А. Полоцкая, С. В. Гладченко, Ю. Н. Сазанов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2000. – Т. 42. – № 1. – С. 5-9.
192. Tan, Y. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization / Y. Tan, K. Ghandi // *Synthetic Metals*. – 2013. – Т. 175. – С. 183-191.
193. Chu, Y. S. Comparison of aqueous and native oxide formation on Cu(111) / Y. S. Chu, I. K. Robinson, A. A. Gewirth // *Journal of Chemical Physics*.

– 1999. – T. 110. – № 12. – C. 5952-5959.

194. Study of the influence of surface-active substances on the initial stage of copper electrodeposition / A. Dalbanbay, A. Nefedov, R. Nurmanova, M. Nauryzbayev // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2017. – № 4. – C. 12-19.

195. Grujicic, D. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms / D. Grujicic, B. Pesic // Electrochimica Acta. – 2002. – T. 47. – № 18. – C. 2901-2912.

196. Anodic and cathodic modification of glassy-carbon electrodes affect iodine electrochemistry / S. Ito, M. Sugimasa, Y. Toshimitsu [и др.] // Electrochimica Acta. – 2021. – T. 379. – C. 138181.

197. Kimura, M. 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. – T. 67. – № 10. – C. 2731-2735.

198. Celante, V. G. Electrodeposition of copper from spent Li-ion batteries by electrochemical quartz crystal microbalance and impedance spectroscopy techniques / V. G. Celante, M. B. J. G. Freitas // Journal of Applied Electrochemistry. – 2010. – T. 40. – № 2. – C. 233-239.

199. King, F. Critical review of the literature on the corrosion of copper by water / F. King. – Stockholm, 2018. – 1-51 c.

200. Cu₂O nanoparticles for the degradation of methyl parathion / J. Rizo, D. Díaz, B. Reyes-trejo, M. J. Arellano-jiménez // Beilstein J. Nanotechnol. – 2020. – T. 11. – № 1. – C. 1546-1555.

201. Copper oxides on a Cu sheet substrate made by laser technique / M. Musztyfaga-Staszuk, D. Janicki, K. Gawlińska-Necek [и др.] // Materials. – 2020. – T. 13. – № 3794. – C. 1-11.

202. Giri, S. D. Electrochemical Study of Bulk and Monolayer Copper in Alkaline Solution / S. D. Giri, A. Sarkar // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – T. 163. – № 3. – C. H252-H259.

203. Beyond surface: Correlating Cu (I)/Cu (II) and O-vacancy surface sites in Cu_xO nanocubes with their activities as noble metal-free anodes for fuel cells / T. F. Rosado, I. P. Costa, J. Nadier [и др.] // Surfaces and Interfaces. – 2023. – Т. 40. – № April. – С. 1-9.
204. Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films by Sol-Gel Technique / H. Hashim, S. S. Shariffudin, P. S. M. Saad, H. A. M. Ridah // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Т. 99. – С. 1-9.
205. Kinetic study of the electro-catalytic oxidation of acetaldehyde on copper electrode / G. Karim-Nezhad, M. Hasanzadeh, L. Saghatforoush [и др.] // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2009. – Т. 56. – № 3. – С. 554-560.
206. Пат. 2381182 RU, МПК C02F1/50, C02F103/04. Способ обеззараживания питьевой воды: №2008115682\15(017615: заявл. 21. 08. 2008: опубл. 10.02.2010 / Золотухина Е.В., Кравченко Т.А., Ферапонтов Н.Б., Гриднева Е.В., Грабович М.Ю.; Патентообладатель: ВГУ.
207. Bet-hedging during bacterial diauxic shift / A. Solopova, J. Van Gestel, F. J. Weissing [и др.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2014. – Т. 111. – № 20. – С. 7427-7432.
208. Single-Cell Dynamics Reveals Sustained Growth during Diauxic Shifts / S. Boulineau, F. Tostevin, D. J. Kiviet [и др.] // PLoS ONE. – 2013. – Т. 8. – № 4. – С. 1-9.
209. Bacteriostatic and Bactericidal Effects of Organic-Inorganic Hybrid Material Copper Iodide-Polypyrrole / A. O. Konakov, M. V Dmitrieva, K. V Gor'kov, E. V Zolotukhina // Materials for Human Life Support and Enviromental Protection. – 2025. – Т. 16. – № 2. – С. 342-348.
210. Shetzline, J. A. Quantifying Electronic and Ionic Conductivity Contributions in Carbon/Polyelectrolyte Composite Thin Films / J. A. Shetzline, S. E. Creager // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Т. 161. – № 14. – С. H917-H923.
211. Zachut, M. Detecting ethanol and acetaldehyde by simple and ultrasensitive fluorimetric methods in compound foods / M. Zachut, F. Shapiro,

N. Silanikove // Food Chemistry. – 2016. – T. 201. – C. 270-274.

212. CeO₂-MWCNT nanocomposite based electrochemical sensor for acetaldehyde / R. M. Shereema, S. R. Nambiar, S. S. Shankar, T. P. Rao // Analytical Methods. – 2015. – T. 7. – № 12. – C. 4912-4918.

213. Development of an internal reforming alcohol fuel cell: Concept, challenges and opportunities / G. Avgouropoulos, T. Ioannides, J. K. Kallitsis, S. Neophytides // Chemical Engineering Journal. – 2011. – T. 176. – C. 95-101.

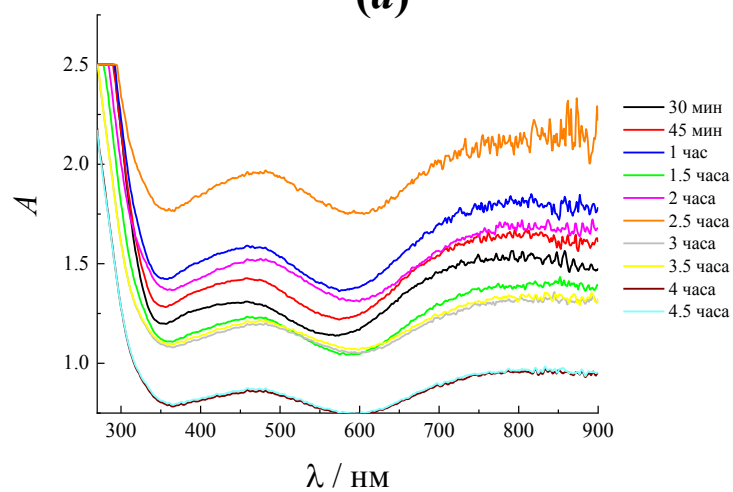
214. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) / C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun [и др.] // Journal of Power Sources. – 2002. – T. 105. – № 2. – C. 283-296.

215. Shang, C. Recent progress in Pt and Pd-based hybrid nanocatalysts for methanol electrooxidation / C. Shang, E. Wang // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – T. 21. – № 38. – C. 21185-21199.

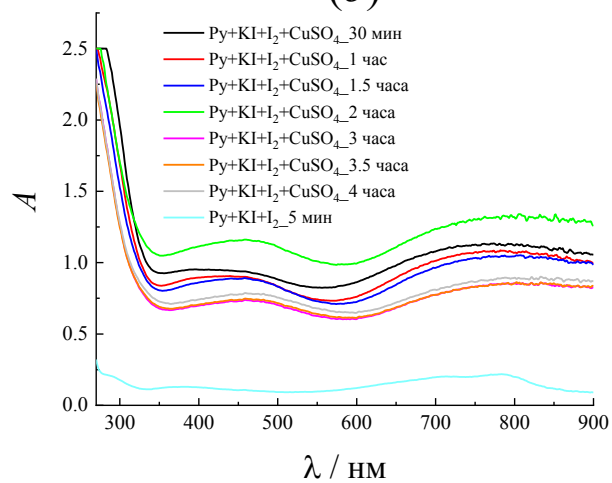
216. Toward Detection of Formaldehyde on Copper Oxides Formed from Copper Iodide–Polypyrrole Composite / A. O. Konakov, N. V. Talagaeva, K. V. Gor'kov, E. V. Zolotukhina // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – T. 60. – № 12. – C. 1096-1104.

ПРИЛОЖЕНИЕ

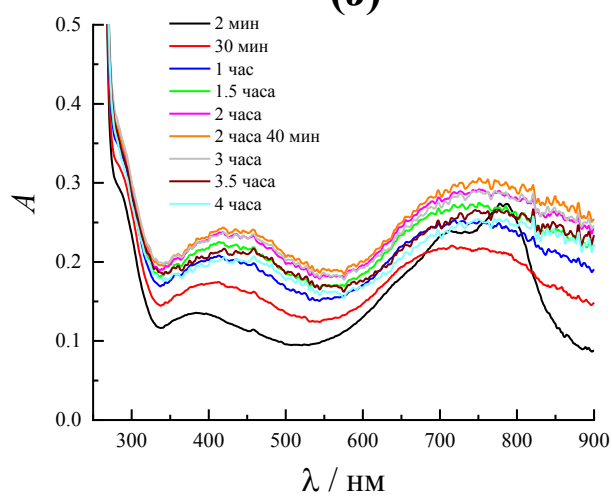
(a)



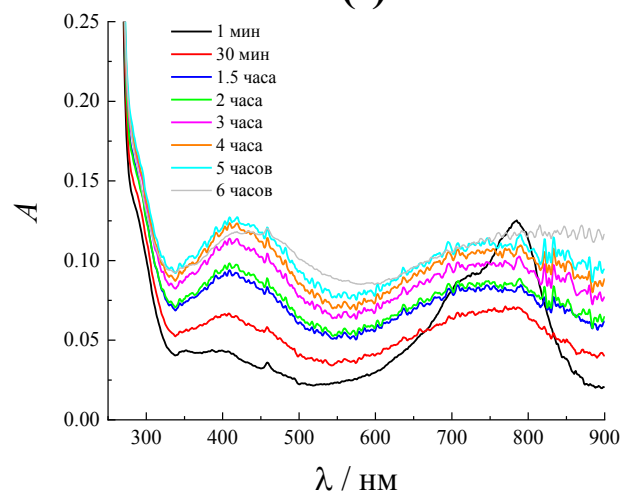
(б)



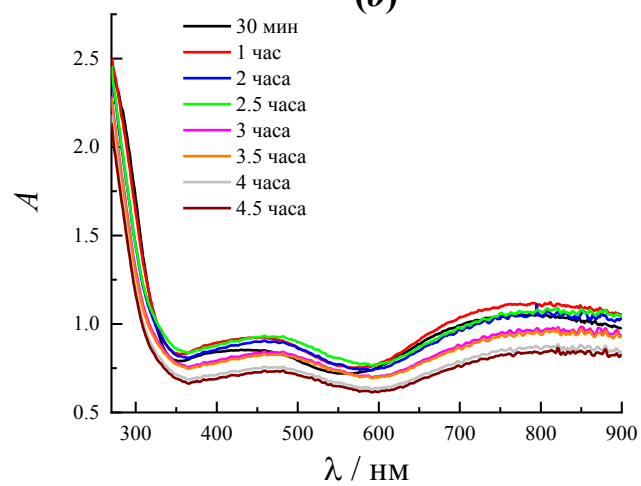
(в)



(2)



(d)



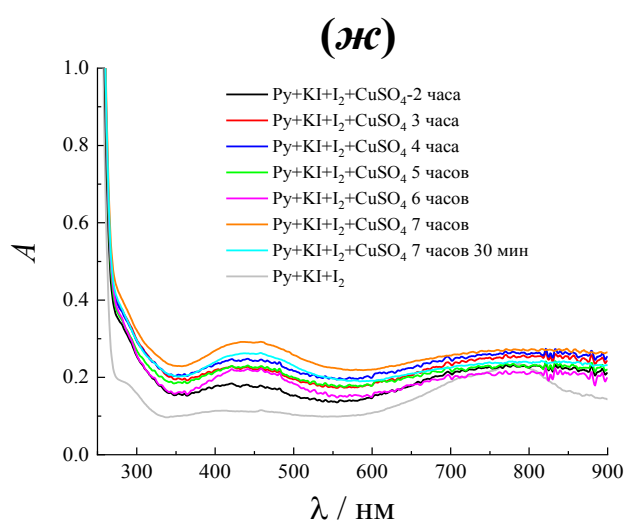
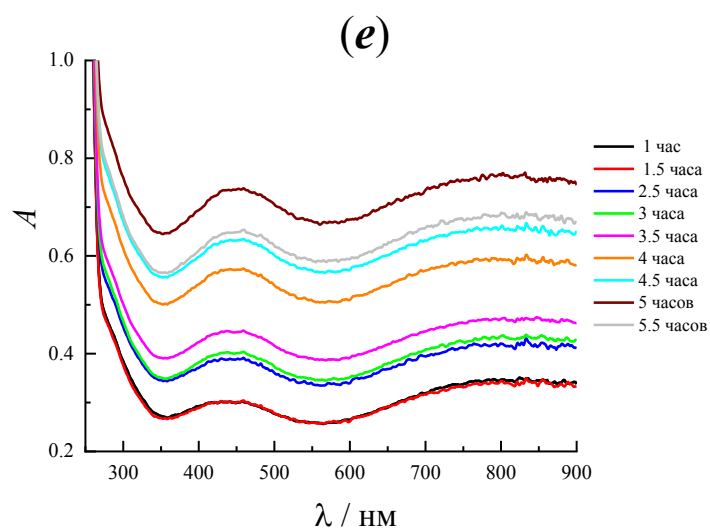
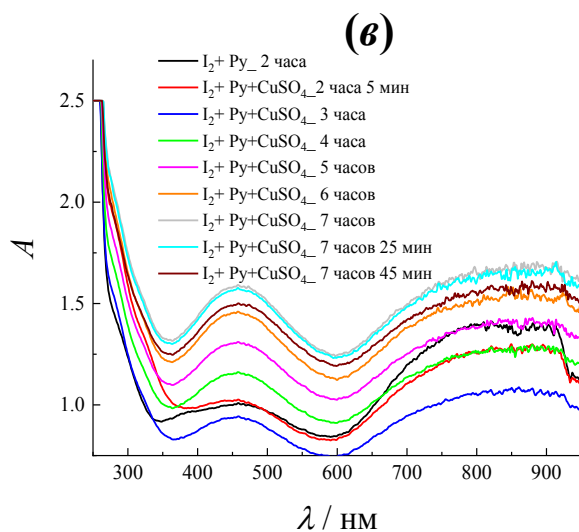
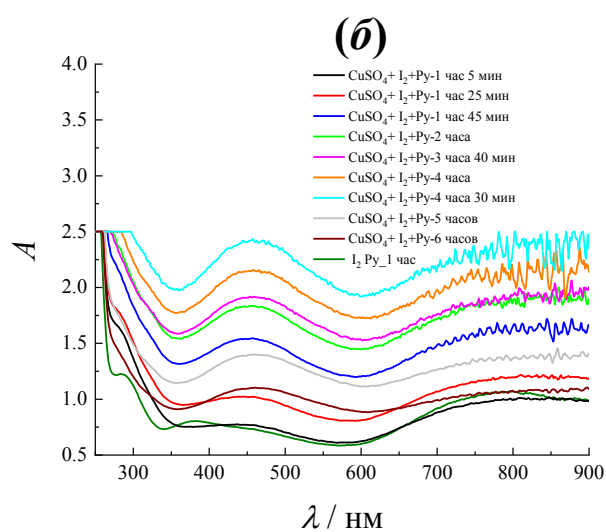
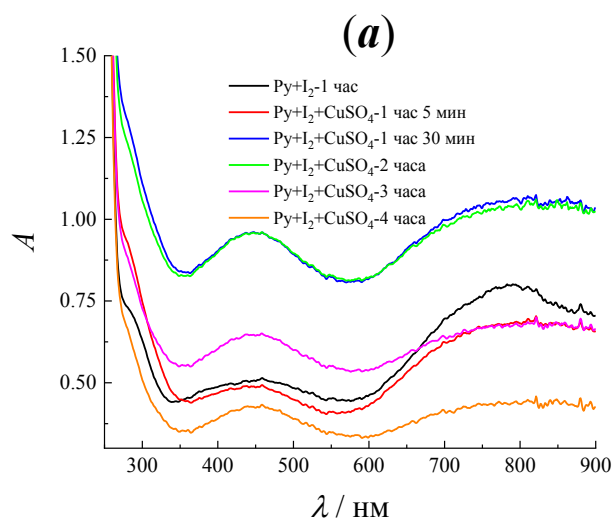


Рисунок П 1 – Изменение спектров поглощения растворов синтеза для схемы синтеза № 1 во времени: *a* – синтез № 2 (CuSO_4 – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I_2 – 1 мМ), *б* – синтез № 3 (CuSO_4 – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 50 мМ, I_2 – 1 мМ), *в* – синтез № 4 (KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I_2 – 2 мМ), *г* – синтез № 5 (KI – 30 мМ, Py – 100 мМ, I_2 – 1 мМ), *д* – синтез № 6 (CuSO_4 – 15 мМ, KI – 30 мМ, Py – 100 мМ), *е* – синтез № 7 (CuSO_4 – 1.5 мМ, KI – 3 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 0.5 мМ), *ж* – синтез № 8 (CuSO_4 – 1.5 мМ, KI – 3 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 0.5 мМ)



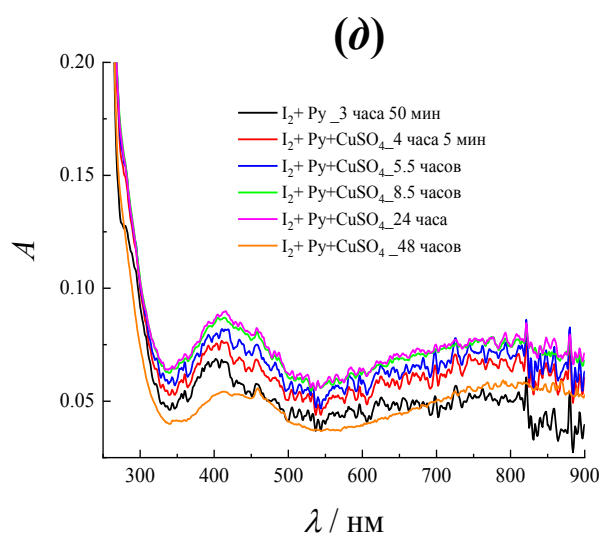
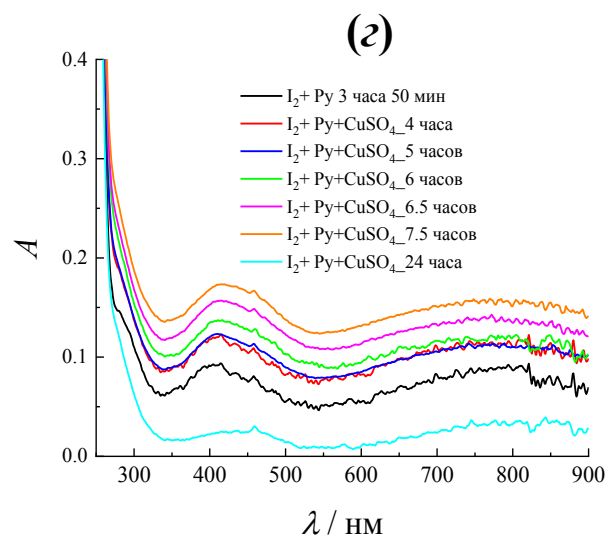
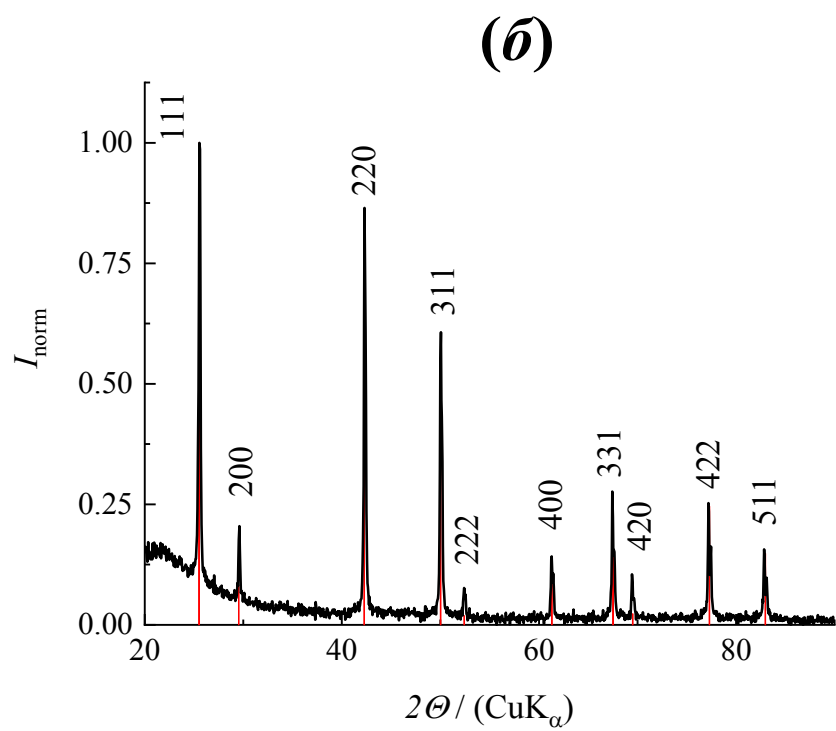
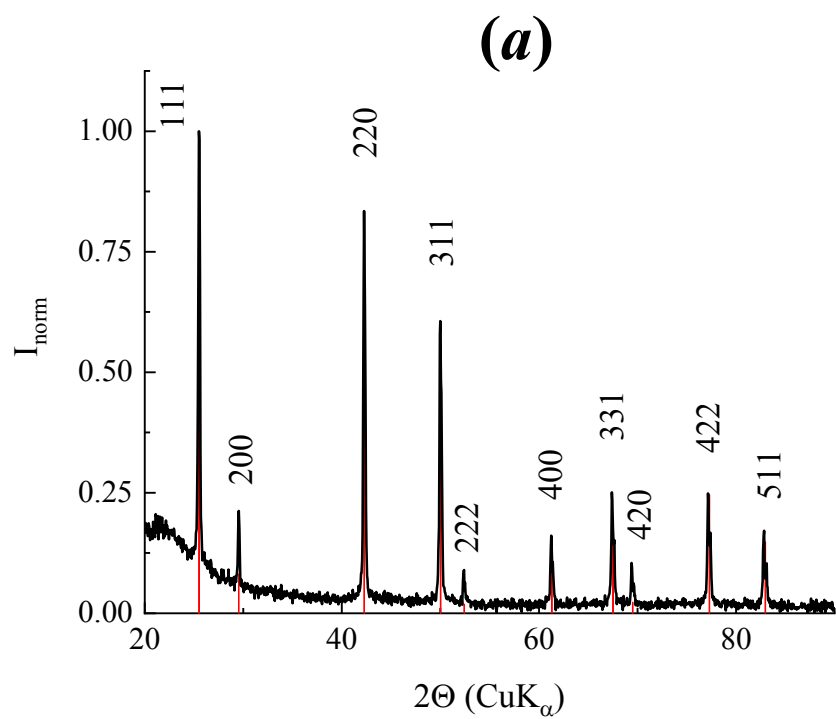


Рисунок П 2 – Изменение спектров поглощения растворов синтеза для схемы синтеза № 2 во времени: *а* – синтез № 9 (CuSO_4 – 1 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 1.5 мМ), *б* – синтез № 10 (CuSO_4 – 1.5 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 5 мМ), *в* – синтез № 11 (CuSO_4 – 1 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 5 мМ), *г* – синтез № 12 (CuSO_4 – 1 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 1 мМ), *д* – синтез № 13 (CuSO_4 – 1 мМ, Py – 10 мМ, I_2 – 0.5 мМ)



(б)

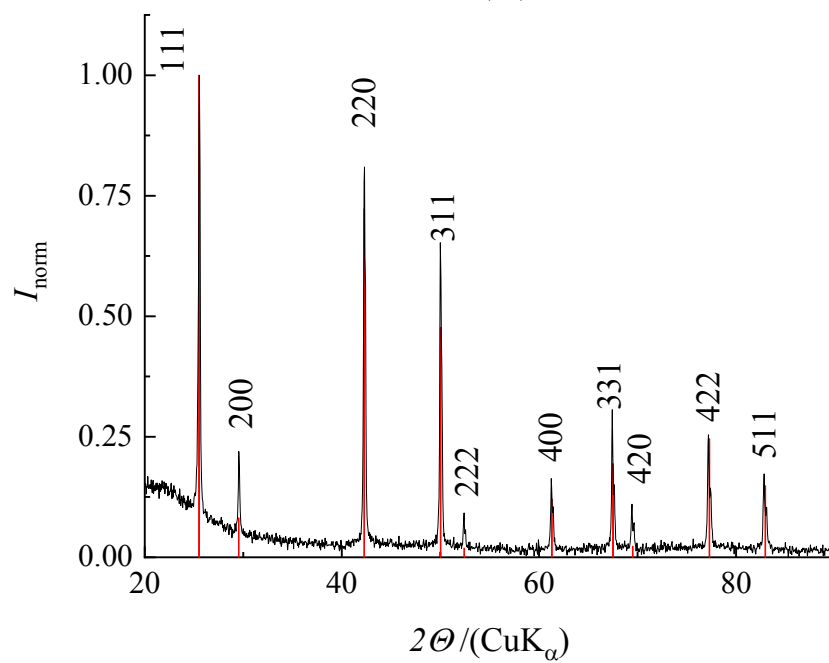


Рисунок П 3 – Рентгенограммы образцов CuI-PPy, полученные по схеме № 1: *a* – синтез № 2, *б* – синтез № 3, *б* – синтез № 6