
**ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Научная статья

УДК 542.06+544.653+544.654

DOI: 10.7868/S3034530825040047

Электрохимическое формирование нанокомпозитов полимер/наночастицы золота и платины

Л.Г. Колзунова[✉], Е.В. Щитовская, В.Г. Емельянова, В.С. Егоркин

Лидия Глебовна Колзунова

доктор химических наук, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

kolzunova@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0003-2929-4885>

Елена Владимировна Щитовская

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

доцент

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

evlad59@mail.ru

<https://orcid.org/0009-0009-3290-8770>

Виктория Геннадиевна Емельянова

лаборант-исследователь

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия;

магистрант

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

viktoriaemelanova4507@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0007-5018-0002>

Владимир Сергеевич Егоркин

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

egorkin@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Аннотация. Методами хроноамперометрии и импедансной спектроскопии исследован механизм электрохимического формирования нанокомпозита на основе полиметилоакриламида с включением наночастиц золота и платины. Установлено, что процесс является сложным и включает электрохимические (образование радикалов, синтез наночастиц AuNPs и PtNPs, электроосаждение подслоя Zn) и химические (иницирование полимеризации и формирование полимерного слоя, включение наночастиц в полимерную матрицу) стадии, протекающие одновременно в течение 5–10 мин. Обнаружено, что в результате этих процессов емкость электрода проходит через максимум, а сопротивление возрастает, что связано как с осаждением на катоде новой кристаллической фазы, так и с изолирующим

действием полимера. Включение наночастиц металлов в пленку увеличивает электропроводность нанокompозита.

Ключевые слова: нанокompозиты, электрополимеризация, полиметилолакриламид, наночастицы платины, наночастицы золота

Для цитирования: Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В., Емельянова В.Г., Егоркин В.С. Электрохимическое формирование нанокompозитов полимер/наночастицы золота и платины // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 40–53. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040047>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИХ ДВО РАН, тема 3 FWFN 0205-2022-0001.

Original article

Electrochemical formation of polymer/gold and platinum nanoparticle nanocomposites

L.G. Kolzunova, E.V. Shchitovskaya, V.G. Emelyanova, V.S. Egorkin

Lidiia G. Kolzunova

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kolzunova@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0003-2929-4885>

Elena V. Shchitovskaya

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
Associate Professor
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
evlad59@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-3290-8770>

Viktoriya G. Emelyanova

Laboratory Research Assistant
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
Master's Student
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
viktoriaemelanova4507@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0007-5018-0002>

Vladimir S. Egorkin

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Abstract. The mechanism of electrochemical formation of a nanocomposite based on polymethylolacrylamide with inclusion of gold and platinum nanoparticles was studied using chronoamperometry and impedance spectroscopy. It was found that the process is complex and includes electrochemical (formation of radicals, synthesis of AuNPs and PtNPs nanoparticles, electrodeposition of a Zn sublayer) and chemical (initiation of polymerization and formation of a polymer layer, inclusion of nanoparticles into the polymer matrix) stages occurring simultaneously for 5–10 minutes. It was found that as a result of these processes, the electrode capacitance passes through a maximum,

and the resistance increases, which is associated with both the deposition of a new crystalline phase on the cathode and the insulating effect of the polymer. The inclusion of metal nanoparticles in the film increases the electrical conductivity of the nanocomposite.

Keywords: nanocomposites, electropolymerization, polymethylolacrylamide, platinum nanoparticles, gold nanoparticles

For citation: Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V., Emelyanova V.G., Egorkin V.S. Electrochemical formation of polymer/gold and platinum nanoparticle nanocomposites. Vestnik of the FEB RAS. 2025;(4):40-53. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040047>

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, FEB RAS, of the topic 3 FWFN 0205-2022-0001.

Введение

Создание новых материалов на основе полимеров с активным компонентом в виде наночастиц металлов или оксидов металлов, распределенных по объему полимерной матрицы, является приоритетным направлением развития современной нанохимии. Особенностью таких материалов является то, что наночастицы, обладающие определенными функциональными свойствами, равномерно распределены в объеме полимерной матрицы, которая их стабилизирует и прочно удерживает, препятствуя агломерации и оседанию, но сохраняя при этом высокую активность наночастиц. Такие гибридные материалы известны как нанокompозиты.

Свойства металлополимерных нанокompозитов (механические, термические, электрические, оптические, химические и электрохимические) значительно отличаются от свойств отдельных компонентов. Вследствие этого различные сочетания наночастиц металлов и полимеров позволяют получать композиционные материалы с новыми функциональными свойствами: высокой коррозионной стойкостью, улучшенными механическими и термическими характеристиками, а также легкостью и низкой стоимостью обработки [1–3]. Подобные мультифункциональные нанокompозиты широко востребованы. Их использование дает значительный экономический эффект в таких приоритетных областях, как окружающая среда, здоровье человека, энергетика, химия, медицина, компьютерные технологии. На их основе создают высокочувствительные селективные электроды, различного рода сенсоры, катализаторы и электрокатализаторы, оптические и биоцидные материалы, светофильтры и многие другие материалы и оборудование [4, 5].

Способы формирования металлополимерных нанокompозитов разнообразны. Наиболее распространены физико-химические [6–9], электрохимические [10, 11], биологические и комбинированные [10] методы получения наноматериалов. Однако следует отметить, что в большинстве случаев традиционные технологии являются сложными. В первую очередь, они состоят из целой серии последовательных стадий, в число которых входят:

- синтез полимера;
- растворение либо диспергирование полимера;
- синтез наночастиц;
- создание дисперсии полимер/наночастицы металла (оксида металла);
- формирование композитного материала.

Вследствие этого продолжительность традиционных технологий формирования нанокompозитных материалов составляет от нескольких часов до нескольких суток. Кроме того, такие технологии нуждаются в использовании различных дополнительных реагентов (инициаторы, восстановители, окислители, органические растворители, стабилизаторы), что не только удорожает производство, но и увеличивает экологическую нагрузку. Поэтому непрерывно ведется поиск более совершенных и экономичных технологий синтеза металлополимерных наноматериалов.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза нанокompозитов является электрохимическая полимеризация (ЭП). Данный метод обладает рядом преимуществ. В их число входят высокая скорость формирования композитного материала, регулирование толщины

слоя, проведение синтеза нанокomпозитов из водных растворов при комнатной температуре. Кроме того, метод не требует использования иницирующих добавок и восстановителей, что удешевляет технологию и снижает объем экологически опасных сбросов. Важнейшее преимущество ЭП метода – его одностадийность, объединяющая все промежуточные стадии в одном процессе, в результате чего нанокomпозитная пленка может быть сформирована за 5–10 мин электролиза.

Проведенные нами ранее исследования показали возможность формирования методом электрополимеризации пленочных нанокomпозитов на основе полиметилоакриламидной (ПМАА) матрицы с включением наночастиц золота [12], серебра [13], платины [14], оксида титана [15], ультрадисперсного политетрафторэтилена [16]. Были установлены оптимальные режимы формирования пленок на поверхности металлов, определены динамика формирования нанокomпозитных материалов, их физико-химические, каталитические и сенсорные характеристики. Исследования в этом направлении продолжаются.

В последние годы большое внимание уделяется разработке способов формирования нанокomпозитов на основе полимеров с включением *биметаллических* наночастиц. Биметаллические наночастицы интересны благодаря уникальным электрическим, химическим и оптическим свойствам, которые определяются формой, размером, составом и структурой наночастиц. Они проявляют более высокую чувствительность в разного рода процессах. В результате одновременное присутствие двух благородных металлов может вызывать синергетический эффект при использовании их в качестве сенсоров или катализаторов [17, 18]. Такие системы требуют глубокого многопланового исследования.

В настоящее время нами разрабатывается одностадийная технология электрохимического синтеза нанокomпозитов с включением в ПМАА-матрицу биметаллических наночастиц платины и золота. Целью данной работы является изучение особенностей формирования нанокomпозитов ПМАА/AuNPs–PtNPs.

Материалы и методы

Растворы композиций для получения нанокomпозитных пленок на поверхности металлических электродов готовили непосредственно перед началом эксперимента. В качестве растворителя использовали деионизированную воду. Все применяемые реактивы: мономеры, различные соли, вспомогательные добавки и другие вещества – имели высокий класс чистоты, на уровне ч. и х.ч.

Акриламид марки PS (99%) и N,N'-метилден-бис-акриламид марки Reanal применяли без дополнительной очистки. Формальдегид использовали в виде 29–31% раствора марки в/с производства «Невареактив», предварительно перегнанного. Массовую долю формальдегида определяли по ГОСТ 1625–89.

Формирование полимерных пленок проводили в режиме потенциостатического электролиза ($E = -1,17$ В) из водного раствора акриламида, формальдегида, N,N'-метилден-бис-акриламида, хлорида цинка с добавками золотохлористоводородной либо платинохлористоводородной кислоты, взятых в требуемых концентрациях (см. таблицу).

Синтез и изучение электрохимического поведения композитов проводили с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 302N (UK) и IPC-Pro 8.0 фирмы Cronas (Россия). Ячейку подключали к потенциостату по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом (катод) служила пластина из нержавеющей стали марки AISI304, вспомогательным (анод) – платиновая пластина. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.

Непосредственно перед проведением электрохимических экспериментов поверхность всех металлических электродов обезжиривали пастой из мелкодисперсного оксида магния, тщательно промывали деионизированной водой.

Электролиз проводили без дегазации растворов. Разделение анодного и катодного пространства специальными перегородками не применяли.

Измерения электрохимической импедансной спектроскопии проводили на VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США).

Таблица

Состав электролитов для полимеризации

Компонент, моль/л	Номер электролита			
	1	2	3	4
Акриламид (АА)	3	3	3	3
N,N'-метилен-бис-акриламид (МБАА)	0,05	0,05	0,05	0,05
Формальдегид (Ф)	3	3	3	3
Хлорид цинка	0,2	0,2	0,2	0,2
Платинохлористоводородная кислота H_2PtCl_6	—	—	10^{-3}	10^{-3}
Золотохлористоводородная кислота $HAuCl_4$	—	10^{-3}	—	10^{-3}

Результаты и обсуждение

Синтез нанокompозитных пленок ПМАА/AuNPs–PtNPs проводили на катоде в режиме потенциостатического электролиза. Эксперименты показали, что нанокompозитные пленочные покрытия формируются на стальном электроде в виде сплошной равномерной по толщине пленки в течение 3–10 мин.

Включение наночастиц золота и платины в ПМАА матрицу и образование нанокompозита прежде всего подтверждается визуально. Исходный немодифицированный полимер (ПМАА) бесцветный и прозрачный, тогда как нанокompозитные пленки ПМАА/AuNPs, ПМАА/PtNPs и ПМАА/PtNPs–AuNPs имеют соответственно розово-сиреневую, серую и розово-серую окраску. Об этом же свидетельствуют результаты сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ) (рис. 1).

РФА анализ подтвердил включение в ПМАА пленку наночастиц золота, которые имеют кристаллическую структуру (рис. 2, б), тогда как аналогичные РФА спектры для наночастиц PtNPs получить не удалось, поскольку эти наночастицы восстанавливаются в виде аморфной платиновой черни, которые на таких спектрах не фиксируются (см. рис. 2, а).

При изучении электродных процессов необходимо учитывать, что электрохимические реакции часто осложняются рядом сопутствующих стадий. Значительный интерес представляют электрохимические системы, в которых на поверхности электрода при постоянном потенциале возможно одновременное протекание нескольких параллельных электродных процессов. При этом ход электродного процесса может быть осложнен химическими реакциями, протекающими на поверхности электрода (гетерогенные реакции) или в объеме раствора (гомогенные реакции). Гомогенные последующие реакции часто встречаются в процессах с участием органических веществ, когда образующиеся органические радикалы рекомбинируют, либо вступают в другие реакции друг с другом или с компонентами раствора. При этом на ход электрохимических реакций влияет адсорбция органических соединений на поверхности металлов.

Предложенная нами технология формирования нанокompозитов на основе полиметилакриламида с включением наночастиц золота и платины имеет ряд особенностей. Исследуемый процесс очень сложный. Он представляет собой электрохимическую систему, в которой на поверхности электрода при постоянном потенциале возможно одновременное протекание нескольких электродных и химических процессов. При этом на ход электрохимических реакций влияет как образование новой металлической

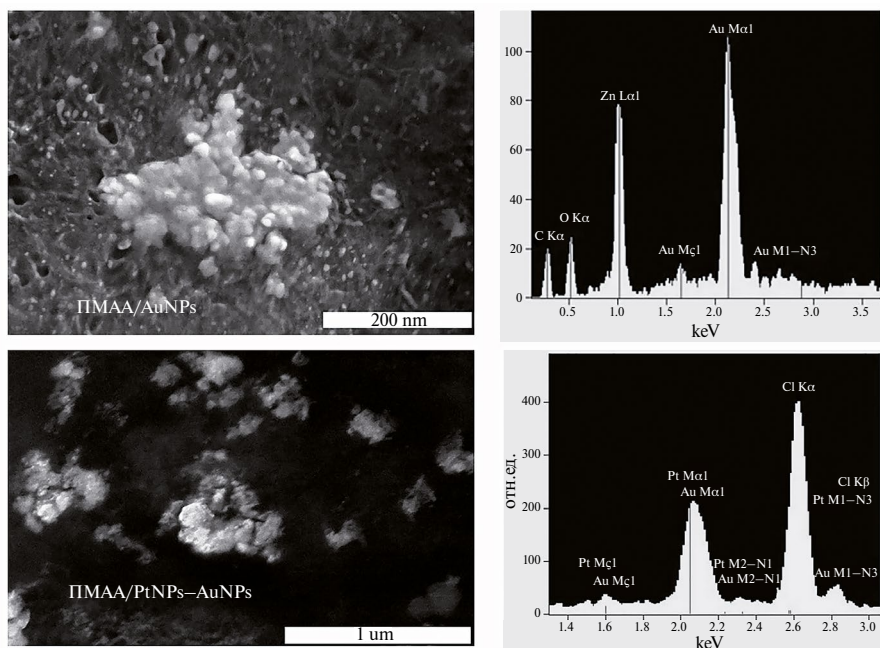


Рис. 1. СЭМ снимки и энергодисперсионные спектры композитов ПМАА/AuNPs и ПМАА/PtNPs–AuNPs

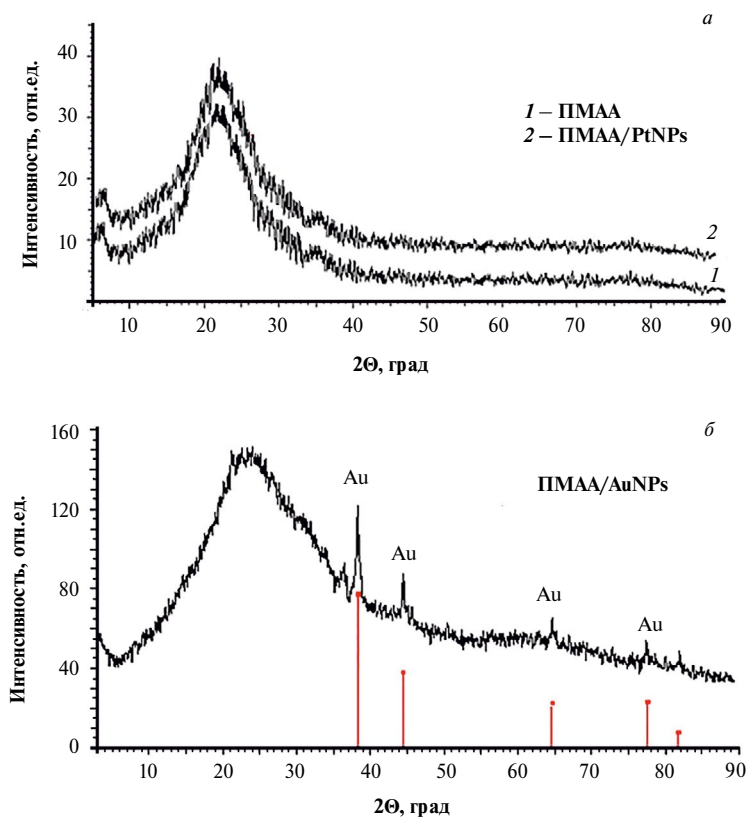


Рис. 2. РФА спектры пленки ПМАА (а, кривая 1) и нанокompозитов ПМАА/PtNPs (а, кривая 2) и ПМАА/AuNPs (б)

фазы, так и адсорбция органических соединений на поверхности электрода. Основные стадии следующие:

- 1) предшествующая гомогенная химическая реакция – метилолирование акриламида (в объеме раствора);
- 2) предшествующая гомогенная химическая реакция – образование комплекса акриламида с хлоридом цинка (в объеме раствора);
- 3) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – разложение воды;
- 4) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – восстановление цинка;
- 5) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – восстановление наночастиц платины;
- 6) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – восстановление наночастиц золота;
- 7) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – восстановление комплекса акриламид–цинк с образованием радикала, инициирующего полимеризацию;
- 8) последующая гомогенная химическая реакция инициирования полимеризации и рост цепи (образование полимера);
- 9) последующая стадия – формирование композита: захват наночастиц золота и платины полимерной матрицей.

Проведенные поляризационные измерения (рис. 3) показали, что электрополимеризация акриламида и интенсивное образование ПМАА покрытия на электроде начинаются при потенциале $\geq -1,0$ В с максимумом при $(-1,27 \div -1,50)$ (см. рис. 3, кривая 1). В этом интервале потенциалов происходит разряд комплекса акриламид–цинк (электрохимическая стадия 7) с образованием радикалов, инициирующих полимеризацию акриламида и образование ПМАА пленки. Одновременно происходит осаждение на катоде подслоя металлического цинка (электрохимическая стадия 4) и образование наночастиц золота и платины (стадии 5, 6). Последующее резкое снижение плотности тока обусловлено изолирующими свойствами растущей ПМАА пленки, поскольку полиметилоакриламид является хорошим изолятором. Добавление в электролит солей золота и платины приводит как к смещению потенциала максимума на поляризационной кривой в катодную область, так и к снижению плотности тока (см. рис. 3, кривые 2–4), причем максимальный сдвиг наблюдается в присутствии биметаллических наночастиц (см. рис. 3, кривая 4). Такой ход процесса может быть связан как с изменением поверхности катода вследствие реакций электровосстановления платины и золота, что приводит к увеличению катодного потенциала разряда комплекса акриламид–цинк, так и с каталитическим действием наночастиц AuNPs и PtNPs.

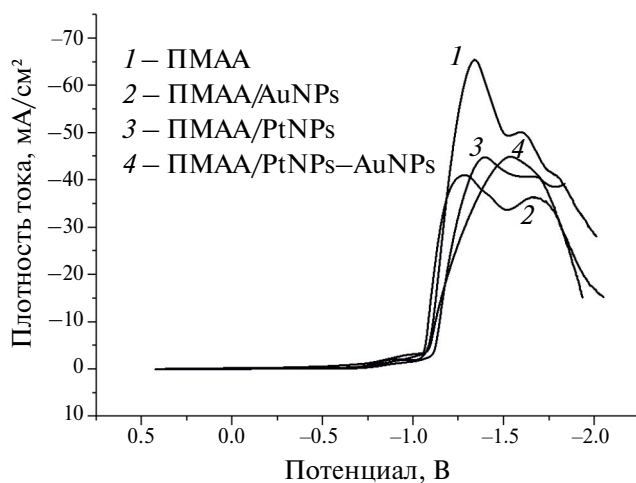


Рис. 3. Поляризационные кривые, снятые в электролите 1 (кривая 1), электролите 2 (кривая 2), электролите 3 (кривая 3), электролите 4 (кривая 4). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Известно, что кинетика электрохимического процесса определяется плотностью тока. Проведенные исследования показали, что для всех электролитных композиций формирование нанокompозитных пленок на электроде сопровождается снижением плотности тока (рис. 4). Минимальное значение плотности тока (остаточный ток) достигается через 5–10 мин электролиза. Такой ход процесса обусловлен изоляцией поверхности электрода непроводящей ПМАА матрицей, снижением скорости электрополимеризации и свидетельствует о практическом окончании формирования нанокompозитной пленки. Сравнение кривых на рис. 4 показывает, что остаточный ток наименьший при формировании чистого ПМАА покрытия (изолятор) по сравнению со всеми исследованными электролитными композициями (см. рис. 4, кривая 1). При внедрении в ПМАА металлических наночастиц (электропроводящий компонент) остаточный ток возрастает, причем в присутствии наночастиц золота (см. рис. 4, кривая 3) это возрастание выше, чем при включении в ПМАА наночастиц платины (см. рис. 4, кривая 2). При одновременном присутствии металлических наночастиц AuNPs и PtNPs остаточный ток имеет наибольшее для исследуемых систем значение (см. рис. 4, кривая 4).

Дальнейшее изучение особенностей формирования нанокompозитов ПМАА/AuNPs–PtNPs проводили с использованием метода импедансной спектроскопии, которая представляет собой неразрушающий метод, позволяющий изучать электрохимические свойства материалов путем наблюдения за их частотно-зависимым сопротивлением [19, 20]. Этот метод обладает высокой чувствительностью и используется в энергетических приложениях, включая литий-ионные аккумуляторы, солнечные батареи, исследование коррозии, изучение явлений адсорбции [21]. Среди возможных применений импедансной спектроскопии в электрохимических системах стоит упомянуть такие направления, как изучение кинетики электроосаждения полимеров [22], электрохимического старения полимеров [23], определения характеристик фотоанодов и фотокатодов солнечных элементов [24]. Такой широкий спектр применения этого метода объясняется его универсальностью и простотой исполнения.

Импедансная спектроскопия предоставляет уникальные возможности для исследования механизмов полимеризации, позволяя детально анализировать процессы, происходящие на молекулярном уровне, и обеспечивая более глубокое понимание свойств и поведения полимерных материалов. Эта информация может быть полезна для разработки новых полимерных материалов с заданными свойствами и улучшения технологических процессов.

Для более детального изучения процесса электрополимеризации нами были сняты импедансные характеристики непосредственно в процессе формирования композитных пленок в режиме потенциостатического электролиза при $E = -1,17$ В в течение 10 мин (6 циклов). Форма спектров (наличие полуокружности с положительными значениями

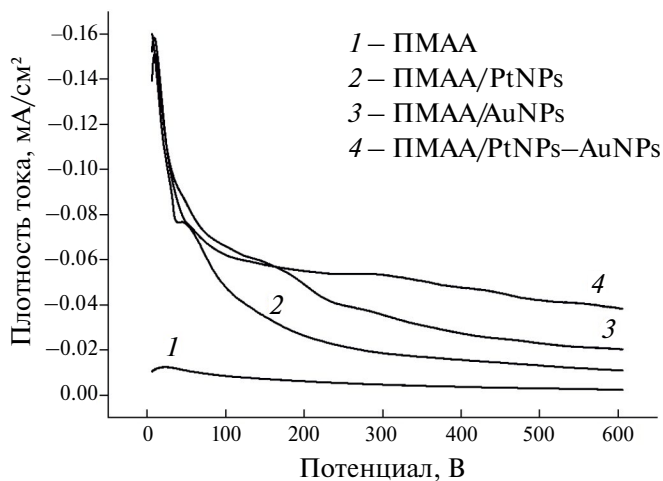


Рис. 4. Изменение плотности тока в процессе электролиза

мнимой составляющей импеданса) свидетельствует об изменении площади поверхности электрода, занятой формирующейся пленкой [25], а также о том, что характеристики системы меняются в ходе съемки импедансного спектра [26].

Проведенные исследования показали, что экспериментальные результаты, полученные в процессе импедансных измерений, находятся в полном соответствии с предложенным выше механизмом формирования нанокомпозитов и хроноамперными зависимостями, представленными на рис. 4. Было установлено, что с каждым новым циклом наблюдается увеличение сопротивления вследствие нарастания слоя композита (рис. 5). Наиболее ярко это выражено для пленки ПМАА без добавления наночастиц металлов (см. рис. 5, *а*). Включение наночастиц как золота (см. рис. 5, *б*), так и платины (см. рис. 5, *в*), приводит к возрастанию электропроводности пленок, причем при совместном включении наночастиц золота и платины (см. рис. 5, *г*) сопротивление имеет более низкие значения, так как возрастает электропроводность композитов за счет увеличения количества наночастиц.

На рис. 6 представлены зависимости сопротивления полимерных пленок от времени процесса электрополимеризации, снятые при частоте 0,1 Гц. Из рисунка следует, что для всех исследованных электролитов при осаждении нанокомпозитных пленок на поверхности катода сопротивление нарастает, причем максимальное сопротивление имеют пленки ПМАА (см. рис. 6, кривая 1). При внедрении в полимерную матрицу наночастиц металлов, являющихся хорошими проводниками, сопротивление пленок уменьшается (см. рис. 6, кривые 2–4), причем самое низкое сопротивление характерно для нанокомпозитных пленок с биметаллическими наночастицами (см. рис. 6, кривая 4). Эти данные очень хорошо согласуются с результатами изменения остаточного тока для всех исследованных электролитов (см. рис. 4).

Диаграммы Бode, представленные на рис. 7, отображают зависимость модуля импеданса (см. рис. 7, *б*) и фазового угла (см. рис. 7, *а*) от частоты для немодифицированной ПМАА пленки, а также для полимеров, содержащих наночастицы. Зависимости модуля импеданса

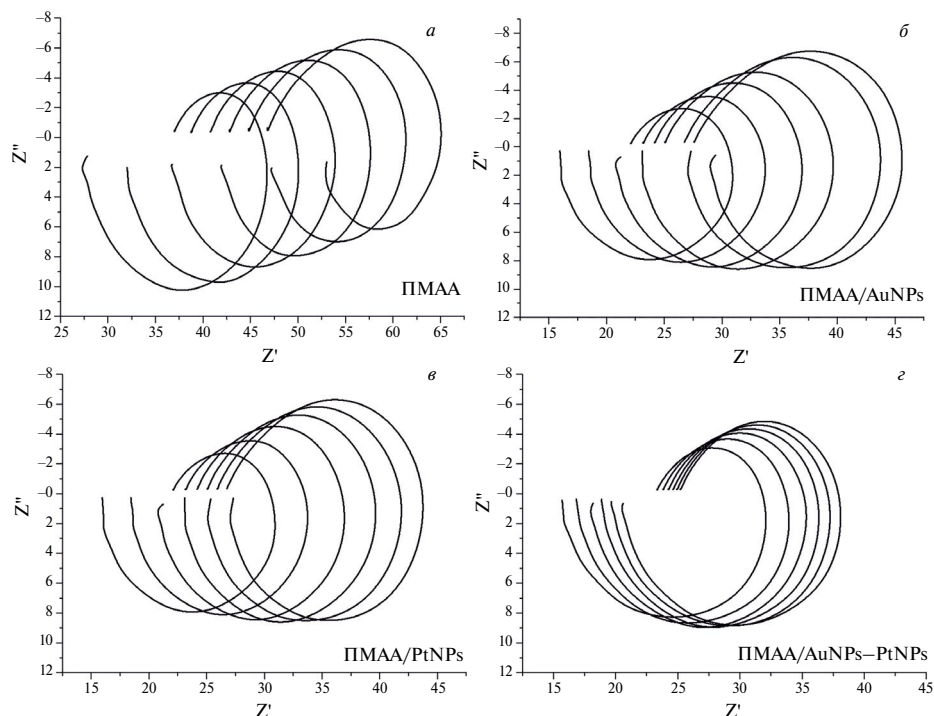


Рис. 5. Диаграммы Найквиста, полученные в процессе формирования композитов. $E = -1,17$ В. Время 10 мин. Частота 100 000–0,1 Гц (6 циклов)

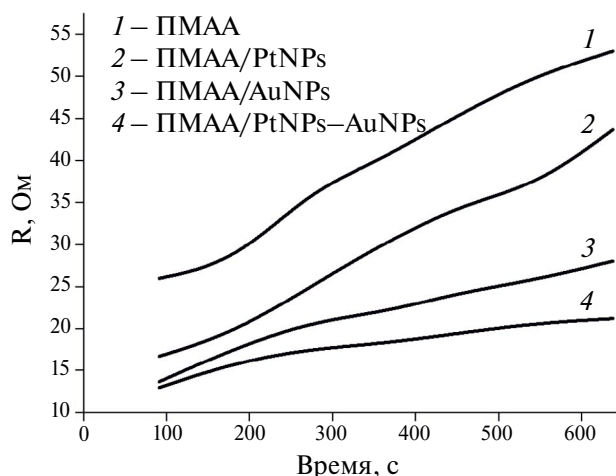


Рис. 6. Зависимость сопротивления от времени электролиза. $E = -1,17$ В. Частота 0,1 Гц

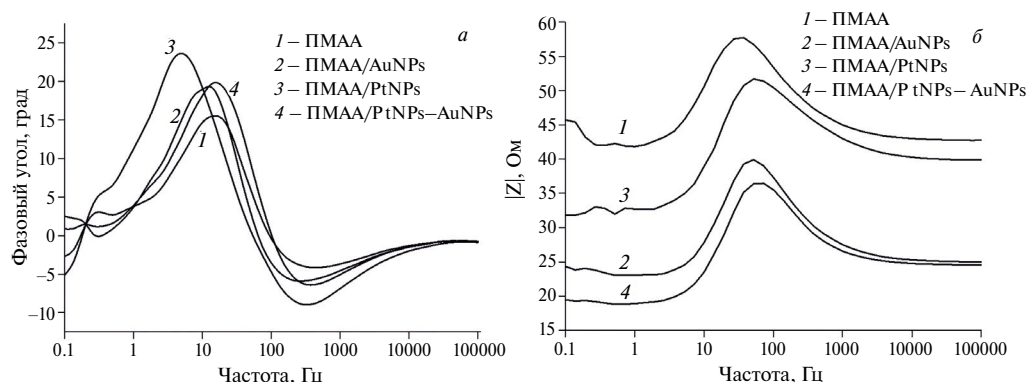


Рис. 7. Диаграммы Бode для полимерных пленок

от частоты исследуемых образцов демонстрируют идентичную форму, вместе с тем отличаются по абсолютным значениям. Это свидетельствует о структурной идентичности пленок при отличающейся электропроводности.

По результатам анализа диаграмм Бode была выбрана частота 100 Гц, на которой пленки демонстрируют максимальные значения сопротивления. На основании этих данных получены зависимости сопротивления (рис. 8) и емкости (рис. 9) в процессе электрополимеризации. Как видно из рис. 8, сопротивление возрастает, а емкость (см. рис. 9), проходя через максимум в первые 100 с, в дальнейшем уменьшается. К окончанию электролиза наибольший рост сопротивления наблюдается для базовой ПМАА пленки (см. рис. 8, кривая 1). Включение наночастиц золота или платины (см. рис. 8, кривые 2 и 3) в одинаковой степени снижает сопротивление композитной пленки, причем совместное включение наночастиц золота и платины (см. рис. 8, кривая 4) приводит к снижению сопротивления более чем в 2 раза по сравнению с ПМАА.

Изменения значений емкости вначале процесса формирования полимерного композита (до 100 с) располагаются в следующем порядке: ПМАА > ПМАА/AuNPs > ПМАА/PtNPs > ПМАА/PtNPs-AuNPs (см. рис. 9). Однако к окончанию процесса емкость снижается в ряду ПМАА/PtNPs-AuNPs > ПМАА/PtNPs > ПМАА/AuNPs > ПМАА. Такое изменение емкости в процессе формирования композита свидетельствует о том, что осаждение металлического цинка происходит наиболее интенсивно в течение первых 60–75 с, т.е. в начальный момент

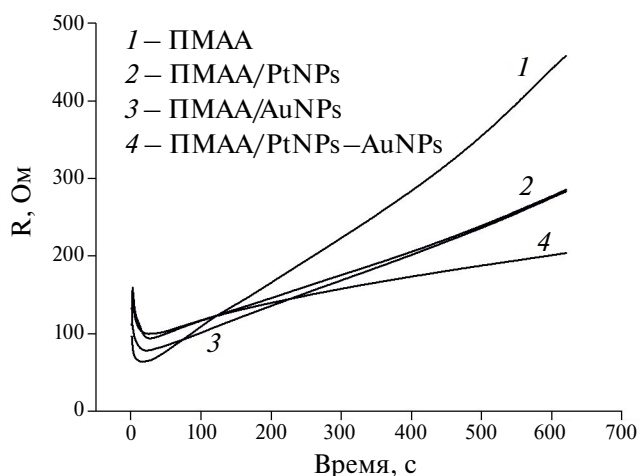


Рис. 8. Изменение сопротивления нанокомпозитных пленок в процессе электрополимеризации. $E = -1,17$ В

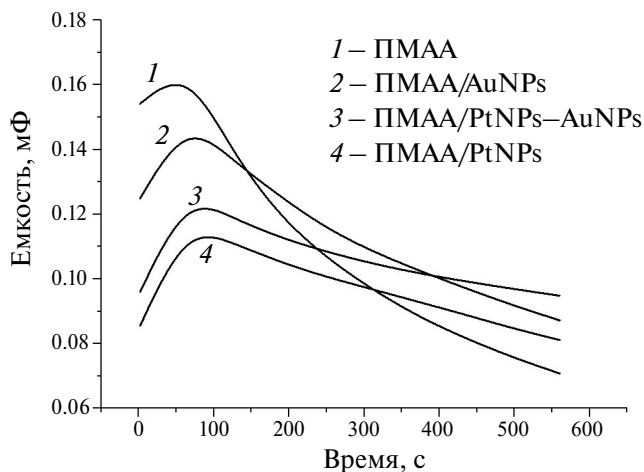


Рис. 9. Изменение емкости нанокомпозитных пленок в процессе электрополимеризации. $E = -1,17$ В

электролизного процесса. В дальнейшем происходит перекрытие катода пленкой ПМАА, которая обладает высокими изолирующими свойствами.

Заключение

Проведенные исследования показали, что механизм электрохимического формирования ПМАА/AuNPs–PtNPs сложный. Он состоит из целого ряда электрохимических (восстановление мономерного комплекса акриламид–цинк до радикала, образование наночастиц золота и платины, осаждение подслоя цинка) и химических (инициирование полимеризации акриламида, рост цепи и образование ПМАА) стадий. Главная особенность процесса в том, что выбранный рабочий потенциал ($E \leq -1,17$ В) позволяет осуществлять все электрохимические процессы одновременно, причем все реакции протекают с большой скоростью, вследствие чего общее время формирования нанокомпозита не превышает 5–10 мин. Методами хроноамперометрии и импедансной спектроскопии установлено, что в результате вышеперечисленных процессов емкость электрода проходит через максимум, а сопротивление возрастает, что связано как с осаждением на катоде новой кристаллической фазы,

так и с изолирующим действием полимера. Включение наночастиц металлов в пленку увеличивает электропроводность нанокompозита.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sahu S.K., Boggarapu V., Sreekanth P.S.R. Improvements in the mechanical and thermal characteristics of polymer matrix composites reinforced with various nanofillers: a brief review // *Mater. Today*. 2024. Vol. 113. P. 1–8.
2. Sahu S.K., Badgayan N.D., Samanta S., Sreekanth P.S.R. Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2 dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 203. P. 173–184.
3. Badgayan N.D., Sahu S.K., Samanta S., Sreekanth P.S.R. An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multidimensional filler system: a state of art review // *Mater. Today. Proc.* 2020. Vol. 24. P. 422–431.
4. Yang X., Li S., Yang Y., Huang X., Huang X., Li L., Yang W., Zhang Z., Shen G., Hou X., Cui Q., Chen A. Novel AuNPs/Fe–MOF based molecularly imprinted electrochemical sensors for detection of hydroxy- α -sanshool and hydroxy-(α + β)-sanshool in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim and its processed products // *Microchem. J.* 2025. Vol. 209. P. 112873.
5. Al-Ghamdi Y.O., Saeed G., Ali M., Ali K. Polymers blended peanuts activated carbon composite hydrogels fabricated AgNPs as dip-catalyst for industrial dyes discoloration in aqueous medium // *Ind. Crops Prod.* 2022. Vol. 188. P. 115588.
6. Pattadakal S., Ghatti V., Chapi S., Vidya G., Kumarswamy Y.K.; Raghu M.S., Vidyavathi G.T., Nandihalli N., Kasai D.R. Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites Reinforced with CuO Nanoparticles Extracted by *Ocimum sanctum*: Evaluation of Wound-Healing Applications // *Polymers*. 2025. Vol. 17. P. 400.
7. Chumachenko V., Kutsevol N., Rawiso M., Schmutz M., Blanck C. *In situ* formation of silver nanoparticles in linear and branched polyelectrolyte matrices using various reducing agents // *Nanoscale Research Lett.* 2014. Vol. 9. P. 164.
8. Tang E., Cheng G., Pang X., Ma X., Xing F. Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property // *Colloid Polym. Sci.* 2006. Vol. 284, No. 4. P. 422–428.
9. Alkayal N.S. Fabrication of Cross-Linked PMMA/SnO₂ Nanocomposites for Highly Efficient Removal of Chromium(III) from Wastewater // *Polymers*. 2022. Vol. 14, No. 10. P. 2101.
10. Mourato A., Wong S.M., Siegenthaler H., Abrantes L.M. Polyaniline films containing palladium microparticles for electrocatalytic purposes // *J. Solid State Electrochem.* 2006. Vol. 10, No. 3. P. 140–147.
11. Pei X., Liu J., Zhang Y., Huang Y., Li Z., Niu X., Zhang W., Sun W. Tetrahedral DNA-linked aptamer-antibody-based sandwich-type electrochemical sensor with Ag@Au core-shell nanoparticles as a signal amplifier for highly sensitive detection of α -fetoprotein // *Microchim. Acta*. 2024. Vol. 191. P. 414.
12. Щитовская Е.В., Карпенко М.А., Колзунова Л.Г., Сарин С.А. Электрохимическое включение частиц золота в непроводящую полиметилолакриламидную пленку // *Вестн. ДВО РАН*. 2017. № 6. С. 75–80.
13. Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В., Карпенко М.А., Родзик И.Г. Потенциостатическое формирование композита полимер/наночастицы серебра // *Вестн. ДВО РАН*. 2020. № 1. С. 26–31.
14. Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г., Курявый В.Г., Слободюк А.Б. Электрохимическое формирование и свойства полиметилолакриламидной пленки с включением частиц платины // *Электрохимия*. 2015. Т. 51, № 12. С. 1235–1246.
15. Колзунова Л.Г., Рунов А.К., Щитовская Е.В. Способ получения композитного материала, обладающего фотокаталитическими свойствами: пат. 2690378 (Россия). 2019.
16. Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V. Single-Step Electrochemical Synthesis of Composite Polymethylolacrylamide/Ultrafine Polytetrafluoroethylene // *Russ. J. Electrochem.* 2023. Vol. 59, No. 10. P. 774–786.
17. Karabiberoglu S., Dursun Z. Au–Pt bimetallic nanoparticles anchored on conducting polymer: An effective electrocatalyst for direct electrooxidation of sodium borohydride in alkaline solution // *Mater. Sci. Eng.: B*. 2023. Vol. 288. P. 116158.

18. Han C., Li H., Zhao B., Chen M. Ultrasensitive electrochemical detection of miDNA-21 in human serum based on synergistic signal amplification by conducting polymers and bimetallic nanoparticles // *Microchem. J.* 2024. Vol. 207. P. 111956.
19. Sevcik J., Urbanek P., Skoda D., Jamatia T. Energy resolved-electrochemical impedance spectroscopy investigation of the role of Al-doped ZnO nanoparticles in electronic structure modification of polymer nanocomposite LEDs // *Mater. Des.* 2021. Vol. 205. P. 109738.
20. Hallemans N., Howey D., Battistel A., Saniee N.F. Electrochemical impedance spectroscopy beyond linearity and stationarity: a critical review // *Electrochim. Acta.* 2023. Vol. 466. P. 142939.
21. Ribeiro J.A., Jorge P. Applications of electrochemical impedance spectroscopy in disease diagnosis: a review // *Sens. Actuators, B.* 2024. Vol. 8. P. 100205.
22. Jimenez-Perez R., Agrisuelas J., Gomis-Berenguer A., Baeza-Romero M. One-pot electrodeposition of multilayered 3D PtNi/polymer nanocomposite. H₂O₂ determination in aerosol phase // *Electrochim. Acta.* 2023. Vol. 461. P. 142683.
23. Wang X., Koirala S., Xu L., Li Q. Insights in emerging Ti₃C₂T_xMXene-enriched polymeric coatings for metallic surface protection: Advancements in microstructure, anti-aging, and electrochemical performance // *Prog. Org. Coat.* 2024. Vol. 194. P. 108606.
24. Dai H., Zhang S., Wei J., Jiao T. A self-powered photoelectrochemical aptasensing platform for microcystin-LR cathodic detection via integrating Bi₂S₃ CuInS₂ photocathode // *Sens. Actuators, B. Chem.* 2023. Vol. 397. P. 134692.
25. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. Second edition. N. Y.: Wiley, 2005. 595 p.
26. Grabovsky Y., Guynee J. A theory of inductive loops in electrochemical impedance spectroscopy. 2023. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.05024>

REFERENCES

1. Sahu S.K., Boggarapu V., Sreekanth P.S.R. Improvements in the mechanical and thermal characteristics of polymer matrix composites reinforced with various nanofillers: a brief review. *Mater. Today.* 2024;113:1–8.
2. Sahu S.K., Badgayan N.D., Samanta S., Sreekanth P.S.R. Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2 dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation. *Mater. Chem. Phys.* 2018;203:173–184.
3. Badgayan N.D., Sahu S.K., Samanta S., Sreekanth P.S.R. An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multidimensional filler system: a state of art review. *Mater. Today. Proc.* 2020;24:422–431.
4. Yang X., Li S., Yang Y., Huang X., Huang X., Li L., Yang W., Zhang Z., Shen G., Hou X., Cui Q., Chen A. Novel AuNPs/Fe–MOF based molecularly imprinted electrochemical sensors for detection of hydroxy- α -sanshool and hydroxy-(α + β)-sanshool in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim and its processed products. *Microchem. J.* 2025;209:112873.
5. Al-Ghamdi Y.O., Saeed G., Ali M., Ali K. Polymers blended peanuts activated carbon composite hydrogels fabricated AgNPs as dip-catalyst for industrial dyes discoloration in aqueous medium. *Ind. Crops Prod.* 2022;188:115588.
6. Pattadakkal S., Ghatti V., Chapi S., Vidya G., Kumarswamy Y.K., Raghu M.S., Vidyavathi G.T., Nandihalli N., Kasai D.R. Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites Reinforced with CuO Nanoparticles Extracted by *Ocimum sanctum*: Evaluation of Wound-Healing Applications. *Polymers.* 2025;17:400.
7. Chumachenko V., Kutsevol N., Rawiso M., Schmutz M., Blanck C. *In situ* formation of silver nanoparticles in linear and branched polyelectrolyte matrices using various reducing agents. *Nanoscale Research Lett.* 2014;9:164.
8. Tang E., Cheng G., Pang X., Ma X., Xing F. Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property. *Colloid Polym. Sci.* 2006;284(4):422–428.
9. Alkayal N.S. Fabrication of Cross-Linked PMMA/SnO₂ Nanocomposites for Highly Efficient Removal of Chromium(III) from Wastewater. *Polymers.* 2022;14(10):2101.
10. Mourato A., Wong S.M., Siegenthaler H., Abrantes L.M. Polyaniline films containing palladium microparticles for electrocatalytic purposes. *J. Solid State Electrochem.* 2006;10(3):140–147.

11. Pei X., Liu J., Zhang Y., Huang Y., Li Z., Niu X., Zhang W., Sun W. Tetrahedral DNA-linked aptamer-antibody-based sandwich-type electrochemical sensor with Ag@Au core-shell nanoparticles as a signal amplifier for highly sensitive detection of α -fetoprotein. *Microchim. Acta.* 2024;191:414.
12. Shchitovskaya E.V., Karpenko M.A., Kolzunova L.G., Sarin S.A. Elektrohimicheskoe vkluchenie chastic zolota v neprovodyashchuyu polimetilolakrilamidnuyu plenku. *Vestnik of the FEB RAS.* 2017;(6):75–80. (In Russ.).
13. Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V., Karpenko M.A., Rodzik I.G. Potenciostaticheskoe formirovanie kompozita polimer/nanochasticy serebra. *Vestnik of the FEB RAS.* 2020;(1):26–31. (In Russ.).
14. Shchitovskaya E.V., Kolzunova L.G., Kuryavyj V.G., Slobodyuk A.B. Elektrohimicheskoe formirovanie i svoystva polimetilolakrilamidnoj plenki s vklucheniem chastic platiny. *Elektrohimiya.* 2015;51(12):1235–1246. (In Russ.).
15. Kolzunova L.G., Runov A.K., Shchitovskaya E.V. Sposob polucheniya kompozitnogo materiala, obladayushchego fotokataliticheskimi svoystvami: Pat. 2690378 (Rossiya). 2019. (In Russ.).
16. Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V. Single-Step Electrochemical Synthesis of Composite Polymethylolacrylamide/Ultrafine Polytetrafluoroethylene. *Russ. J. Electrochem.* 2023;59(10):774–786.
17. Karabiberoğlu Ş., Dursun Z. Au-Pt bimetallic nanoparticles anchored on conducting polymer: An effective electrocatalyst for direct electrooxidation of sodium borohydride in alkaline solution. *Mater. Sci. Eng.: B.* 2023;288:116158.
18. Han C., Li H., Zhao B., Chen M. Ultrasensitive electrochemical detection of miDNA-21 in human serum based on synergistic signal amplification by conducting polymers and bimetallic nanoparticles. *Microchem. J.* 2024;207:111956.
19. Sevcik J., Urbanek P., Skoda D., Jamatia T. Energy resolved-electrochemical impedance spectroscopy investigation of the role of Al-doped ZnO nanoparticles in electronic structure modification of polymer nanocomposite LEDs. *Mater. Des.* 2021;205:109738.
20. Hallemans N., Howey D., Battistel A., Sanice N.F. Electrochemical impedance spectroscopy beyond linearity and stationarity: a critical review. *Electrochim. Acta.* 2023;466:142939.
21. Ribeiro J.A., Jorge P. Applications of electrochemical impedance spectroscopy in disease diagnosis: a review. *Sens. Actuators, B.* 2024;8:100205.
22. Jimenez-Perez R., Agrisuelas J., Gomis-Berenguer A., Baeza-Romero M. One-pot electrodeposition of multilayered 3D PtNi/polymer nanocomposite. H₂O₂ determination in aerosol phase. *Electrochim. Acta.* 2023;461:142683.
23. Wang X., Koirala S., Xu L., Li Q. Insights in emerging Ti₃C₂T_x MXene-enriched polymeric coatings for metallic surface protection: Advancements in microstructure, anti-aging, and electrochemical performance. *Prog. Org. Coat.* 2024;194:108606.
24. Dai H., Zhang S., Wei J., Jiao T. A self-powered photoelectrochemical aptasensing platform for microcystin-LR cathodic detection via integrating Bi₂S₃ CuInS₂ photocathode. *Sens. Actuators, B. Chem.* 2023;397:134692.
25. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. Second edition. N. Y.: Wiley; 2005. 595 p.
26. Grabovsky Y., Guynée J. A theory of inductive loops in electrochemical impedance spectroscopy. 2023. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.05024>