

Министерство науки и высшего образования РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

 На правах рукописи

БОЛЬШАКОВ ОЛЕГ ИГОРЕВИЧ

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ В МОДЕЛИРОВАНИИ
И МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук,
профессор, Авдин В.В.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	20
1.1 Адсорбция биологических молекул на диоксиде титана	20
1.1.1 Взаимодействие аминокислот с TiO_2	22
1.1.2 Взаимодействие пептидов с TiO_2	25
1.2 Функциональная модификация поверхности оксида титана. Гидроксилирование	29
1.2.1 Основные методы модификации поверхности оксида титана	29
1.2.2 Гидроксилирование оксида титана	31
1.3 Влияние подложки оксида переходного металла на депонированный оксид меди(II) в реакции Ульмана	32
1.3.1 Гетерогенная реакция Ульмана	33
1.3.2 Фотоактивность композитов $\text{CuO} / \text{TiO}_2$	35
1.4 Модификация поверхности для фотокатализа	37
1.4.1 Осаждение благородных металлов	38
1.4.2 Допирование ионами	38
1.4.2.1 Допирование TiO_2 катионами	39
1.4.2.2 Допирование TiO_2 анионами	40
1.4.3 TiO_2 с вакансиями кислорода	41
1.4.4 Ионная имплантация	42
1.4.5 Микроструктурный дизайн иерархических наноструктур на примере TiO_2	44
1.4.6 Формирование гетероперехода	49
1.5 Оксиды переходных металлов для электрохимической сенсорики	50
1.5.1 Различные подходы к модификации оксидов металлов для улучшения электрохимического анализа	52
1.5.2 Формирование иерархических структур	54
1.5.3 Биметаллические оксиды	55

1.5.4 Композиты ОПМ с неметаллическими полупроводниковыми материалами.....	56
1.5.5 Формирование дефектов кристаллической решетки ОПМ для электрохимической сенсорики	58
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	62
2.1 МАТЕРИАЛЫ	62
2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ.....	64
2.2.1 Пероксокомплекс титана	64
2.2.2 Общая методология получения комплексов титана с гидроксокислотами	64
2.2.3 Получение поли(триазин имида) (ПТИ).....	65
2.3 МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОПМ, КОМПОЗИТОВ ОПМ И ИХ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ....	65
2.3.1 Золь-гель синтез нанокристаллического анатаза.....	65
2.3.2 Золь-гель осаждение наночастиц CuO на TiO ₂	66
2.3.3 Гидротермальный синтез двойного оксида титана-фосфора	67
2.4 ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ.....	68
2.4.1 Электронная микроскопия	68
2.4.2. Рентгенофазовый анализ	69
2.4.3 Спектроскопические методы	70
2.4.4. Методы исследования электрохимических свойств материалов... 71	
2.4.4.1 Компоненты рабочих электродов электрохимических датчиков 71	
2.4.4.2 Циклическая вольтамперометрия.....	71
2.4.4.3 Электрохимическая импедансная спектроскопия	72
2.4.4.4 Дифференциальная и квадратно-волновая вольтамперометрия..	72
2.4.4.5 Прочие электрохимические измерения	73
2.4.5 Термический анализ.....	73
ГЛАВА 3 ФИЗИКО-ХИМИЯ АДСОРБЦИИ ПРОТЕИНОГЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ И НАТИВНЫХ ПЕПТИДОВ НА ОКСИДЕ ТИТАНА.....	74
3.1 МЕТОДОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ НА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ АНАТАЗЕ.....	74

3.1.1 Нанокристаллический анатаз как сорбент.....	74
3.1.2 Условия адсорбции	76
3.1.3 Приготовление растворов дипептидов в тяжелой воде	77
3.2 МОДЕЛЬ СОРБЦИИ.....	77
3.3 АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ	84
3.4 ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ СМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АДСОРБЦИЮ ДИПЕПТИДОВ НА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ TiO_2	91
3.5 QSPR ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АМИНОКИСЛОТ	93
3.6 МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АМИНОКИСЛОТ С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2	98
3.7 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДИПЕПТИДОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2	101
ГЛАВА 4 КОНТРОЛИРУЕМАЯ ХЕМОСОРБЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ТИТАНА.....	107
4.1 ОПИСАНИЕ СОРБЕНТА.....	107
4.2 АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ti С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ.....	111
4.3 ХЕМОСОРБЦИЯ $TiVALDH$	113
4.4 ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	116
4.5. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (РФЭС)	118
4.6 ОЦЕНКА ОСТАТОЧНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП	120
ГЛАВА 5 ТЕСТИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОДЛОЖКИ НА ОСАЖДЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ CuO В РЕАКЦИИ УЛЬМАНА	124
5.1 МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	125
5.1.1 ИЗОКИНЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ CuO ДЛЯ РАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕАГЛОМЕРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ.....	125
5.1.2 ИЗОХОРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ	127
5.1.3 Катализ Ульмана	128
5.2 ОПИСАНИЕ ПОЛУЧЕННОГО МАТЕРИАЛА.....	129
5.3 АНАЛИЗ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ	132

ГЛАВА 6 НОВЫЕ ФОТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ Fe_2O_3 С ПТИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ФОТОАКТАИЛИЗА	138
6.1 СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ Fe_2O_3 /ПТИ.....	139
6.2 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	143
6.3 ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Fe_2O_3 /ПТИ.....	145
6.4 ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ Fe_2O_3 /ПТИ	147
ГЛАВА 7 ОПЫТ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗВИТОЙ МОРФОЛОГИИ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СЕНСОРИКИ...	152
7.1 ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫЙ ДВОЙНОЙ ОКСИД ТИТАНА-ФОСФОРА	153
7.1.1 Синтез и физико-химические свойства двойного оксида титана и фосфора (ДОТФ)	154
7.1.2 Электрохимические свойства ДОТФ	158
7.1.3 Влияние различных параметров на определение сулкотриона с помощью ААД66/УПЭ	162
7.1.4 Разработка аналитического метода	165
7.2 ПОРИСТЫЕ КУПРАТЫ ЛАНТАНОИДОВ.....	168
7.2.1 Купрат самария как электроактивная добавка для определения малеата эналаприла.....	170
7.2.1.1 Морфологический и физико-химический анализ Sm_2CuO_4	172
7.2.1.2 Электрохимические свойства Sm_2CuO_4	174
7.2.1.3 Оптимизация условий определения малеата эналаприла	178
7.2.1.4 Анализ малеата эналаприл в реальных образцах.....	184
7.2.2 Купрат лантана как электроактивная добавка для электрохимического определения адреналина	186
7.2.2.1 Характеристика материала.....	186
7.2.2.2 Электрохимические свойства La_2CuO_4	188
7.2.2.3 Разработка аналитического метода с использованием La_2CuO_4 /УПЭ	192
7.2.2.4 Анализ реальных образцов.....	197

ГЛАВА 8 ВНЕДРЕНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОПМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СЕНСОРИКИ	200
8.1 МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СМЕСИ ОКСИДОВ ЕВРОПИЯ И МЕДИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНТАЗОНА	200
8.1.1 Изготовление УПЭ-электродов на основе смешанных оксидов...	201
8.1.2 Физико-химическая характеристика электродов.....	202
8.1.3 Электрохимическая характеристика электродов, модифицированных смесью $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO}$	206
8.1.4 Методика обнаружения бентазона	212
8.2 ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ TiO_2 И ПТИ	216
8.2.1 Гидротермальный синтез композита TiO_2 /ПТИ	217
8.2.1.1 Описание композита	217
8.2.2 Электрохимические свойства TiO_2 /ПТИ/ПЭ	222
8.2.3 Разработка аналитического метода одновременного определения фипронила и фипронил-сульфона с помощью модифицированных TiO_2 /ПТИ печатных электродов	224
8.3 МИКРОЗВЕЗДЧАТЫЙ ОКСИД ЦИНКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНА В2	230
8.3.1 Гидротермальный метод синтеза микроструктурированного оксида цинка.....	232
8.3.2 Физико-химические свойства	232
8.3.3 Электрохимические свойства микрозвезд ZnO	236
8.3.4 Разработка аналитического метода определения витамина В2	238
8.3.5 Анализ реальных образцов, стабильность и влияние мешающих веществ	243
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	246
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	248
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	325
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	330

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Оксиды переходных металлов (ОПМ) – это базовый субстрат для функциональных материалов в науке и промышленности. Их применение обширно, и включает в себя сорбенты, катализаторы, наполнители, пигменты, изоляторы и т.д. Развитие теории полупроводниковых материалов явилось дополнительным толчком для их использования в качестве диодных материалов: полевых транзисторов, светодиодов, фотовольтаических материалов. Формирование представлений о дисперсных системах невозможно себе представить без ОПМ. Высокие диэлектрические свойства ОПМ развили применение их в качестве электродных материалов для накопителей энергии. Способность к формированию высокопористых материалов в совокупности с высокой активностью катионов металлов породило бесчисленное количество каталитических систем для химической промышленности. Электроактивные системы на основе ОПМ активно применяются в сенсорике и электрокатализаторах. Многочисленные примеры модификации фотофизических свойств ОПМ позволили задействовать их в качестве фотоактивных материалов. Несмотря на общую низкую биосовместимость и токсичность большинства переходных металлов некоторые оксидные производные из их числа являются прекрасными материалами, нашедшими применение в протезировании и имплантологии, а возможность стабилизировать высокодисперсные системы на основе ОПМ в виде устойчивых золь наночастиц привело к появлению большого числа нано-дисперсных средств доставки лекарств и средств контрастной диагностики.

Полнота областей практического применения ОПМ опирается прежде всего на методы их получения и модификации. Принято разделять типы модификации ОПМ для различных применений на объёмные и поверхностные. Первые подразумевают изменение свойств объёмной фазы. Как

правило, это синтез «снизу-вверх»: формирование нестехиометричных, высокоэнтропийных материалов, допирование. Вторые сосредотачиваются на изменении поверхности: формирование композитов, различные типы травления, прививка органических функциональных молекул. Последние методы особенно важны для создания биофункциональных поверхностей для имплантов, средств экспресс-диагностики, сенсорики и т.д.

Помимо состава и свойств поверхности и объемной фазы ОПМ, важной характеристикой функциональных материалов является структурная регулярность, которая проявляется в формировании 0,1,2,3-мерных частиц, либо в формировании структур с более сложной регулярностью – иерархически структурированных материалов. Такая регулярность, как правило, обеспечивает усиление прочности, проводимости, развитую поверхность и большее число активных/реакционных центров

В данной работе существенным образом пересмотрена проблема модификации поверхности на примере взаимодействия оксидной фазы с пептидами и аминокислотами – составными частями функциональных биомолекул - белков. Рассмотрены фундаментальные вопросы их взаимодействия с оксидом титана: физико-химия процесса и геометрические особенности координирования органических молекул. Разработаны оригинальные методы модификации поверхности, в том числе контролируемого прироста оксидной фазы. Сформирована методология синтеза композитных материалов с неметаллическим полупроводником – поли(триазин имидом), установлены закономерности роста оксидной фазы в его присутствии. Разработаны новые методы получения дефектных кристаллических ОПМ, в том числе иерархически-структурированных.

Степень разработанности темы

Оксид титана является важнейшим неорганическим полупроводниковым материалом и самым изученным из оксидов переходных металлов. Ввиду широкого применения оксида титана в биосенсорах, имплантах и

биофункциональных покрытиях, обширный пласт литературы посвящен экспериментальным и расчётным методам исследования сорбции аминокислот, пептидов и белков на его поверхности. Стоит отметить, что экспериментальные данные описывается преимущественно качественно (спектроскопически) без количественной оценки. Ещё одной проблемой является превалирование расчётных методов в описании сорбции, согласно которым доминирует тезис о преимущественно карбоксилатном связывании аминокислотных и пептидных фрагментов биологических молекул. Представленные в работе результаты существенно пересматривают данные вопросы и дают обобщающее количественное и теоретическое осмысление экспериментальных данных касающихся сорбции аминокислот и пептидов на поверхности оксида.

Кристаллические оксиды переходных элементов являются платформой для большого числа превращений и поверхностных модификаций для конкретных практических применений. Оксид титана был подвергнут практически всем известным типам обработки, что и обеспечило его широкое применение в качестве функционального материала. В данной работе представлен новый оригинальный метод контролируемого роста материнской фазы оксида титана, который впоследствии адаптирован для контролируемого изменения удельного количества поверхностных гидроксильных групп.

Изучение фотоактивных композитов на основе оксида титана выявило что зависимость эффективности от содержания добавки имеет отчетливый максимум, который многими авторами объясняется возникновением особых реакционных центров активности на границе раздела фаз. Эти центры имеют предел по численности ограниченный количеством композитной добавки. Нами была проверена гипотеза об особых реакционных центрах в реакции Ульмана. Для этого нами разработана методика формирования изоморфных частиц оксида меди (II) депонированных в разном удельном количестве на подложку из оксида титана.

Формированию новых высокоэффективных фотокатализаторов на основе композитов с ОПМ посвящено большое число публикаций, как экологичной альтернативе большинству имеющихся процессов в промышленности и в энергетике. Особое место в этом ряду занимают композиты ОПМ с графитированным нитридом углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, безметалльным дешевым, доступным и безопасным полупроводником. Недавнее открытие ионотермального синтеза высококристаллического аллотропа нитрида углерода – поли(триазин имида) (ПТИ) позволило существенно улучшить его фотосвойства. Мы впервые показали возможность формирования на его основе фотоактивных композитов с ОПМ, и использовали их для высокоселективного фотоокисления бензилового спирта в соответствующий альде-гид .

Разработке высокоселективных и чувствительных электрохимических сенсоров посвящено большое число публикаций в области оксидных материалов. Электрохимический отклик обеспечивают два процесса: собственно, редокс-процесс на поверхности и передача заряда. Первый обеспечивается высокой удельной поверхностью и числом поверхностных активных центров окисления–восстановления, второй – дефектностью кристаллической фазы, регулярностью структуры, примесью более проводящего материала. Нами разработаны и внедрены новые подходы в синтезе дефектных кристаллических оксидов для электрохимического определения биологически активных соединений.

Ещё одним перспективным направлением активации оксидной фазы для практического применения является формирование иерархически-структурированных материалов (ИСМ), обладающих сложной структурной регулярностью. На примерах двух купратов редкоземельных металлов, оксида цинка и фосфата титана, получены ИСМ для применения в сенсорике биологически активных органических аналитов: адреналина, эналаприла, витамина B2 и гербицида сулькотриона.

Формирование композитных систем на основе ОПМ – важнейший способ получения фотоактивных субстратов для фотокатализа и фотохимии. Значительный прирост активности для подобных материалов заключается в расширении спектра поглощения и стабилизации фоторазделенных зарядов. Таковой тип гетероструктурных фрагментов является искомой категорией высокодисперсных систем с развитой сетью раздела фаз. В данной работе показаны возможности формирования композитов на основе безметалльного полупроводника – поли(триазин имида) с ОПМ как высокоселективных фотокатализаторов окисления бензилового спирта.

Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы

Работа выполнена в соответствии с дорожной картой развития Южно-Уральского государственного университета. Разделы работы и её отдельные этапы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 20-03-00904-А, 15-03-07834-А), при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (по Постановлению Правительства РФ №220 от 9 апреля 2010 г., соглашение №075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.), в рамках грантов Фонда содействия инновациям (№№15584ГУ/2020 и 18088ГУ/2022), РНФ (Проект №24-13-20018), и Министерства науки и высшего образования РФ (FENU-2020-0019).

Цели и задачи работы

Целью диссертационного исследования является разработка новой методологии функционализации поверхности оксидов переходных металлов и теоретическое осмысления увеличения функциональности. Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Определение фундаментальных особенностей взаимодействия биологических молекул: аминоксилот и пепидов, - на нанокристаллическом

диоксиде титана в биосовместимых условиях. Расчёт термодинамических параметров процессов адсорбции.

2. Разработка методики мономолекулярного приращении оксидной фазы при помощи контролируемой сорбции стабильных водорастворимых комплексов титана с органическими кислотами.

3. Выявление особенностей влияния каталитической подложки из ОПМ на реакцию кросс-сочетания катализируемую депонированными наночастицами оксида меди (II).

4. Формирование новых фотоактивных композитов на основе безметалльного полупроводника – поли(триази имида) для селективного фотоокисления спиртов. Установление особенностей формируемой морфологии, функциональных свойств и состава композита в зависимости от условий получения.

5. Разработка новых гидротермальных методов синтеза иерархически структурированных материалов на основе ОПМ.

6. Электрохимическая активация оксидов РЗ формированием двойного оксида с электроактивным ОПМ методом спекания и механохимической обработки.

7. Разработка методов формирования новых композитов ОПМ с неметаллическим полупроводником – поли(триазин имидом) для использования в ЭХ-сенсорике.

Научная новизна

Впервые применена модель полимолекулярной сорбции Брунауэра-Эммета-Теллера для определения термодинамических параметров сорбции 19 протеиногенных аминокислот и ряда пептидов на нанокристаллическом оксиде титана в биосовместимых условиях. Процесс является эндотермическим и энтропийно-движимым. Выявлены особенности сорбции от строения боковой цепи.

Впервые определён изотопный эффект изменения физико-химических характеристик сорбции дипептидов при смене растворителя с воды на оксид дейтерия. Подтверждена роль ведущая роль ионов водорода в сорбции биомолекул на поверхности ОПМ и установлены особенности координирования биомолекул через взаимодействие протон-дейтерий. Установлен дополнительный механизм сорбции через подвижные протоны боковой цепи.

Определено, что сорбция может быть использована для контролируемого прироста оксидной фазы TiO_2 без потери основных кристаллических и морфологических характеристик материала. Установлено, что в процессе контролируемого прироста оксидной фазы протекает системное дегидроксилирование поверхности.

Анализ удельной каталитической активности наночастиц оксида меди, депонированных на подложку из оксида титана в широком диапазоне удельного содержания, показывает, что влияние подложки несущественно, что выражается в отсутствии оптимального удельного содержания меди.

Впервые получена смешанная фаза иерархически структурированного двойного диоксида титана-фосфора в виде микроструктурированных образцов «фруктовой» морфологии гидротермальным методом из стабильных комплексов титана с органическими кислотами. Установлено, что тип морфологии определялся типом координирующего противоиона органической кислоты. Полученный двойной оксид показал хорошую электро-активность при использовании в качестве материала для сенсоров на гербицид сулькотрион.

Впервые получены электроактивные пористые купраты редкоземельных элементов для применения в электрохимической сенсорике. Пористая структура со средним размером пор в 1 микрометр обеспечила высокую эффективность в поверхностном электрокаталитическом окислении биологически активных соединений: адреналина и эналаприл малеата, - и

позволила разработать новые аналитические методы их обнаружения и количественного определения.

Впервые гидротермальным способом получены композит на основе диоксида титана и неметаллического полупроводника политриазинамида. Установлено, что ПТИ в условиях синтеза существенно увеличивает содержание кислородных вакансий в кристаллической решетке оксида титана. Впервые показано существенное увеличение вакансий цинка в оксиде при гидротермальной обработке его пероксокомплекса. Полученные высокодефектные материалы были успешно адаптированы для электрохимических сенсоров для анализа фипронила, фипронилсульфона, бентазона и рибофлавина.

Теоретическая и практическая значимость.

Осуществлена теоретическая и экспериментальная оценка сродства биологически активных соединений на нанокристаллическом материале. На примере 19 протеиногенных аминокислот и ряда протиногенных пептидов установлена ведущая роль аммониевой группы цвиттериона в координировании к кристаллической фазе ОПМ. Установлены геометрия и базовые термодинамические параметры сорбции аминокислот и пептидов. Изотопным эффектом впервые подтверждено, что протон является ведущей частицей – медиатором сорбции биомолекул на поверхности оксида металла.

Разработан оригинальный метод контролируемого прироста оксидной фазы через хемосорбцию стабильных водорастворимых комплексов титана с органическими кислотами. Подобный подход является первым в своем роде способом модифицирования поверхности, приводящий одновременно к частичному дегидроксилированию.

Впервые получены высокоселективные композитные фотокатализаторы поли(триазинимида) и гематита для окисления бензилового спирта.

Представлены новые методики внедрения дефектов в кристаллическую решетку оксидного материала во время гидротермального синтеза для увеличения проводимости и электроактивности: с использованием ПТИ и пероксокомплекса металла. Показаны возможности механохимического внедрения дефектов в кристаллическую решетку электроактивного материала.

Получены новые пористые купраты редкоземельных элементов с пористостью порядка 1 микрометра. Увеличенная пористость позволила применить данные материалы в определении биологически значимых субстратов: гормона адреналина и лекарства от гипертонии эналаприл малеата.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новое экспериментальное и теоретическое обобщение взаимодействия аминокислот и пептидов на нанокристаллическом анатазе. Общие принципы взаимодействия биомолекул с полярными неорганическими материалами: геометрические особенности и термодинамика.

2. Новый метод контролируемого прироста оксидной фазы, основанный на хемосорбции стабильных органических комплексов металла на поверхности материнского оксида. Новый способ дегидроксилирования поверхности ОПМ.

3. Новый подход в оценке удельной каталитической активности депонированного на ОПМ-подложку оксида меди (II).

4. Особенности формирования новых композитов на основе ОПМ с неметаллическим полупроводником – ПТИ. Установление закономерностей изменения морфологии и фотокаталитических свойств в зависимости от условий получения.

5. Новые иерархически структурированные материалы на основе диоксида титана и фосфора, а также купратов редкоземельных элементов как электроактивные системы для электрохимической сенсорики биологически активных соединений.

6. Новые способы внедрения дефектов кристаллической решетки ОПМ для увеличения электрокаталитических свойств оксидных материалов для электрохимической сенсорики.

Методология и методы исследования

Методология решения поставленных в работе задач включает исследовательские приёмы и подходы, основанные на опыте отечественных и зарубежных учёных в области неорганической и физической химии оксидных систем, а также полученных результатах коллектива под руководством автора. Основу методологии составили предварительный дизайн, синтез, эксперимент, анализ, сравнение, обобщение. Методы исследования – электронная спектроскопия поглощения, флуоресцентная спектроскопия, ИК-спектроскопия, УФ- и видимая спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный рентгенофлуоресцентный микроанализ, синхронный термический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией газообразных продуктов (ТГ–ДСК–МС), рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, динамическое светорассеяние частиц в растворе, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота др., позволяют сегодня решать большинство задач по исследованию физико-химических свойств наноматериалов. В диссертационной работе в качестве основной инструментальной базы использовано оборудование НОЦ «Нанотехнологии» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза УрО РАН, ЦКП «Физика и технология микро- и наноструктур» Института физики микроструктур РАН, ЦКП ФМИ Института физической химии и электрохимии РАН, ЦКП Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов подтверждена широким набором экспериментальных данных и современными методами исследования, соответствующими поставленным целям и задачам. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в работе, надежно подтверждены в рамках исследуемых явлений или процессов всего набора веществ, для которых данные явления являются типичными. Противоречия сформулированных положений с современными концепциями физической, неорганической, коллоидной химии и смежных с ними направлений отсутствуют.

Подготовка, статистический анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа. В работе применяли паспортизованные химические вещества, материалы и оборудование с лицензионным программным обеспечением. Подтверждением достоверности могут служить многократная научная экспертиза результатов в ходе рецензирования статей, экспертизы проектов на гранты и научных отчетов, представления результатов на конференциях и конкурсах различного уровня.

Основные результаты исследований докладывались автором на следующих конференциях, семинарах и симпозиумах: Всероссийская молодежная конференция "Достижения молодых ученых: химические науки" (Уфа, 2017); XI всероссийская школа – конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Иваново, 2017); IX Международная конференция "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, 2022); VII Всероссийская научная конференция "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализа-торов и адсорбентов" (Суздаль, 2023); I Всероссийская научно-практическая конференция «Современные материалы и методы решения

экологических проблем постиндустриальной агломерации» (Челябинск, 2023).

Вклад автора

Основу диссертации составляют результаты экспериментальных исследований и теоретических обобщений, выполненных под руководством и/или при непосредственном участии автора в период с 2015 по 2024 гг. Выбор направлений, постановка и обоснование цели и задач исследования, разработка экспериментальных подходов, интерпретация, обсуждение, обобщение результатов и написание научных статей осуществлены непосредственно автором при участии аспирантов и студентов, у которых автор являлся научным руководителем. Часть результатов получена в ходе выполнения работ в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Университета Гента (Бельгия), Университета Овьедо (Испания), Института физики микроструктур РАН, Института физической химии и электрохимии РАН, и др.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 19 статей в рецензируемых отечественных (входящих в перечень ВАК) и зарубежных журналах, включённых в международные реферативные базы данных и системы цитирования, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора наук, 2 патента и 5 тезисов докладов на конференциях. В данных публикациях нашли отражение основные положения, выносимые на защиту. Результаты диссертации включены в отчеты о НИР по проектам, грантам и контрактам, указанным в разделе «Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы».

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 «Физическая химия»: п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»; п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; п. 8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 730 источников. Диссертация изложена на 334 страницах, содержит 95 рисунков и 38 таблиц.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Адсорбция биологических молекул на диоксиде титана

TiO₂ – это полупроводник с широкой запрещенной зоной, который может быть получен с высоким контролем микро- и наноструктуры, обладающий уникальными фотоэлектронными и фотохимическими свойствами [1]. Он используется для фотодинамической терапии [2], для создания супергидрофильных поверхностей [3], а также в новом поколении транзисторов и биосенсоров [4,5]. Функциональные биомолекулярные покрытия TiO₂ на основе белков и пептидов, которые прочно и специфически адсорбируются на оксиде, дали толчок развитию нанобиотехнологии.

Производство стабильных, функциональных молекулярных пленок с высокой поверхностной плотностью необходимо для всех типов биотехнологий, начиная от биосенсоров и заканчивая тканевой инженерией и разработкой имплантатов. [6–11]. Сочетание пептидов и белков с неорганическим материалом на субмикронном уровне обеспечивает новые субстраты, которые могут быть адаптированы для систем доставки лекарств и клинической диагностики [8,12,13].

Взаимодействие поверхностей диоксида титана и биомолекул представляет большой интерес с точки зрения биоминерализации, в которой формируются композитные материалы, обладающие механическими свойствами, превосходящие таковые у небιοгенной неорганики [14]. Давно установлено, что отдельные аминокислоты могут контролировать морфологию формируемой поверхности нанокристаллов диоксида титана [15,16]. Небольшие пептиды, содержащие от 10 до 20 аминокислот, способны контролировать зародышеобразование [17] и структурообразование минералов, обеспечивая структурную регулярность при формировании твердых тканей [18].

Для полного описания взаимодействий используются методы как качественного, так и количественного характера [19]. Однако следует

помнить, что это работает только для более простых систем, поскольку сложные пептиды и белки могут демонстрировать набор механизмов адсорбции, среди которых сложно дифференцировать основные и второстепенные. Кроме того, сложные пептиды и белки часто денатурируют при контакте с неорганическими поверхностями, что усложняет гипотезу о взаимодействующей молекулярной конформации или месте связывания. Как результат, несмотря на огромное количество сообщений о бинарных поверхностях между неорганическими веществами и пептидами или белками, мало что известно о механизмах взаимодействия пептидов и белков на молекулярном уровне из-за их высокой структурной сложности. Одним из возможных решений этой проблемы является сведение сложной полипептидной структуры к молекулярным фрагментам с последующим тщательным изучением их взаимодействия с интересующим нас неорганическим веществом. Именно поэтому большинство исследований посвящено наиболее адгезивным участкам связывания белков – коротким пептидам. Некоторые из них были определены и охарактеризованы в деталях. Простота структуры позволяет лучше моделировать и описывать взаимодействие, не говоря уже о цене пептида по сравнению с исходными белками [20–28].

Наиболее часто используемый и изучаемый неорганический материал – диоксид титана – послужил основой для многочисленных примеров органо-неорганических систем. Краткое исследование адсорбции пептидов на TiO_2 было проведено в ряде публикаций, посвященных биоминерализации [29,30] функционализации TiO_2 [31–33] и пептидам, распознающим TiO_2 [23,25]. Однако большинство исследований были выполнены *in silico*, что позволило получить в основном качественное (геометрическое) описание адсорбции пептидов.

1.1.1 Взаимодействие аминокислот с TiO_2

Первые термодинамические данные по адсорбции аминокислот на оксиде титана в биосовместимых условиях были получены С. Оказаки для L-лизина [34]. Используя модель Ленгмюра, была рассчитана свободная энергия Гиббса для адсорбции в деионизированной воде (2,3 кДж/моль). Три десятилетия спустя аналогичные данные были получены для гистидина при различных температурах (293,15 ÷ 320,15 К) [35].

Между тем, для изучения сродства аминокислот к TiO_2 чаще всего используются спектроскопические методы. Несмотря на их описательный характер, они оказались полезными для получения значимой информации об адсорбции аминокислот. Например, ИК-спектроскопическое исследование *in situ* показало, что адсорбционные свойства аминокислоты не зависят от кристалличности TiO_2 или типа стереоизомера лизина [36]. Позже та же группа обнаружила, что адсорбция Glu на TiO_2 представлена по меньшей мере двумя конформациями структуры, в то время как Asp образует один тип конформации [37]. Детальное ИК-спектроскопическое исследование Asp и Glu на TiO_2 показало, что обе карбоксильные группы молекул координированы с поверхностью, причем одна из них монодентантно связана с поверхностным ионом Ti, в то время как другая стабилизирована водородной связью. Было показано, что аминокислоты с амидной (глутаминовой) или ароматической (фенилаланиновой) боковыми цепями довольно слабо взаимодействуют с TiO_2 [38].

ИК-спектроскопическое исследование адсорбции гистидина на нанокристаллическом анатазе показало, что адсорбция является сложным процессом, и представляет собой различные варианты геометрии координирования гетероароматической аминокислоты на поверхности наночастиц [34].

Рентгеновский фотоэлектронный спектроскопический анализ адсорбции цистеина и гомоцистеина на аморфной пленке TiO_2 показал, что аминокислоты адсорбируются на поверхности TiO_2 за счет того, что их

карбоксильные группы замещают основной гидроксил на участке Ti в кислой среде [39]. Подобный тип связывания цистеина с диоксидом титана был впоследствии подтвержден в других исследованиях [40]. Рентгенофазовый анализ адсорбции аспарагиновой кислоты на TiO₂ выявил связывание аминокислот через аминогруппы [41].

Важным подходом к описанию адсорбции аминокислот являются расчетные методы. Теоретические исследования, касающиеся взаимодействия твердого тела и жидкости, получили огромное развитие в последние годы. В частности, расчеты молекулярной динамики, основанные на теории функционала плотности (DFT-MD), теперь позволяют описывать как оксидную поверхность, так и жидкую фазу [20].

Первоначальное рассмотрение адсорбции аминокислот методами теории функционала плотности показало, что Asp, Lys и Arg взаимодействуют с поверхностью главным образом через группы боковой цепи [42]. Анализ методом DFT адсорбции аргинина на поверхности анатаза (101) показал, что предпочтительное карбоксилатное связывание происходит в бидентатной конфигурации [43]. Исследование адсорбции [17] аминокислот методом DFT на анатазе (101) показало, что адсорбцию аминокислот определяют три типа взаимодействия: (i) дативные связи между атомами O и N (основной и боковых цепей) и поверхностными атомами Ti, (ii) водородные связи между аминокислотами и поверхностью и (iii) дисперсионное взаимодействие [44].

Компьютерное моделирование адсорбции аналогов боковых цепей аминокислот на водном растворе рутила (110), выполненное Брандтом и Любарцевым [45], подчеркивает, что поверхностные воды с плотной связью играют ключевую роль для пептидных и белковых структур при связывании с неорганическими поверхностями в биологических средах. Аналогичные исследования показали, что аналог боковой цепи серина (метанол) имеет водородную связь с поверхностью [46,47].

Адсорбция глицина, метионина, серина и цистеина на рутиле (100) и (110), рассчитанная методами молекулярной динамики, показывает поверхностное

связывание как карбоксильных, так и аммонийных групп. Кроме того, авторы впервые указали на эквивалентность взаимодействий сорбат-сорбент и сорбат-сорбат [48]. В ходе МД-исследования двадцати стандартных аминокислот, взаимодействующих с наночастицами TiO_2 , было установлено, что заряженные аминокислоты – Arg, Lys, Glu и Asp – адсорбируются значительно сильнее, чем незаряженные аминокислоты, что хорошо согласуется с недавними экспериментальными открытиями [36,38] и с моделированием аналогов боковых цепей аминокислот [46,47]. В группе заряженных аминокислот основные остатки (Arg и Lys) при адсорбции на наночастицы TiO_2 связываются сильнее, чем кислотные (Glu и Asp), из-за преобладающего количества отрицательно заряженных атомов кислорода на поверхности TiO_2 [49].

Резюмируя, можно констатировать, что в большинстве статей дается качественное описание взаимодействия аминокислот с поверхностью диоксида титана. Это связано с преобладанием спектроскопических и компьютерных методов в исследованиях адсорбции. Только в двух работах приводятся экспериментально замеренные данные термодинамики адсорбции, хотя они были получены для различных сорбатов на поверхностях с различной степенью кристалличности, что делает невозможным сравнительный анализ [34,35]. Несмотря на широкое использование системы «биомолекула – TiO_2 », особенности их взаимодействия остаются далеко не полностью изученными. Без такого понимания будет сложно спроектировать, спрогнозировать и/или оптимизировать адсорбцию пептидов и сопутствующие свойства получаемых биоактивных поверхностей.

1.1.2 Взаимодействие пептидов с TiO_2

Моделирование в области молекулярной динамики (МД) является основным методом теоретического изучения взаимодействий пептидов – TiO_2 . Недавние классические молекулярно-динамические расчеты коллагена на рутиле показывают, что белки прикрепляются к поверхности через небольшое количество точек соприкосновения [16,50]. Что касается пептидов, то, скорее всего, именно группы боковых цепей аминокислот контролируют общий механизм адсорбции, потому что концевые карбоксильные и аминогруппы составляют небольшую часть всей молекулы [16].

Моделирование карбоновых [50] и амидных [51] концевых дипептидов АЕ и АК на рутиле TiO_2 (110) однозначно указывает на карбоксильный фрагмент как на основную точку адсорбции. Эти исследования впервые указывают на то, что высокая активность воды предотвращает взаимодействие пептида с поверхностью из-за большого – от 13 до 15 – количества молекул воды, связанных водородными связями, вокруг пептида [50]. Эти примеры дипептидов также указывают на другой фактор, подавляющий адсорбцию, – межпептидные взаимодействия.

Основной пептид клеточной адгезии – RGD – был исследован в ходе компьютерного моделирования адгезии к TiO_2 при исследовании титановых сплавов, используемых в качестве медицинских имплантатов. В более раннем исследовании был сделан вывод о том, что карбоксильные соединения с одной или двумя цепями могут служить основными связующими для поверхности в зависимости от неровности поверхности [33]. Последующее компьютерное исследование взаимодействия RGD-пептида с рутилом TiO_2 (110), выполненное методом DFT, подтвердило этот вывод [52]. Последние исследования связывания RGD-пептида с поверхностью кристалла рутила в вакууме с использованием фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии показали присоединение пептида через депротонированные карбоксилатные группы к атомам Ti [53]. Исследование адсорбции RGD-пептида при посредничестве катиона (Na^+ или Ca^{2+}) на отрицательно

заряженном рутиле (110) с использованием классического MD моделирование показало активное участие карбоксильных групп в координации с поверхностью, при этом Ca^{2+} является более эффективным медиатором, чем Na^+ [54]. Это согласуется с более ранним открытием об усилении адсорбции полиглутаминовой кислоты на Al_2O_3 в присутствии ионов Ca^{2+} [55].

С другой стороны, согласно Song с соавторами, преобладание кислорода на поверхности оксида приводит к тому, что RGD-пептид координируется преимущественно через аминокислотные группы, в то время как возможное воздействие титана может координировать CO_2 -группу [32]. Стоит упомянуть статью о RGD-адсорбции на TiO_2 , в которой описана координация пептидов только с помощью азота аргинина [31].

МД-визуализация фосфорилированных участков связывания пептидов, обладающих биоминерализующей способностью, показала, что они связываются с атомами Ti в TiO_2 через отрицательно заряженные фосфатные остатки. В то время как в SiO_2 тот же самый пептид связывается с поверхностью через ионизированные Na^+ поверхностные гидроксильные группы [56].

Сравнительное изучение геометрии и электронной структуры аргинин-дипептида и богатого аргинином проникающего в клетки пептида TAT с помощью теории функционала плотности (DFT) на поверхности TiO_2 показало, что адсорбция происходит через карбоксильные группы [43]. МД-моделирование RAD16II, самособирающегося в виде β -листового бислоя, позволило получить представление о конформационной динамике вблизи поверхности рутила (110). После адгезии к поверхности RAD16II остается на месте, а С-концевая группа закрепляется на поверхности [57].

Исследование более сложного Ti-связывающего пептида (AMRKLPDAPGMHC) и анатаза было проанализировано с помощью МД-моделирования. Было обнаружено, что пептид координирует свои действия через заряженные группы боковых цепей, опосредованные двумя слоями структурированной воды, с сохранением вторичной структуры [30].

Адсорбция фрагментов коллагена на частично гидроксированном слое рутила (рН = 7,4), смоделированная методом молекулярной динамики, показала, что карбоксильные группы глутаминовой и аспарагиновой кислот образуют водородные связи с поверхностными протонами, в то время как боковые цепи лизина связываются с поверхностными гидроксильными группами [58].

Адсорбция пептидов с высокой и низкой массой на поверхностях металлов и оксидов металлов была изучена с помощью АСМ, ИК, РФЭС и МД-моделирования. Было обнаружено, что пептиды связываются с поверхностями оксидов, вероятно, через их карбоксилатные группы. Конформацию адсорбированного пептида можно регулировать с помощью рН или добавок в растворитель [59]. Высокая гибкость пептидной основы была также отмечена в совместном исследовании адсорбции циклического пептида LSTB1 на кремнеземе и диоксиде титана. Структурная гибкость, вероятно, объясняла более сильное сродство LSTB1 к обоим оксидам металлов и его неспособность различать эти два оксида металлов [60]. Инфракрасное исследование адсорбции олигопептидов лизина на TiO_2 *in situ* показало, что, хотя основной функцией связывания являются аминогруппы, возможно закрепление с помощью карбоксилата из-за повышенной гибкости каркаса при удлинении пептида [61].

Адсорбция набора разнородных пептидов на наночастицах кремнезема, как показало исследование MD, осуществляется аммонийными группами в N-концевых остатках и остатках Lys и далее контролируется остатками Arg посредством образования ионных пар с силоксидными группами и остатками Ser, His и Asp посредством водородных связей и полярных взаимодействий. Важность водородных связей и полярных взаимодействий была подтверждена адсорбцией некатионных пептидов, содержащих остатки Ser, His и Asp [62].

В ходе всестороннего исследования адсорбции гомопептидов на магнитных наночастицах исследователи обнаружили, что как отрицательно- так и положительно-заряженные пептиды сорбируются на оксидной фазе.

Напротив, незаряженные пептиды обладают относительно низкой способностью к связыванию, которая не зависит от буфера и pH. Это означает, что электростатические взаимодействия играют ключевую роль в адсорбции [63]. Адсорбция другого гомопептида - полиглутамата также была изучена при адсорбции на магнетите в различных средах [64]. Это спектроскопическое исследование показало, что карбоксилатная функция служит основным связующим фрагментом, которая координирует поверхность магнетита, предпочтительно при более низком pH.

Интересно, что не сообщалось об исследованиях адсорбции пептидов на сферических наночастицах TiO_2 . Сферическая поверхность – это идеальная дефектная поверхность, представляющая собой крупные неровности и структурные дефекты, недостижимые на идеальных поверхностях. Использование наночастиц также целесообразно из-за присущей им более высокой удельной поверхности для лучшего накопления аналитического сигнала при минимальном количестве оксида [65].

Несмотря на сложные и противоречивые выводы об адсорбции пептидов, заряженные группы боковой цепи называются главными связывающими фрагментами пептидов с оксидами переходных металлов. При изучении взаимодействия пептида с поверхностью TiO_2 также следует учитывать ее дефектность, длину пептида, межпептидные связи и растворитель (воду). Мы предложили провести исследование с использованием ряда пептидов одинаковой длины на сферических наночастицах в однородных условиях с учетом всех этих соображений.

Наше недавнее исследование адсорбции аминокислот на наночастицах анатаза показало, что аминофункция является основным связующим звеном с протонами аммония, опосредующим аминокислотный азот и оксидный поверхностный кислород [66]. Чтобы проверить нашу гипотезу о комплексообразовании пептида с TiO_2 посредством водородных связей, мы предложили сравнить термодинамику адсорбции пептидов на TiO_2 в легкой и тяжелой воде. Более ранние [67–69] и недавние [70,71] исследования водородных связей

показывают, что замещение протия дейтерием делает водородную связь прочнее. Исходя из этих предположений, можно было бы ожидать увеличения энергии адсорбции. Напротив, если карбоновый фрагмент является основным связующим для поверхности, то с учетом преимущественно цвиттерионной формы аминокислотных и пептидных фрагментов замена протона на дейтерий не должно повлиять на адсорбцию.

1.2 Функциональная модификация поверхности оксида титана.

Гидроксилирование

Свойства поверхности наноструктурированных материалов имеют важное значение для достижения определенной функциональности, именно поэтому существует множество методов модификации поверхности, применяемых во время или после синтеза функциональных материалов. В зависимости от получаемого состава поверхности, это могут быть гетерофазные модификации оксидного материала, или модификации чистого диоксида титана.

1.2.1 Основные методы модификации поверхности оксида титана

Нанокристаллический диоксид титана является наиболее изученным полупроводниковым материалом из-за его низкой стоимости, минимальной токсичности, фото- и термостойкости. Он нашел применение в солнечных батареях, каталитических материалах, сорбентах, красителях и сенсорах. Эффективность TiO_2 определяется набором параметров, таких как размер частиц, кристалличность, пористость и удельная поверхность, большинство из которых можно контролировать с высокой точностью. Кроме того, по мере уменьшения размера частиц до уровня нанодисперсного материала возрастает значимость свойств поверхности и, в частности, поверхностных функциональных групп. Модификация поверхности наночастиц в этом отношении служит инструментом повышения функциональности. Для изменения функциональности нанокристаллических материалов было разработано множество методов модификации поверхности [72]. К ним

относятся допирование [73,74], формирование композитов [75–78], формирование системы ядро-оболочка [79], осаждение атомарных слоев [80,81] и присоединение органических молекул [82,83]. Большинство из этих методов формируют гетерофазу с содержанием, сильно отличающимся от основного TiO_2 .

С другой стороны, модификация поверхности чистого оксида титана остается основным направлением разработки новых функциональных материалов, которые продолжают демонстрировать исключительную эффективность. Поверхность диоксида титана модифицируется в соответствии с хорошо разработанными стратегиями: контроль соотношения открытых граней, введение анионных дефектов, восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} и (де)гидроксилирование поверхности. Таким образом, воздействие анатаза (001) на поверхность можно эффективно контролировать с помощью анионов [84–86]. Анионные вакансии кристаллической решетки TiO_2 могут быть созданы тремя способами: с помощью термического отжига при температуре около 600 К, [87–89] ионной бомбардировкой, [90] и электронной бомбардировкой [91]. Известно множество способов образования Ti^{3+} из TiO_2 , таких как расчеты в вакууме, инертных или восстановительных условиях, восстановление растворами, обработанными NaBH_4 , и окисление низковалентного титана [92]. Поверхностные гидроксильные группы TiO_2 контролируются преимущественно термической обработкой [87,89,93], однако в недавней публикации Ву и соавт. [94] утверждается, что щелочно-пероксидный раствор может значительно увеличить количество поверхностных гидроксильных групп.

1.2.2 Гидроксилирование оксида титана

Наноразмерный диоксид титана стал одним из самых привлекательных материалов в сфере альтернативной энергетики и фотокатализа [95,96]. Считается, что плотность поверхностных гидроксильных групп TiO_2 играет важную роль в фотокаталитических процессах [97–99]. Было предложено, чтобы поверхностные гидроксильные группы действовали как места захвата как электронов, так и дырок, мигрирующих на поверхность [100–102]. Несколько исследований показали, что дополнительные гидроксильные группы на поверхности TiO_2 могут улучшить адсорбционную способность, и каталитическую эффективность [103–105].

Поверхность TiO_2 может немедленно вступать в реакцию с молекулами воды как в водных растворах, так и во влажном воздухе, при этом образуются гидроксильные группы. Когда поверхность TiO_2 полностью гидроксильна, формируются образуют равные количества двух типов гидроксильных групп. Концевой OH , связанный с поверхностным пентакоординированным Ti^{4+} и мостиковый OH , связанный с тетракоординированным Ti^4 [98]. Мостиковые OH -группы должны быть сильно поляризованы катионами и, следовательно, быть кислыми (pK_a 2,9), в то время как концевые OH -группы преимущественно основные (pK_a 12,7) [106–108]. Недавно появилось сообщение о том, что вода адсорбированная на поверхности связующих гидроксидов может существенно изменять свойства поверхности TiO_2 [109–111]. Такая обработка с помощью воды может изменить режим адсорбции и повысить эффективность фотокаталитического разложения. Также было обнаружено, что УФ-облучение дисперсии наноразмерных частиц TiO_2 в воде увеличивает образование мостиковых гидроксидов на поверхности [112]. Тем не менее, увеличение содержания кислотных групп снижало изоэлектрическую точку и уменьшало положительные заряды TiO_2 , что приводило к агрегации частиц. Агрегация наночастиц TiO_2 в водном растворе вызывает большие проблемы и может не только снижать фотокаталитические свойства, но и препятствовать их

применению в биомедицинской области, такой как биологическая маркировка и доставка лекарственных препаратов [113–115]. Учитывая, что концевая гидроксильная группа является основной и гидрофильной, увеличение количества концевых гидроксильных групп на поверхности TiO_2 может увеличить изоэлектрическую точку, вызвать увеличение количества положительных зарядов на поверхности и замедлить агрегацию частиц. Таким образом, контроль поверхностных гидроксильных групп наночастиц TiO_2 является важной практической задачей.

В нашей работе мы исследовали новый подход к изменению поверхности из чистого диоксида титана путем контролируемой хемосорбции стабильного водорастворимого комплекса титана на нанокристаллическом анатазе. После прокаливания на воздухе для удаления органических остатков хемосорбированные комплексы преобразуются в оксидную фазу. Такой подход позволяет сохранить кристалличность и удельную поверхность с одновременным удалением поверхностных гидроксильных групп.

1.3 Влияние подложки оксида переходного металла на депонированный оксид меди(II) в реакции Ульмана

Разработка гетерогенных катализаторов для реакций кросс-сочетания является быстро развивающейся областью исследований в современной органической химии. Нанесение металлов и их производных на различные носители с развитой поверхностью является привлекательным способом для одновременного повышения эффективности катализа и возможности извлечения катализатора. Такие катализаторы показали высокую термическую стабильность и химическую стойкость, а простота их приготовления привела к широкому применению [116–124].

Медь является необходимым элементом в катализе органических реакций. Соли меди (I) катализируют реакции Зандмейера [125], Ульмана [126], и клик-реакции [127]. Все эти реакции активно используются в препаративной органической химии. В отличие от металлов платиновой группы и золота,

медь доступна и недорога. Использование меди в гетерогенном катализе активно развивается. Распространенной формой меди, используемой в гетерогенном катализе, является ее оксид (II). К реакциям, катализируемым CuO , относятся реакции кросс-сочетания: Соногаширы [128,129] и Ульмана [130], причем последняя наиболее активно разрабатывается в последние годы. Нанодисперсный оксид меди II успешно использовался в чистом виде [131–136] и в виде композита на высокопористом носителе [137–144].

1.3.1 Гетерогенная реакция Ульмана

Потенциальное использование гетерогенных реакций кросс-сочетания типа Ульмана в фармацевтической промышленности, а также растущий интерес к повторному использованию (рециклингу) катализаторов на основе тяжелых металлов в последнее время привели к тому, что многие реакции стали проводиться в гетерогенном исполнении [145,146]. Более того, усовершенствованные технологии в химии материалов обеспечили доступность наноструктур и нанопористых твердых веществ с очень большой площадью поверхности, приведшим к существенному увеличению выхода по сравнению с гомогенными катализаторами. Опубликовано значительное количество статей посвященных реакции Ульмана проводимой на кремниевой [147–151], полимерной [152,153] и других гетерогенных подложках [154–156].

Эффективность гетерогенного катализатора сильно зависит от размеров частиц депонированных частиц меди, что может быть связано с различной площадью поверхности, которая уменьшается с увеличением размера частиц. Однако, также следует учитывать образование агрегатов, которое может происходить во время реакции или даже до нее. Несмотря на то, что многие авторы сообщали, что размер и форма частиц для наночастиц CuO или CuI остаются прежними даже после нескольких циклов повторного использования [131,157–159], была зафиксирована агрегация частиц в процессе реакции [160,161]. Поэтому часто повторное использование наночастиц Cu , как правило, приводит к очень небольшой потере каталитической активности

реакции [130,131,157,162,163].

Исследования выщелачивания меди из гетерогенных катализаторов были проведены несколькими авторами. Ими установлено, что после горячего фильтрования/центрифугирования наночастиц CuO/CuI из горячего реакционного раствора анализ ИСП-ОЭС не обнаружил никаких следов меди в маточном растворе [159], кроме того использование маточного раствора в качестве катализатора не привело к дальнейшей реакции кросс-сочетания [157,158]. Эти эксперименты показывают, что выщелачивание реакционных форм Cu в раствор маловероятно, тем самым отвергая теорию Пейна о выщелачивании частиц Cu в раствор [164].

Важным преимуществом использования наночастиц металлической меди является возможность использования небольшого количества катализатора, около 1 – 2 мол.% [130,158,165,166], тогда как стандартное количество, используемое в других условиях, составляет около 5 – 10 мол.%. Однако для получения хороших выходов из нескольких субстратов часто требуется использование высококипящего растворителя и высокой температуры [130,131,158,159,165]. Недавно Карвембу и его коллеги сообщили об использовании комнатной температуры для арилирования фенолов и тиофенолов с использованием КОН в качестве основания и 3 мол.% наночастиц CuO [167].

Область применения гетерогенной реакции Ульмана обширна, и может быть распространена на реакции связывания с азотными нуклеофилами [130,157–159,163], фенолами [131,157,161,162,165], тиолами [157,160,166], ксантогенатами [168], нуклеофилами селена и теллура [160,169,170]. Интересно, что в нескольких из этих статей также было обнаружено, что обычно нереакционноспособные арилхлориды приводят к продуктам сочетания с хорошими и отличными выходами [158,162,171]. Брага и Родригес также сообщили об интересной серии статей об использовании наночастиц Cu в ионных жидкостях [172–174].

1.3.2 Фотоактивность композитов CuO /TiO₂

В ходе обзора публикаций посвященных фотокатализаторам на основе наночастиц CuO, нанесенным на диоксид титана, мы обнаружили, что существует общая черта в зависимости их активности от удельного содержания CuO. С ростом содержания CuO фотоактивность быстро достигает своего пика, а затем постепенно снижается [175–182]. Хотя это явление было описано для катализаторов на основе TiO₂ в качестве подложки и является обычным для фотокаталитических реакций, нет ясного понимания фундаментальной причины такой зависимости. Согласно Ву, возникновение оптимального содержания CuO указывает на наличие межфазных активных центров на и/или вблизи периферии частиц CuO. Общая длина сепаратрисы двух фаз увеличивается с увеличением количества и размера частиц CuO, пока реакционные домены не начинают перекрываться [182]. Уилкинсон и соавторы объяснили это наблюдение комплексом причин, таких как неравномерное распределение CuO с большим размером частиц в катализаторе TiO₂, уменьшенная площадь поверхности TiO₂ для фотокатализа и повышенная вероятность того, что избыточное содержание CuO будут служить центрами рекомбинации [179]. Синь и др. утверждали, что более высокое содержание CuO вредно для активности из-за агломерации частиц CuO [178]. Аналогичный вывод сделала группа Уотерхауса [175] и др. связали потерю фотоактивности CuO с увеличением непрозрачности и рассеяния света [176].

В обзоре посвященному композитным фотокатализаторам [183] представлено следующее объяснение вышеописанной зависимости. Снижение фотоактивности после оптимума концентрации с вызвано следующими факторами: (i) высокое количество загрузки сокатализатора, приводит к покрытию поверхностных активных участков полупроводника и затруднению его контакта с молекулами реагента; (ii) чрезмерное количество загрузки сокатализатора на поверхности полупроводника снижает светопоглощение

(iii) большой размер частиц ухудшает каталитические свойства сокатализаторов или приводит к снижению доли поверхностных реакционных центров; и (iv) сокатализаторы при высоком количестве загрузки могут действовать как центры рекомбинации зарядов, что приводит к снижению фотокаталитической активности. Это явление широко наблюдается в системах сокатализатор/полупроводниковый фотокатализатор.

Другим важным фактором, влияющим на каталитическую активность сокатализаторов, является их размер. Обычно при одинаковом удельном содержании сокатализаторы с меньшим размером имеют большую площадь поверхности и больше активных центров, что приводит к более высокой каталитической активности. Кроме того, носители заряда с меньшей вероятностью рекомбинируют в объеме мелких частиц сокатализатора, чем в крупных. В некоторых случаях более мелкие частицы сокатализаторов могут демонстрировать более низкие барьеры для межфазного переноса заряда от полупроводников к сокатализаторам (например, эффект электронного туннелирования). Многочисленные исследования показывают, что небольшой размер и высокая дисперсность загруженных сокатализаторов приводят к значительному повышению фотокаталитической эффективности. [176,184,193–202,185,203–207,186–192] Кроме того, искусственные молекулярные сокатализаторы с очень малыми размерами, такие как ионные кластеры типа $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$, состоят только из поверхностных атомов/краевых центров и обладают оптимизированным количеством активных центров, что может существенно повысить фотокаталитическую активность полупроводников [187].

Фотоиндуцируемые реакции представляют собой сложный процесс, который включает в себя поглощение света, фоторазделение зарядов, миграцию зарядов к поверхности и собственно поверхностный редокс-процесс. В некоторых случаях, особенно неселективных реакциях фоторазложения органики, поверхностный редокс-процесс запускает более сложный, многоступенчатый процесс. Для упрощения понимания влияния

межфазных взаимодействий между оксидами в вышеуказанных композитах, нами решено провести исследования их каталитической активности в процессе, который не включает стадию фотоактивации – в реакции Ульмана.

Интересно, что в статьях о гетерогенных реакциях кросс-сочетания с использованием CuO отсутствуют исследования удельной атомной эффективности меди, а значения числа оборотов катализатора приводятся только для оптимизированных условий [137–143]. В нашей работе мы сопоставили реакционную активность композитов CuO /TiO₂ в реакции Ульмана, рассчитанную в числах оборота катализатора и удельное содержание меди в широком диапазоне концентраций, для выявления оптимального содержания депонированного оксида меди на подложке TiO₂.

1.4 Модификация поверхности для фотокатализа

Растущие темпы промышленного производства и потребления энергии вывели проблему загрязнения окружающей среды на первое место среди важнейших глобальных проблем. Химическая промышленность, как один из основных источников загрязнения, находится в поиске более эффективных и экологически чистых процессов, чтобы сделать дальнейшее развитие устойчивым и экологически чистым. Фотоактивируемые химические процессы кажутся разумным ответом на растущий спрос на экологически безопасные химические технологии. Фотокатализ использует неограниченную солнечную энергию и ее эффективные заменители в виде ксеноновых ламп или светодиодов. Поглощение фотонов активирует гетерогенный фотокатализатор путем разделения зарядов, которые действуют как реакционноспособные частицы [208,209]. Преимущества фотокатализа перед классическим синтезом заключаются в том, что процесс обычно не требует применения реагентов и протекает в мягких условиях: при комнатной температуре и атмосферном давлении. Разработка фотокатализаторов является ключом к разработке новых экологически чистых технологий синтеза промышленно важных реагентов. Идеальные фотокатализаторы должны быть

эффективными, надежными, нетоксичными, пригодными для вторичной переработки и легко извлекаемыми из реакционной смеси. Немногие материалы удовлетворяют указанным требованиям, поэтому поиск оптимальных катализаторов продолжается.

Решение задач фотокатализа с помощью материалов на основе TiO_2 как правило в основном направлено на уменьшение ширины запрещенной зоны для улучшения его фотоактивности при облучении фотонами видимого спектра. Ниже представлены основные методологические подходы к решению задачи повышения фотокаталитической активности гетерогенных катализаторов на основе оксида титана.

1.4.1 Осаждение благородных металлов

Нанесение благородного металла на полупроводниковый материал является важным приемом для максимизации эффективности фотокаталитических реакций [210]. Обычно считается, что благородный металл действует как поглотитель фотоиндуцированных носителей заряда и способствует процессам межфазного переноса заряда. Особенно эффективны для усиления фотокатализа TiO_2 благородные и полудрагоценные металлы, включая Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu и Ag. Этот тип модификации снижает вероятность электронно-дырочной рекомбинации [211]. Каракитсу и др. [212] показали, что в ближней ультрафиолетовой области (250 – 400 нм) анатаз, допированный Pt, демонстрирует скорость образования H_2 , которая примерно в семь раз выше, чем у аналогичного композита на основе рутила.

1.4.2 Допирование ионами

Допирование изменяет химическую природу и электронную структуру оксида. Характеристики TiO_2 улучшаются за счет сужения запрещенной зоны, что приводит к повышению фотоактивности в видимой области спектра [213]. Усиление или снижение фотокаталитической активности объясняется изменением объемной электронной структуры полупроводника, что, в свою

очередь, влияет на его способность к фоторазделению зарядов [214,215].

1.4.2.1 Допирование TiO_2 катионами

Поскольку ионы металлов встраиваются в решетку TiO_2 , в электронной структуре TiO_2 формируются уровни энергии примесей. Уровень энергии катионов должен быть ниже границы зоны проводимости, в противном случае ионы металлов, скорее всего, ведут себя как центры рекомбинации, затрудняя перенос электронов на поверхность фотокатализатора [216].

Каракитсос и др. [212] исследовали влияние допинга TiO_2 катионами на его эффективность в фотокатализе расщепления воды. Они пришли к выводу, что допинг катионами с большей валентностью, таких как W^{6+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , увеличивает скорость расщепления воды, в то время как допинг с катионами меньшей валентностью, таких как In^{3+} , Zn^{2+} , Li^+ будет привести к снижению фотокаталитической активности. Допинг TiO_2 катионами с более высокой валентностью приводит к смещению уровня энергии Ферми в сторону отрицательных значений по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода из-за увеличения концентрации электронов в зоне проводимости. С другой стороны, допинг катионами с более низкой валентностью приводит к увеличению концентрации дырок в валентной зоне. Кроме того, уровень энергии Ферми смещается к более низким значениям, а потенциал плоской зоны TiO_2 смещается к положительным значениям по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода [212].

Чой и др. подтвердили, что присутствие ионов металлов в кристаллической матрице TiO_2 существенно влияет на фотоактивность, скорость рекомбинации носителей заряда и скорость межфазного переноса электронов. Они пришли к выводу, что допинг катионами Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} , и Rh^{3+} в количестве 0,1 – 0,5 Ат.% значительно повышает фотоактивность, а допинг катионами Co^{3+} и Al^{3+} снижает [214,217,218].

Рутил TiO_2 , допированный алюминием, также был в центре внимания недавних исследований [219–221]. Стехиометрическое допирование Al, наряду с вкладом кислородных вакансий, немного увеличивает ширину запрещенной зоны рутила TiO_2 и снижает фотокаталитическую активность фотокатализаторов на основе диоксида титана [219–221]. Н-допирование TiO_2 приводит к восстановлению ионов Ti^{4+} до ионов Ti^{3+} , которые ответственны за сопутствующее увеличение электронной проводимости TiO_2 . Кроме того, ведутся споры о том, являются ли кислородные вакансии или внедрение ионов титана доминирующими факторами увеличения активности допированном TiO_2 [222,223].

1.4.2.2 Допирование TiO_2 анионами

В отличие от ионов металлов (катионов), анионы с меньшей вероятностью образуют центры рекомбинации и, следовательно, более эффективны в повышении фотокаталитической активности. Допирование диоксида титана анионами, такими как N, C и S, приводит к красному сдвигу максимума поглощения. Асахи и соавт. [212] изучили фотокаталитические свойства $\text{TiO}_2 \cdot x\text{N}_x$, активного в видимом свете, с помощью расчетов на основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Они пришли к выводу, что допирование азотом улучшает оптическое поглощение, фотокаталитическую активность, такую как фотодеструкция метиленового синего и газообразного ацетальдегида, а также гидрофильность поверхности пленки.

Валентин и др. исследовали влияние замещающего N-допирования на фотоактивность анатаза и рутила TiO_2 с помощью DFT-расчетов. Они показали, что локализованные состояния $\text{N}2p$ электронов чуть выше максимума валентных $\text{O}2p$ -электронов, вызывая красное смещение и синее смещение в анатазе и рутиле соответственно [224].

Многие исследователи изучали дефектную структуру (кислородные вакансии, центры Ti^{3+} и т.д.) TiO_2 с помощью теоретического анализа. Асахи и др. исследовали эффекты замещающего допирования C, N, F, P и S в анатазе

TiO₂. Они рассчитали элементарные ячейки анатаза, допированные анионами, с помощью формализма FLAPW в рамках LDA [225]. Согласно расчетам, азот действует как лучшая допирующая добавка. Стоит отметить, что S оказывает такое же влияние на изменение ширины запрещенной зоны, как и N, но проблема в том, что допирование S имеет положительную энергию замещения, равную 4,1 эВ по сравнению с 1,6 эВ при замещении N в TiO₂ [216,224,226].

Валентин и др. изучали влияние допинга углеродом на чувствительность TiO₂ к видимому свету. Они использовали расчеты DFT в рамках GGA как для анатаза, так и для рутила. Они изучали содержание бедного и богатого кислородом углерода при низких и высоких концентрациях углерода. Они пришли к выводу, что замещение углеродом кислорода решетки анатаза и кислородные вакансии предпочтительны при низких концентрациях углерода. При более высоких концентрациях атомов углерода наблюдалась неожиданная стабилизация из-за эффектов множественного допирования [227].

1.4.3 TiO₂ с вакансиями кислорода

Модификация TiO₂, в которой кислород удаляется из узлов кристаллической решетки, оставляя вакансии, является важной и интересной с научной точки зрения. Общая формула для восстановленного TiO₂ – это TiO_{2-x}, значение x которого дает оценку плотности кислородных вакансий. При удалении более нескольких процентов кислорода образуются субоксидные соединения титана с формулой Ti_nO_{2n-1}, где 3 < n < 10. В последнее время они привлекли к себе значительное внимание благодаря своему потенциалу улучшения фотокаталитических свойств TiO₂. Для получения субоксидов титана было использовано гидрирование. Чен и др. [228] сообщили, что при гидрировании анатаза создаются электронные состояния средней ширины, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

1.4.4 Ионная имплантация

Считается, что так называемые «фотокатализаторы второго поколения», изготовленные методами ионной инженерии, являются наиболее эффективными для улучшения фотокаталитических свойств TiO_2 путем изменения его электронной структуры [229,230]. Бомбардировка TiO_2 ионами переходных металлов приводит к инъекции этих ионов в кристаллическую решетку и взаимодействию с TiO_2 . Ямашита и др. изучали фотокаталитические свойства TiO_2 , имплантированного с помощью ионного имплантера, состоящего из источника ионов металла, масс-анализатора, высоковольтного ускорителя ионов (150 кэВ) и высоковакуумного насоса [229]. Они обнаружили, что имплантация ионов приводит к красному смещению спектра поглощения, что приводит к более эффективному разложению NO на N_2 , O_2 и N_2O при 275 К в области видимого света [231]. Степень красного смещения зависела от имплантированного иона металла и его концентрации. V, Cr, Mn, Fe и Ni вызывали значительное смещение полосы поглощения TiO_2 в видимую область. Имплантированные оксиды титана Al, Mg или Ti не показали сдвига, что означает, что красный сдвиг зависит не только от процесса имплантации с высокой энергией, но и от взаимодействия имплантированных ионов с TiO_2 . Было обнаружено, что результирующее увеличение фотокаталитической чувствительности происходит в следующем порядке: ионы $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ [230].

Результаты, полученные в ходе фотокаталитических реакций, и различные спектроскопические измерения, проведенные с помощью фотокатализаторов, показывают, что имплантированные ионы металлов высокодисперсны в толще катализаторов и воздействуют на их электронную природу без каких-либо изменений химических свойств поверхностей [230]. Ямашита и соавт. [232] также изучили активность в видимом свете имплантированного TiO_2 из переходного металла, используя анализ XAFS и теоретические расчеты. Они пришли к выводу, что замена ионов Ti изолированными ионами металлов является определяющим фактором для использования солнечного света.

Ямашита и др. также были изучены свойства имплантированного ионами железа TiO_2 и установлено, что исследуемый катализатор второго типа поглощает видимый свет в диапазоне 400 – 600 нм с эффективной фотокаталитической активностью для очистки воды. Допированный N кристаллический анатаз в форме нанотрубки является еще одним перспективным фотокатализатором с сильно улучшенной реакцией на фототок как в ультрафиолетовом, так и в видимом свете [233].

1.4.5 Микроструктурный дизайн иерархических наноструктур на примере TiO_2

Открытие углеродных нанотрубок вызвало неподдельный интерес исследователей к 1D наноструктурам, таким как нанотрубки, наностержни, нанопроволоки, нановолокна, наностолбики и наноленты. В течение последних десятилетий иерархические наноматериалы TiO_2 вызывали большой интерес и широко исследовались из-за их особых свойств, которые привели к прорыву во многих областях науки и техники. Наноструктуры TiO_2 в различных морфологиях, таких как 0D (квантовые точки), 1D (нанопроволока, нанотрубки и т. д.), 2D (нанолисты, нанохлопья и т. д.) и 3D (наночастицы, наноцветы и т. д.), были успешно получены с использованием различных синтетических методов. Термин одномерная (1D) наноструктура подразумевает нанокристаллы, в которых удлинение выше порогового значения (около 10 нм) ограничено только одним направлением. По мере уменьшения диаметра наностержня, нанопроволоки или нанотрубки свойства кристаллических твердых тел или даже двумерных структур также значительно изменяются [234].

Изготовление 1D и 2D морфологий обычно осуществлялось с помощью структурообразующих агентов, таких как водные фторидные ионы, которые помогают прочно связывать некоторые грани с растущими наночастицами TiO_2 , тем самым подавляя рост кристаллов вдоль определенных других направлений. В настоящее время исследователи изучают различные способы синтеза иерархических наноструктур TiO_2 с 2D и 3D морфологиями. Некоторые из стратегий, используемых для синтеза структур TiO_2 , включают в себя процессы с использованием темплатов [235,236], золь-гель метод [237–239], прямое окисление [240–242], химическое осаждение из паровой фазы [243], электроосаждение [244], микроволновый метод [245], сонохимический метод [246], гидротермальный метод [247–249] и т. д.

Квантовые точки (КТ) с их высокой активностью и большой площадью поверхности привлекли большое внимание в различных областях применения.

КТ обладают другими химическими и физическими свойствами по сравнению с объемными материалами. Поверхностные свойства КТ оказывают положительное влияние на различные приложения, такие как топливные элементы, солнечные элементы, антибактериальная активность и в качестве фотокатализатора [250–252]. Различные сложные методы, такие как сверхвысокий вакуум (СВВ), химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ) и т. д., были использованы для синтеза КТ TiO_2 .

Нановолокна TiO_2 (TNF) широко используются в различных приложениях, и обширные исследования в этой области привели к разработке нескольких стратегий изготовления нановолокон TiO_2 с контролируемой морфологией [253,254]. Электропрядение было одним из широко используемых методов изготовления нановолокон [255,256]. Эта технология помогла в изготовлении эффективных и однородных волокон с большой площадью поверхности [257,258]. Свойствами нановолокон можно управлять, чтобы обеспечить большую гибкость в функциональности поверхности конечного продукта. Во многих исследованиях в качестве прекурсоров для приготовления TiO_2 используются галогениды и алкоксиды титана, но они нерастворимы в воде [259]. Нановолокна TiO_2 необходимо изготавливать из водорастворимых прекурсоров, чтобы их можно было сочетать с другими оксидами металлов с водорастворимыми прекурсорами. Термическая стабильность титанатных нановолокон довольно высока. Прокаливание титанатных нановолокон приводит к изменению кристаллической структуры при сохранении морфологии нановолокон до температуры около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [260].

Нанопроволоки, как и наностержни, являются твердыми и цилиндрическими с круглым основанием, но они длиннее наностержней [261]. Нанопроволоки отличаются от наностержней из-за гораздо более высокого соотношения сторон, т. е. большего соотношения длины к диаметру. Морфология как наностержней, так и нанопроволок обычно не имеет слоистых внутренних структур, но соотношение сторон у обоих похоже на

нанотрубки. Нанопроволоки обычно обнаруживаются в образцах нанотрубок, когда они изготовлены при температурах выше 400 °С.

Нанотрубки имеют различную геометрию, а именно, длинные цилиндры с полыми полостями, расположенными по длине через середину. Соотношение сторон нанотрубок обычно больше десяти и иногда может превышать несколько тысяч. Стенки титанатных нанотрубок часто многослойные, а количество слоев варьируется от двух до десяти. Нанотрубки могут быть структурно скручены в «луковицу» или концентрические круги. Даже внутри двух отдельных стенок одна и та же нанотрубка может иметь разное количество слоев. Обычно нанотрубки имеют тенденцию быть линейными с относительно постоянным диаметром. Иногда также встречаются нанотрубки с переменным внутренним диаметром и закрытыми концами.

Наностержни на основе TiO_2 приобрели большое значение, поскольку эти наноструктуры можно производить в огромных количествах. За последние несколько лет наностержни диоксида титана (TNR) были синтезированы различными экспериментальными подходами, такими как химическое осаждение из паровой фазы [262], метод золь-гель шаблона [263], золь-гель обработка с последующим электрофоретическим осаждением [239], сонохимический метод [246], гидротермальный синтез [264], обратная микроэмульсия [265] и эффективные пути с использованием расплавленной соли и пиролиза [266].

Недавние исследования показали, что наночастицы оксидов металлов, имеющие хлопьевидные структуры, демонстрируют эффективную каталитическую эффективность в отношении различных реакций благодаря своим превосходным поверхностным свойствам [267,268]. Наиболее изученные полупроводники использовали нанохлопья TiO_2 для различных экологических и энергетических применений [269]. Нанохлопья TiO_2 были успешно приготовлены с помощью сольвотермального метода и использованы для анализа времяпролетной масс-спектрометрии с поверхностной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI-TOF MS) в качестве матрицы, а также

адсорбента [269]. Наблюдаемые результаты показывают, что некоторые из загрязняющих веществ зависели от аналита, некоторые нет, а некоторые показывали высокую реакцию на них. Среди различных проанализированных молекул кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый и их гомологи были идентифицированы в различных сложных образцах, крови рыб, экстрактах рыб и чернилах, а также других с более низким пределом обнаружения, чем в предыдущих отчетах. Нанохлопья TiO_2 , активные в видимом свете, были успешно приготовлены путем нагревания изначально приготовленных нанопроволок TiO_2 гидротермальным методом [270]. Приготовленный продукт демонстрирует высокую фотокаталитическую активность в видимом свете по сравнению с предшественниками и нанопроволоками. Улучшенная активность обусловлена улучшенным поглощением видимого света и высоким разделением зарядов, вызванным морфологией нанохлопьев.

Нанолисты представляют собой двумерные наноструктуры толщиной от 1 до 100 нм, типичным примером которых является графен. Двумерные нанолисты TiO_2 обычно готовятся путем расслаивания протонного титаната со слоистой структурой на отдельные слои с коллоидной природой [271,272]. Различные дефектные двумерные нанолисты TiO_2 были приготовлены с помощью гидротермальной стратегии с последующим отжигом в атмосферах водорода и кислорода в течение различных промежутков времени, тем самым регулируя распределение дефектов в фотокатализаторах [273]. Эффективность разделения электронов была значительно улучшена благодаря поверхностным свойствам фотокатализаторов. Сольвотермальный метод был использован для приготовления однослойного нанолиста TiO_2 с пористой структурой с использованием глицерина и титанил сульфата [274]. Морфология подготовленного образца была подтверждена с использованием изображений, полученных с помощью СЭМ и ПЭМ. Подготовленный образец использовался для поддержки загрузки хорошо диспергированных наночастиц серебра, которые могут быть использованы для обнаружения родамина 6G и

4-аминотиофенола и являются мощным субстратом для исследований поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS).

Трехмерные иерархические наноструктуры привлекли внимание многих исследователей благодаря своим исключительным и необычным свойствам, которые могут найти перспективное применение в области энергетики и охраны окружающей среды. Ву и его коллеги синтезировали наноцветы титана (TNFL) со структурой анатаза и смешанной структурой анатаза-рутила с помощью простого подхода на основе раствора [275]. Окисление чистого титана раствором перекиси водорода, содержащим азотную кислоту и гексаметиленetetрамин (НМТ), проводилось при 80 °С. Титановая пленка, полученная путем окисления титана 30 % раствором перекиси водорода, НМТ и азотной кислотой, которая затем нагревалась при 400 °С в течение 60 мин. Были использованы различные концентрации азотной кислоты, и полученные образцы были подвергнуты термической обработке для получения превосходного фотокатализатора, имеющего морфологию наноцветов, которая была изучена для деградации RhB в водной среде под воздействием УФ-излучения. С увеличением концентрации азотной кислоты было обнаружено, что морфология наноцветов изменяется, поскольку диоксид титана имеет тенденцию к образованию хорошо упорядоченных пучков наностержней. NH_3 , образующийся при разложении НМТ, будет адсорбироваться на определенных плоскостях диоксида титана, что способствует созданию наноцветов. Уменьшение pH раствора из-за добавления азотной кислоты стабилизировало золь TiO_2 , что привело к снижению его зародышеобразования.

Полые сферы становятся интересным предметом для исследований при разработке эффективных фотокатализаторов. Оболочка полых структур TiO_2 с порами имеет большую площадь поверхности вместе с большим числом реакционных центров, уменьшенным расстоянием диффузии фотогенерированных носителей нагрузки и увеличенным доступом к реагентам через развитую пористость. Точный контроль структуры и других

свойств являются ключевыми факторами в разработке полых фотокатализаторов TiO_2 .

1.4.6 Формирование гетероперехода

Формирование гетероперехода на основе ОПМ с правильно выбранным полупроводником может решить проблемы ограниченного поглощения и рекомбинации фоторазделенных зарядов [276]. Согласованное расположение энергетических уровней проводящей и валентных зон ОПМ и иного полупроводника может обеспечить эффективный перенос фотогенерированных носителей заряда между ними. Наиболее популярным подходом является формирование гетероперехода II типа (ступенчатый гетеропереход). Фотогенерированные электроны переходят в зону проводимости с более положительным значением потенциала, в то время как дырки переходят к валентной зоне с меньшим значением потенциала [277].

Так, ZnO был изучен в структуре композита с MoS_2 [278]. Для других ОПМ вместо MoS_2 также время от времени появляются сообщения о полупроводниковых гетеропереходах II типа, включая $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в сочетании с TiO_2 и WS_2 [279,280]. Примеры композитов ОПМ с гетеропереходом второго типа также являются $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_2$ с квантовыми точками CdS [281–283], ZnO/WO_3 [284], ZnS/ZnO [285], ZnSe/ZnO [286], WS_2/WO_3 [287] и WS_2/TiO_2 [288]. Эти гетеропереходы, несомненно, демонстрируют эффективное разделение зарядов, большую доступную площадь поверхности и увеличивают диапазон поглощения видимого света, следовательно, улучшая их фотокаталитические характеристики по сравнению с отдельными компонентами и аналогами без наноструктуры.

Огромный пласт композитов ОПМ с гетеропереходом II типа с увеличенной фотокаталитической активностью, представляют собой композиты ОПМ с $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Этому типу фотокатализаторов посвящено значительное количество обзоров, покрывающих практически весь спектр доступных ОПМ [289–292]. Вместе с тем, композиты ОПМ с ПТИ, более

кристаллическим аллотропом нитрида углерода, в литературе практически не представлены, что создает предпосылки для широкого их изучения в качестве потенциальных эффективных фотокатализаторов.

1.5 Оксиды переходных металлов для электрохимической сенсорики

Сенсоры – быстро развиваются как передовая технология с широким спектром применения, предлагает уникальные возможности для получения комплексной химической информации. Они играют решающую роль в обнаружении и мониторинге опасных, вредных и биологически-активных аналитов. Эти устройства предназначены для *in situ* или *ex situ* анализа, что делает их бесценными для мониторинга здоровья и окружающей среды и контроля качества продуктов питания, в конечном итоге повышая общее качество современной жизни [293,294].

На протяжении многих лет традиционные аналитические методы, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС), УФ/видимая спектроскопия, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (РФС), капиллярный электрофорез (КЭ), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС), использовались для обнаружения и количественного определения различных аналитов с низкой концентрацией. Однако эти аналитические методы имеют серьезные ограничения, которые включают трудоемкую пробоподготовку, очистку и процессы предварительной концентрации, необходимость в сложном оборудовании и опытном операторе. Кроме того, они могут быть дорогими, утомительными и отнимающими много времени [293,295]. Чтобы преодолеть эти ограничения, исследователи приложили значительные усилия для разработки эффективных методов и устройств для быстрого и чувствительного анализа различных аналитов. С этой целью разработка сенсорных устройств представляет большой интерес, поскольку они

предлагают уникальные характеристики, такие как миниатюризация, низкая стоимость, простота использования, специфичность, селективность и возможности мониторинга в реальном времени [293].

Наиболее распространённой версией электрохимического метода является его вольтамперометрическое исполнение с регистрацией тока при разных скоростях развертки. Два последовательных процесса обеспечивают электрохимической сенсорике высокие аналитические показатели: собственно редокс-процесс и процесс передачи электрона от/к поверхности электрода. Для увеличения скорости редокс-процесса на поверхности электрода необходимо увеличить количество активных центров – центров окисления/восстановления аналита. Это достигается высокой степенью дисперсности, удельной площади поверхности. Кроме того, активные центры могут сформированы как дефекты кристаллической решетки или новые связи возникающие на границе раздела фаз.

Производительность сенсора обычно оценивается на основе его нижнего предела обнаружения (НПО), линейных диапазонов, чувствительности, воспроизводимости отклика, селективности и его реакции на помехи. Другие параметры включают время отклика сенсора, стабильность работы при длительном хранении, а также возможность регенерировать сенсорную поверхность для нескольких последовательных измерений [296].

За последние несколько лет был достигнут значительный прогресс в улучшении чувствительности сенсоров для мониторинга лекарств, органических и неорганических загрязняющих веществ и других молекул. Сенсоры на основе наноматериалов продемонстрировали большой потенциал в улучшении обнаружения нескольких аналитов благодаря их высокой поверхностной активности, большой площади поверхности, сильной адсорбционной способности и высокой каталитической активности [295]. Поэтому разработка современных наноматериалов с хорошей каталитической активностью для обнаружения молекул является ключом к созданию чувствительного сенсора. Новые электроактивные субстраты на основе

переходных металлов, такие как оксиды (ОПМ), фосфиды (ФПМ) и халькогениды (S, Se, Te – ХПМ), представляют собой важный класс соединений с хорошей электропроводностью, устойчивостью и высокой каталитической активностью [297–299]. Они получили широкую известность как перспективные электродные материалы в области преобразования и хранения энергии [298,299]. Между тем, в последнее время они зарекомендовали себя в качестве электродного материала для электрохимической сенсорики.

1.5.1 Различные подходы к модификации оксидов металлов для улучшения электрохимического анализа

Оксиды металлов – это универсальные материалы со специфическими электрохимическими свойствами, которые позволяют использовать их в широком спектре сенсорных приложений. Исследователи используют несколько подходов для улучшения их электроактивности. Эти подходы направлены на изменение структуры, состава и поверхностных свойств оксидов металлов. В этом разделе мы рассмотрим различные стратегии настройки для улучшения возможностей оксидов металлов в электрохимической сенсорики.

(1) Формирование наноструктур: площадь поверхности и активные центры улучшаются с помощью наноструктурной инженерии для повышения электрохимической реактивности. Используются такие методы, как золь-гель синтез, гидротермальные методы или шаблонные процессы. Наноструктурированные оксиды металлов имеют более высокую чувствительность и более быстрое время отклика из-за их увеличенной площади поверхности и улучшенной кинетики переноса заряда [300,301].

(2) Функционализация поверхности: поверхность модифицируется определенными функциональными группами для улучшения селективности. Органические молекулы, полимеры или биомолекулы прикрепляются к поверхности оксида металла. Функционализация усиливает сродство оксидов

металлов к целевым анализам, улучшая селективность и уменьшая помехи от других видов [302,303].

(3) Мезопористые структуры: мезопористые оксиды металлов могут улучшить массоперенос и доступность аналитов к поверхности электрода. Мезопористые структуры оксидов металлов готовятся с использованием мягких и жестких темплатов. Мезопористая структура улучшает производительность сенсора, ускоряя диффузию аналитов к поверхности электрода [304,305].

(4) Управление размером: размер частиц оксида металла модифицируется для улучшения их электрохимических характеристик. Размер частиц точно контролируется во время синтеза посредством изменения условий реакции. Настраиваемые характеристики оксидов металла с контролируемым размером повышают чувствительность, селективность и время отклика электрохимических сенсоров [306,307].

(5) Допирование: электронные и химические свойства модифицируются для оптимизации характеристик сенсора. Это делается путем введения допирующих элементов или образования сплавов с оксидами металлов во время синтеза. Диапазон применения сенсоров оксида металла может быть расширен путем допирования такими элементами, как переходные металлы, что повышает селективность, проводимость и каталитическую активность [308–310].

(6) Оптимизация условий эксплуатации: корректируются экспериментальные параметры, такие как pH, температура и приложенный потенциал. Условия эксплуатации исследуются и оптимизируются методически для лучшей эффективности сенсора. Гарантируется, что сенсор работает в идеальных условиях, что улучшает отношение сигнал/шум и общую производительность [311–313].

(7) Формирование композитов: преимущества различных материалов объединяются для достижения синергетического эффекта. Оксиды металлов интегрируются с другими материалами, такими как полимеры, углеродные

материалы или проводящие наноматериалы. Композитные оксиды металлов повышают проводимость, стабильность и чувствительность, предлагая улучшенную общую производительность по сравнению с отдельными компонентами [314–316].

Ниже представлены более развернутое рассмотрение методов получивших развитие в представляемой работе.

1.5.2 Формирование иерархических структур

В последнее время значительное внимание было привлечено к иерархически структурированным материалам как перспективному разделу материалов с многоуровневой структурной упорядоченностью, обеспечивающему повышенную функциональность. Эти типы подложек являются хорошо известными сорбентами [317], электрокатализаторами [318], электродами для конденсаторов [319], фотоанодами [320] и сенсорами [321], благодаря повышенной удельной поверхности и мультимодальной пористости. Их многогранная структура является отличной предпосылкой для использования в качестве катализатора или подложки для катализатора.

Многочисленные случаи использования иерархических структур способствовали широкому развитию методов их формирования. Основным направлением в этой области исследований являются методы «сверху-вниз», основанные на природных темплатах [322,323], таких как древесина [324], листья и диатомовые водоросли [325]. В методах "снизу вверх" молекулярные матрицы, такие как поверхностно-активные вещества [326], биополимеры [327] и пептиды [328], являются широко используемой группой средств структурообразования при синтезе сложных структур, но их использование проблематично из-за высокой стоимости и низкой стабильности. Редкие примеры формирования иерархической структуры без темплатов по-прежнему рассматриваются как исключения, поддерживая общую тенденцию к методологии, основанной на шаблонах. С этой точки зрения разработка дешевых и доступных методов без шаблонов имеет большое значение.

По сравнению с мономорфологическими структурами, иерархические структуры оксидные системы обычно обладают высоким отношением поверхности к объему, большой доступной площадью поверхности и лучшей проницаемостью. Также иерархические структуры наследуют превосходные свойства составляющих наноразмерных строительных блоков. В настоящее время использование иерархически-структурированных материалов для электрохимической сенсорике является эпизодическим и исчерпывается узким рядом оксидов [329]. Так, используя листы как жертвенный темплат были получены иерархически-структурированный оксид кобальта для электрохимического определения перекиси водорода и глюкозы [330]. Кустообразные микросферы двойного оксида кобальта-лантана в композите с оксидом графена был успешно использован для определения цистеина. Тем не менее основное применение ограничено сенсорикой газов [331].

1.5.3 Биметаллические оксиды

Недавние исследования показали, что включение дополнительного оксида металла в монометаллический оксид может значительно улучшить электрохимические характеристики, вероятно, из-за синергетического эффекта между различными видами металлов, создавая дислокации решетки и дефекты, которые увеличивают активные центры [332]. С помощью гидротермального синтеза были разработаны наностержни CuCo_2O_4 для обнаружения метола (сульфата *N*-метил-*p*-аминофенола), химического вещества, широко используемого в фотоиндустрии, которое, как было обнаружено, является канцерогенным и может загрязнять водоемы. По сравнению с монометаллическими аналогами CuO и Co_3O_4 , двойной оксид CuCo_2O_4 /УПЭ продемонстрировал более высокий отклик тока с более низким окислительным потенциалом и, следовательно, более высокой чувствительностью. Авторы связывают хорошие электрохимические характеристики с большей площадью поверхности, облегченной скоростью переноса электронов и оптимальными электронными свойствами [333]. Лю и

др. синтезировали наночастицы CoFe_2O_4 , полученные методом сжигания золя–геля, для использования в качестве электродного материала для обнаружения бисфенола А (ВРА), широко используемого в синтезе обычных пластиковых изделий, которые могут выделяться в пищевые продукты и источники воды, действуя как химикат, нарушающий работу эндокринной системы. Сенсор на основе CoFe_2O_4 показал низкий предел обнаружения 3,6 нМ в линейном диапазоне 0,05 – 10 мкМ, способный обнаруживать ВРА в водопроводной воде и образцах молока с хорошими показателями извлечения [334].

1.5.4 Композиты ОПМ с неметаллическими полупроводниковыми материалами

Недавние исследования показали, что электрохимические сенсоры на основе полианилина (PANI) имеют определенные характерные недостатки, включая плохую селективность и воспроизводимость. PANI часто интегрируется с металлическими наночастицами и наноматериалами оксидов металлов для преодоления этих проблем. За последнее десятилетие многочисленные нанокомпозиты оксидов переходных металлов с полимерными материалами привлекли внимание в области электрохимической сенсорики [335–337]. Понная и др. разработали чувствительные электрохимические сенсоры мочевого кислоты на основе полианилина (PANI) в сочетании с наноструктурами оксида железа, допированного серебром ($\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$) [338]. Готовый электрод нанокомпозитов PANI - $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$ обеспечивал низкий предел обнаружения 102 пМ и широкий линейный диапазон 0,001 – 0,900 мкМ. В дополнение к полимерным материалам PANI, полипиррол (PPy) и поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) были успешно интегрированы с наноматериалами оксидов металлов для обнаружения биомаркеров с целью улучшения их электропроводности [339–341].

Благодаря широкому спектру эксплуатационных возможностей, поверхностной активности, низкой цене и химической инертности, различные наноконпозиты оксидов металлов с графитом, углеродной пастой (УП), углеродными нанотрубками (УНТ), графеном, углеродными волокнами, активированным углем и углеродными наноточками используются в качестве сенсорных материалов для обнаружения различных биомаркеров [342–347]. Недавно Вахаб и др. сообщили о пероксидаза-подобном электрохимическом сенсоре глюкозы на основе наноструктурированного оксида железа, встроенного в мезопористые углеродные структуры [348]. Полученный наноконпозитный электрод продемонстрировал улучшенное однородное распределение активных участков железа на трехмерной мезопористой углеродной подложке с развитой электрохимически активной поверхностью, приведшей к улучшенной адсорбции аналита и высокой подвижности электронов, а также заметно улучшенной пероксидаза-подобной активности. Этот сенсор продемонстрировал низкий предел обнаружения в 2 мкМ.

Другой интересный электрохимический сенсор байкалина (Вп) был создан Чжао и соавторами на основе графитированных наноконпозитов из однослойных углеродных нанотрубок нитрида углерода (C_3N_4 -SWCNTs), восстановленного оксида графена (rGO) и электроосажденного циклодекстрин-металлорганического каркаса (CD-MOF) [349]. Полученный сенсор на основе наноконпозитов C_3N_4 -SWCNTs/rGO/CD-MOF достиг чувствительного и селективного обнаружения Вп с широким линейным диапазоном 1,0 нМ – 0,5 мкМ и НПО 0,46 нМ. Кроме того, сенсор продемонстрировал удовлетворительную стабильность и воспроизводимость для определения Вп в реальных образцах сыворотки человека и желчи медведя. Наноконпозиты оксидов металлов на основе углеродных наноматериалов привлекли внимание в области электрохимических сенсоров из-за их высокой надежности характеристик чувствительности [350–352].

1.5.5 Формирование дефектов кристаллической решетки ОПМ для электрохимической сенсорики

Дефекты играют важную роль как в физическом, так и в химическом поведении нанокompозитов. Простое изменение дефекта является мощным инструментом для улучшения характеристик электрохимической сенсорики [353,354]. Существует четыре типа дефектов кристаллов: (a) точечные дефекты (0-D), которые вызваны дефектами Шоттки и Френкеля; (b) линейные дефекты (1-D), которые возникают из-за винтовой и краевой дислокации; (c) поверхностные дефекты (2-D), которые возникают из-за границы зерен и двойников, дефекта упаковки; и (d) объемные дефекты (3-D), которые вызывают вакансии, трещины и включения [355–357]. Среди объемных дефектов (3-D) кислородные вакансии (O_v) в оксидах металлов являются существенным фактором для применения в электрохимии. Оксиды переходных металлов (ОПМ) со значительным содержанием O_v используются в различных областях электрохимии, включая литиевые батареи, супер конденсаторы, реакции выделения водородо́да (HER), реакцию выделения кислорода (OER) и т. д. [358–361]. Между тем, было мало исследовательских статей о том, как улучшить электро-каталитическую активность электрохимических сенсоров с помощью O_v .

Недавно предложенные методы внедрения кислородных вакансий в кристаллическую решетку оксидных материалов существенно улучшили кинетику окислительно-восстановительных процессов на поверхности ОПМ [362–365]. Дефекты O_v кристаллической решетки ОПМ на убедительном числе примеров электрохимической сенсорики продемонстрировали улучшение эффективности переноса электронов, увеличивая число активных центров и электропроводность [366,367]. Таким образом, использование кислородных вакансий в ОПМ для электрохимической сенсорики является мощным аналитическим инструментом для обнаружения и измерения концентрации аналитов [368].

Согласно фундаментальным представлениями кислородная вакансия (O_V) может вызвать нестабильность экситона и, таким образом, последующую диссоциацию, приводя к большому числу свободных носителей заряда. Кислородные вакансии улучшают ионную проводимость и снижают сопротивление переносу заряда (R_{ct}), как ранее было показано на при мере вакансий насыщенных двойных оксидах $NiCo_2O_4$, $CoMn_2O_4$ и $NiMn_2O_4$ [369,370].

Согласно последним теоретическим и экспериментальным исследованиям, диффузия ионов кислорода в ОПМ в первую очередь регулируется кислородными вакансиями. Другими словами, ионы кислорода в узлах решетки вокруг кислородных вакансий переходят в вакантные участки, тогда как O_V мигрируют в противоположном направлении. В результате наноматериалы с O_V демонстрируют высокую подвижность ионов кислорода, что приводит к хорошим электрохимическим характеристикам [371]. Например, диоксид церия (CeO_2) позволяет кислороду решетки мигрировать изнутри наружу [372–375] улучшая окислительно-восстановительную активность. Однако, по мере повышения температуры прокаливания концентрация вакансий кислорода падает, а каталитическая активность материала уменьшается, как показано для нанокубического оксида церия [376–378].

Поверхность электрода насыщенная кислородными вакансиями имеет превосходный электрохимический отклик благодаря своей улучшенному переносу заряда. Механизм действия электрохимических сенсоров на основе ОПМ с O_V -дефектами кристаллической решетки основан на гораздо большей скорости окисления/восстановления аналита на поверхности электрода [379,380]. Аналит адсорбируется на поверхности электрода взаимодействуя с d-электроном и d-орбиталью металла [381]. Формирование этого контакта облегчает реакцию переноса заряда, которая происходит между электродом и аналитом, тем самым увеличивая чувствительность сенсора [382,383].

Заключение к главе

Резюмируя, можно констатировать, что в большинстве статей дается качественное описание взаимодействия аминокислот с поверхностью диоксида титана. Это связано с преобладанием спектроскопических и компьютерных методов в исследованиях адсорбции. Только в двух работах приводятся экспериментально замеренные данные термодинамики адсорбции, хотя они были получены для различных сорбатов на поверхностях с различной степенью кристалличности, что делает невозможным сравнительный анализ [34,35]. Несмотря на широкое использование системы «биомолекула – TiO_2 », особенности их взаимодействия остаются далеко не полностью изученными. Без такого понимания будет сложно спроектировать, спрогнозировать и/или оптимизировать адсорбцию пептидов и сопутствующие свойства получаемых биоактивных поверхностей.

Несмотря на то, что гидроксильное окисление поверхности несет в себе многообещающие возможности для практического применения способы увеличения удельного числа гидроксильных групп пока ограничены и не являются общепринятым подходом в модификации поверхности оксидных материалов.

В публикациях, посвященных гетерогенным реакциям кросс-сочетания с использованием CuO отсутствуют исследования удельной атомной эффективности меди, а значения числа оборотов катализатора приводятся только для оптимизированных условий [137–143]. В то время как для аналогичных по составу фотокатализаторов, фиксируется оптимальное удельное содержание CuO , вследствие наличие гипотетических центров каталитической активности на границе раздела фаз.

Формирование фотокатализаторов на основе композитов ОПМ с безметалльными полупроводниками является перспективным направлением в разработке новых высокоэффективных гетерогенных катализаторов для фотактивируемых процессов. Предпочтительнее отдается нитриду углерода в его графитированной форме $g\text{-C}_3\text{N}_4$, на котором сформированы большое число

прототипных композитов с большинством ОПМ. Недавнее открытие высококристаллического аллотропа нитрида углерода – поли(триазин имида) ставит вопрос о необходимости получения новых фотоактивных композитов на его основе.

В настоящее время отработано большое число методологических подходов для повышения эффективности электроактивных материалов на основе ОПМ для электрохимической сенсорики: формирование композитов, допинг, внедрение дефектов КР и иерархических структур. Множественность подходов в модификации материалов для сенсорики ставит вопрос о приоритетности применяемых методов и требует их сопоставления.

Таким образом, необходимо отметить, что несмотря на обширный пласт литературы посвященный функционализации оксидов переходных металлов для практического применения существует ряд проблем теоретического и методологического характера, не позволяющих полностью осмыслить приращение функциональности. Решение этих проблем этого требует новых методологических подходов для модификации поверхности ОПМ, которые были детально рассмотрены в предлагаемой работе.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы

19 L-аминокислот (AA, 99 %) (Ala, Val, Leu, Ile, His, Phe, Trp, Gly, Pro, Met, Asn, Gln, Ser, Thr, Lys, Arg, Asp, Glu, and Tyr) от Acros Organics и нативных пептидов дипептидов (> 99 %) (Ala-Pro, Leu-Ala, Thr-Leu, Ile-His, Phe-Ile, Met-Met) от ВАСНЕМ. 2-(*N*-морфолино)этансульфоновая кислота (MES, > 98 %) была куплена от TCI Chemicals. Оксид дейтерия (D₂O, > 99,90 атомн.% D) куплен у НИЦ «Курчатовский Институт» (Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова). Бидистиллированная вода (DDW) получена в лаборатории.

Для получения образцов ОПМ использованы прекурсоры: изопропоксид титана (IV) (TIP, > 98 %, Acros Organics), изопропанол (99,7 %, Sigma-Aldrich), ацетат меди (Cu(CH₃COO)₂ · H₂O, АО РЕАХИМ), были использованы без предварительной очистки. Диоксид титана (Aeroxide® P25) был закуплен у компании Acros. Дифениламин, трет-бутоксид калия, абсолютный этанол, изопропанол, бутанол, толуол и трет-бутоксид калия, абсолютный этанол, изопропанол, бутанол и толуол (АО РЕАХИМ) были не ниже класса ЧДА и использовались без предварительной очистки. Йодбензол был приобретен у АО РЕАХИМ и очищен перегонкой.

Реактивы. DL-Миндальная кислота (100 %, Vingospa), лимонная кислота (ЧДА, «ЛенРеактив»), винная кислота (ЧДА, «ЛенРеактив»), NH₄OH (25 %, NevaReaktiv), H₂O₂ (40 %, БиохимРеагент), титановый порошок ПТМ-1, ортофосфорная кислота (H₃PO₄) (98 %, Вектон) применялись без предварительной очистки.

Бензиловый спирт (C₆H₅CH₂OH) и бензальдегид (C₆H₅CHO) были приобретены у компании Sigma Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США).

Оксиды меди (II), лантана(III), европия(III) и самария(III) (ООО "Завод редких металлов", Новосибирск, Россия) были химически чистыми.

Графитовый порошок ($< 45 \mu\text{m}$) был получен компанией Sigma-Aldrich (Милуоки, США).

Бентазон (аналитический стандарт) и углеродный порошок (макс. размер частиц 75 мкм, 99,997 %) были поставлены компанией Sigma-Aldrich Production GmbH, Швейцария. Оксид европия был поставлен от ООО «РедкийМеталлРФ», Российская Федерация. Парафиновое масло (для ИК-спектроскопии) было поставлено компанией Merck, Германия. Гексацианоферрат калия, хлорид калия, нитрат натрия, нитрат калия, гидроксид натрия, борная кислота, хлорид кальция, оксид меди, D(+)-глюкоза, фенол, фосфорная кислота, уксусная кислота и ацетат магния были поставлены ООО «Реакхим», Российская Федерация. Все химические реактивы имели аналитическую степень чистоты и использовались в данном исследовании без дополнительной очистки.

Буферный раствор Бриттона-Робинсона был приготовлен с использованием 0,04 М борной кислоты, 0,04 М фосфорной кислоты и 0,04 М уксусной кислоты, рН раствора доводился разбавленным раствором (0,5 М) гидроксида натрия. При приготовлении всех необходимых растворов была использована деионизированная вода. Исследуемые пробы воды (сточная, аквариумная, речная) были задействованы без предварительной очистки.

Графитовый порошок, парафиновое масло, фипронил, фипронил-сульфон, хлорид калия, гидроксид натрия, гексацианоферрат калия (III), меламина (99,8 %), уксусная кислота (ледяная), перекись водорода (33 %, аналитическая оценка), ортофосфорная кислота и борная кислота были приобретены у Sigma Aldrich (Бельгия).

2.2. Получение промежуточных продуктов

2.2.1 Пероксокомплекс титана

В качестве прекурсора TiO_2 в гидротермальном синтезе использовался пероксокомплекс титана. Для этого 0,4 г оксисульфата титана растворяли в 15 мл воды, к нему добавляли 5 мл водного раствора аммиака по каплям. Полученный гель центрифугировали 8 раз для удаления растворимых ионов, промывая деионизированной водой, а затем повторно растворяли в 4 мл H_2O_2 . рН раствора довели до 9 с помощью водного раствора аммиака, с последующим доведением объема до 20 мл дистиллированной водой.

2.2.2 Общая методология получения комплексов титана с гидроксокислотами

В соответствии с ранее опубликованным методом. 0,41 г (8,5 ммоль) порошка титана, 40 мл 40 %-ного раствора H_2O_2 и 5 мл раствора NH_4OH помещают в колбу Эрленмейера емкостью 100 мл. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения титана (от 1 до 1,5 часов), поддерживая температуру смеси в диапазоне от 5 до 10 °С. После растворения светло-желтый раствор пероксокомплекса титана фильтруют и добавляют к нему раствор кислоты (17 ммоль) в 2 – 3 мл воды, избегая нагревания смеси выше 25 °С. После добавления гидроксокислоты (миндальная, винная и лимонная кислота) температуру в реакционной смеси поддерживают в диапазоне 15 – 20 °С еще в течение 2 – 3 часов. Полученный светло-желтый раствор пероксокомплекса затем смешивают с раствором DL-миндальной кислоты (2,6 г, 17 ммоль) в 5 мл воды. Полученный водный раствор затем испаряется при пониженном давлении на ротационном испарителе при температуре 30 – 40 °С, получая титановый комплекс в виде светло-желтого порошка.

2.2.3 Получение поли(триазин имида) (ПТИ)

ПТИ был синтезирован ионотермическим способом в соответствии со статьей [8]. 4 грамма меламина смешивали с 11 г KCl и 9 г сухого LiCl. Полученную смесь растирали в ступке и помещали в тигель объемом 30 мл, накрывали крышкой и нагревали в муфельной печи до 600 °C со скоростью нагрева 1 °C/мин с последующей выдержкой при температуре 600 °C в течение 4 часов. После ионотермического синтеза проводилось постепенное охлаждение до комнатной температуры. Полученный материал имел вид монолита из расплавленного раствора. Его несколько раз промывали дистиллированной водой, а затем сушили при температуре 100 °C в течение ночи. Сухую пробу растирали в ступке пестиком в порошок.

2.3 Методы синтеза ОПМ, композитов ОПМ и их двойных оксидов

2.3.1 Золь-гель синтез нанокристаллического анатаза

Для получения частиц нанокристаллического диоксида титана (TiO_2) был использован золь-гель метод. В качестве прекурсора TiO_2 был использован изопророксид титана (IV). Получение наночастиц проходило в растворе изопропанола, в качестве гидролизующего реагента была использована вода. После добавления воды полученный раствор изопропанола кипятили с обратным холодильником в течение 60 часов. Полученные частицы TiO_2 были три раза промыты дистиллированной водой, высушены и прогреты до 450 °C при скорости нагревания 6,25 °C/мин после чего материал немедленно вынимался из печи.

Гидротермальный синтез композита ПТИ- TiO_2

20 мл пероксокомплекса титана, синтез которого описан в п. 2.1.1. помещали в автоклав емкостью 40 мл с фторопластовой футеровкой. Также в автоклав добавляли 50, 100, 200 или 400 мг поли(триазин имида). Автоклав нагревали при температуре 100, 140 или 180 °C в течение 1, 3 или 5 суток.

После охлаждения полученное твердое вещество несколько раз промывали, сушили в вакууме при температуре 100 °С и измельчали.

Для электрохимического обнаружения фипронила использовался образец, полученный с добавлением 100 мг поли(триазин имида), при 140 °С и временем выдержки в печи – 3 суток.

Гидротермальный синтез композита ПТИ-Fe₂O₃

Фиксированное количество (300 мг) нитрата железа (Fe(NO₃)₃·9H₂O) растворяли в 5 мл дистиллированной воды, затем pH раствора довели до 9 с помощью раствора гидроксида натрия (NaOH, 1 М). Параллельно этому, определенное количество поли(триазин имида) 50, 100, 200 или 400 мг растворяли в 7 мл дистиллированной воды и диспергировали с помощью ультразвуковой установки в течение 10 минут. Полученные суспензии перемешивали в течение 30 мин и объем реакционной смеси довели до 20 мл, после чего ее переносили в автоклав и проводили гидротермальную обработку при температуре (100, 140 или 180 °С) в течение 24 часов. После гидротермальной обработки все образцы промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С. Сухие образцы измельчали в ступке.

2.3.2 Золь-гель осаждение наночастиц CuO на TiO₂

Изокинетический синтез. В трехгорлой круглодонной колбе, оснащенной магнитной мешалкой, термометром, входом и выходом газа аргона, 100 мг Aeroxide P25 диспергировали путем смешивания в определенном объеме раствора ацетата меди и уксусной кислоты (1,1 мМ и 4,0 мМ соответственно) в абсолютном спирте. После термостатирования смеси при 60 °С с помощью инфузионного насоса постепенно добавляли соответствующий объем ацетат натрия в абсолютном спиртовом растворе (23,2 мМ) или перистальтический насос в течение 60 мин. Полученную смесь затем перемешивали при 60 °С в течение 30 минут, охлаждали до температуры и центрифугировали. Затем

осадок промывали абсолютным этанолом и сушили в вакуумной печи при температуре 90 °С. Полученный TiO_2/CuO образцы были помечены названиями, соответствующими растворителю. Половина каждого образца прокаливалась до 450 °С в печи при скорости нагрева 2 °С мин^{-1} с последующей выдержкой при 450 °С в течение 20 мин, после чего тигли вынимались из печи и охлаждались при комнатной температуре.

Изохорный синтез. В колбе с круглым дном с тремя горлышками, оснащенной магнитной мешалкой, термометром, в атмосфере аргона, 100 мг аэрооксида® P25 диспергировали путем смешивания в 18,75 мл раствора ацетата меди и уксусной кислоты в абсолютном бутаноле. После термостатирования смеси при 60 °С в 6,25 мл раствора ацетат натрия в абсолютном этаноле постепенно добавляли с помощью перистальтического насоса в течение 60 мин. Полученную смесь затем перемешивали при 60 °С в течение 30 минут, охлаждали до температуры и центрифугировали. Затем осадок промывали абсолютным этанолом и сушили в вакуумной печи при температуре 90 °С.

2.3.3 Гидротермальный синтез двойного оксида титана-фосфора

Синтез микроструктурированного двойного оксида титана-фосфора гидротермальным методом. Раствор титанового комплекса (0,69 г, 1,66 ммоль) в 20 мл воды помещали в тефлоновую чашку с последующим добавлением 1,15 мл фосфорной кислоты (98 %). Затем приготовленные водные растворы запечатывали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и нагревали при 80 и 180 °С в течение 12 часов. Полученные осадки декантировали и промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием. Наконец, осадки сушили в вакууме при температуре 90 °С в течение ночи.

Механо-химическая активация смеси оксидов меди и редкоземельных элементов

Эквимольные количества (1 ммоль каждого) оксидов CuO и Eu₂O₃ тщательно измельчали в керамической ступке в течение получаса. Смесь использовали для модификации угольно-пастовых электродов.

Синтез купратов редкоземельных элементов

Смесь, состоящую из оксида меди (II) и оксида лантаноида (III) в стехиометрических количествах (1:1), тщательно растирали в ступке. Затем полученную смесь прессовали в таблетки весом 5 тонн. Спрессованную таблетку переносили в фарфоровый тигель и спекали в печи при температуре 950 °С (для La₂CuO₄) или (1000 °С для Sm₂CuO₄) со скоростью нагрева 1 °С/мин с последующей выдержкой при этой температуре в течение 6 часов в воздушной среде и остыванием в печи. Полученную таблетку перемалывали в ступке до порошкообразного состояния.

2.4 Характеризация материалов

2.4.1 Электронная микроскопия

Для оценки морфологических особенностей образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM 7001F (JEOL, Ltd, Япония). Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), активно применяемый для изучения поверхности микро- и наноструктурированных материалов, дает обширную информацию о морфологии поверхности.

Дополнительно микроскоп JEOL JSM 7001F оборудованным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford INCA X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Содержание элементов на поверхности микро- и наноструктурированных материалов определялись путем сравнения и оценки интенсивностей линий. Перед анализом на образцы напыляли тонкий слой (10 нм) проводящего материала (золото/платина). Напыляемая пленка обеспечивала достаточную электропроводность поверхностного слоя,

необходимую для предотвращения образования и накопления объемного электрического заряда на поверхности.

Анализ размера частиц проводился по микрофотографиям с измерением не менее чем 100 микросфер, вычислением среднего значения и дисперсии. СЭМ-изображения обрабатывали с применением программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США).

Для исследования размера, формы частиц были исследованы по просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был использован JEM-2100 (JEOL, Ltd, Япония) при рабочем напряжении 200 кВ. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовят путем высушивания капли разбавленной коллоидной дисперсии полученных образцов в воде/этаноле на медных сетках, покрытых аморфным углеродом.

2.4.2. Рентгенофазовый анализ

Для проведения рентгенофазового анализа использовался дифрактометр Rigaku Ultima IV (Япония). Основные характеристики: излучение Cu-K α (1,541874 Å), ускоряющее напряжение 20 кВ.

Все дифрактограммы образцов сняты в диапазоне углов 2θ 5 – 90° с дискретностью 0,02° и скоростью сканирования – 2 °/мин. Для поиска кристаллических фаз использовали программу Powder X-ray Diffraction Profile Analysis Software (PDXL), входящую в комплект поставки дифрактометра.

2.4.3 Спектроскопические методы

Регистрацию спектров ИК пропускания проводили на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity 1S в таблетках KBr в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и в количестве 40 повторов.

Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились с использованием источника монохроматического рентгеновского излучения XM1000, установленного на спектрометре OMICRON ESCA® (Omicron NanoTechnology, Таунусштайн, Германия) с применением излучения AlK α с энергией 1486,6 эВ (энергия излучения 1486,6 эВ и мощность 300 Вт (15 кВ, 20 мкА)).

Спектры в ультрафиолетовом и видимом диапазоне записывали на спектрометре Shimadzu UV-2700 (Япония). Пробоподготовка заключалась в прессовании таблеток сульфата бария с нанесенным на него образцом. Спектры записывали с использованием приставки «интегрирующая сфера» в диапазоне от 200 до 800 нм. Записанные спектры использовались для расчета ширины запрещенной зоны образцов. Расчет ширины запрещенной зоны проводился с помощью преобразования Кубелка-Мунка и программного обеспечения UVProbe.

Спектры фотолюминесценции записывали с помощью прибора Shimadzu RF-6000 (Япония). Регистрация спектров проводилась в спектральном режиме в диапазоне от 220 до 900 нм. Пробоподготовка заключалась в перетирании образца в ступке и упаковке специальную кварцевую кювету.

Спектры ядерного магнитного резонанса регистрировались на спектрометре Bruker Advance-500 с рабочей частотой 500 МГц. Растворитель – D₂O с 0,75 % 3-(триметилсилил)пропансульфоната натрия (DSS) в качестве внутреннего стандарта с сигналами ¹H (δ , м.д.): 2,91 (м); 1,75 (м); и 0,63 (м) и референсным сигналом 0. ¹³C (δ , м.д.): 57,03; 21,76; 17,64; 0,00.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрометра Bruker EMX (X-диапазона), подключенного к стандартному

прямоугольному резонатору ER 4102ST, при микроволновой мощности 0,2 МВт и времени преобразования 1,3 секунды.

2.4.4. Методы исследования электрохимических свойств материалов

2.4.4.1 Компоненты рабочих электродов электрохимических датчиков

Для модифицирования рабочих электродов в использовались угольно-пастовые электроды (УПЭ). УПЭ состоит из тefлонового корпуса, в котором присутствует подвижный латунный контакт. Материал УПЭ представляет собой смесь порошка графита с электроактивным веществом в присутствии связующего. Электроактивные компоненты рабочих электродов: купрат лантана (La_2CuO_4), купрат самария (Sm_2CuO_4), смесь оксидов меди и европия ($\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO}$), двойной оксид титана-фосфора, оксид цинка и т.д. Связующее: парафиновое масло. Немодифицированные УПЭ состоят из смеси 40 мг углеродного порошка и 10 мкл парафинового масла. Модифицированные УПЭ изготавливались путем ручного смешивания углеродного порошка и электроактивного вещества в соотношении 82,5/17,5 мас.% с парафиновым маслом. Чтобы определить оптимальное количество модификатора, смешивались и анализировались различные массовые проценты (5, 7, 10 и 15 мас.%) электроактивного вещества в пасте. Все приготовленные электродные пасты оставлялись на 24 часа для достижения диффузионного равновесия между компонентами. Перед каждым измерением поверхность электрода обновлялась путем полировки ее на чистом листе бумаги [80–83].

2.4.4.2 Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия позволяет получить экспериментальную информацию о кинетике и термодинамике электрохимических систем. При циклической вольтамперометрии к электроду прикладываются повторяющиеся импульсы напряжения треугольной формы. Экспериментальная установка для регистрации циклических вольтамперограмм состоит из трехэлектродной

ячейки, а именно противоиэлектрода (вспомогательного) платиновой проволоки CS912, Wuhan Corrtest Instruments Corp., Ltd., China), электрода сравнения Ag/AgCl CS901 (Wuhan Corrtest Instruments Corp., Ltd., China) и рабочего электрода (УПЭ). С помощью бипотенциостата/бигальваностата FRA CS2350 (Wuhan Corrtest Instruments Corp., Ltd., China) контролировали разность потенциалов между электродом сравнения и УПЭ, и изменение скорости развертки потенциала.

2.4.4.3 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) позволяет исследовать электрические свойства веществ и границ раздела фаз у поверхности электродов. Области применения метода являются кинетика переноса заряда в объем раствора или в межфазную область, ионный перенос заряда, ионные проводники, полупроводниковые электроды и т.д. Спектры импеданса регистрируются для определенной полосы частот. Диапазон частот внешнего переменного электрического поля (с амплитудой 10 или 15 мВ), накладываемого на образцы (УПЭ) варьировался в пределах от 0,01 до 105 Гц. Анализ данных ЭИС проводили с помощью программы моделирования эквивалентных цепей ZView® Software.

2.4.4.4 Дифференциальная и квадратно-волновая вольтамперометрия

При дифференциальной импульсной и квадратно-волновой вольтамперометрии на линейно растущий потенциал налагаются импульсы напряжения разной формы. Эти методы широко используются для определения малых концентраций веществ в растворах. С целью определения максимального отклика по току окисления исследуемого вещества в растворе для каждого модифицированного проводили измерения с использованием как дифференциальной импульсной вольтамперометрии, так и квадратно-волновой вольтамперометрии.

2.4.4.5 Прочие электрохимические измерения

Электрохимические измерения с использованием печатного электрода, модифицированного TiO_2 -ПТИ, угольно-пастового электрода, модифицированного ZnO проводились с использованием потенциостата PalmSens4 (PalmSens BV, Утрехт, Нидерланды), подключенного к персональному компьютеру с использованием программного обеспечения PSTrace для сбора данных.

2.4.5 Термический анализ

Термогравиметрический анализ и дифференциальный термический анализ были выполнены на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Кривые записывали при линейном нагреве со скоростью 5 К/мин в атмосфере воздуха (40 мл/мин) в корундовых микротиглях (5 мкл) с крышкой, имеющей отверстие для обеспечения газообмена. Масса навески образцов составляла около 10 мг (зависимости строили для относительного изменения массы, %). Навески реагентов брали на весах Sartorius серии CPA, знак точности 0,01 мг. Перед измерением образцы выдерживали не менее трех суток в вакуумном сушильном шкафу Binder GmbH при давлении 8 мБар.

ГЛАВА 3 ФИЗИКО-ХИМИЯ АДсорбЦИИ ПРОТЕИНОГЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ И НАТИВНЫХ ПЕПТИДОВ НА ОКСИДЕ ТИТАНА

3.1 Методология определения термодинамики адсорбции аминокислот и пептидов на нанокристаллическом анатазе.

3.1.1 Нанокристаллический анатаз как сорбент

Исследование адсорбции аминокислот было исследовано на нанокристаллическом оксиде титана. ПЭМ-изображения частиц TiO_2 на рисунке 3.1.1-1а и 3.1.1-1б ясно демонстрируют высокую степень кристалличности синтезированного материала. Картина дифракции электронов на рисунке 3.1.1-1в показывает полосы решетки, соответствующие (101) граням анатаза. Нанокристаллы TiO_2 являются анизотропными с размерами, изменяющимися в диапазоне от 5 до 20 нм (Рис. 3.1.1-1а) и составляющими $10,6 \pm 3,3$ нм средний размер кристалла, рассчитанный на основе замера не менее 100 нанокристаллов.

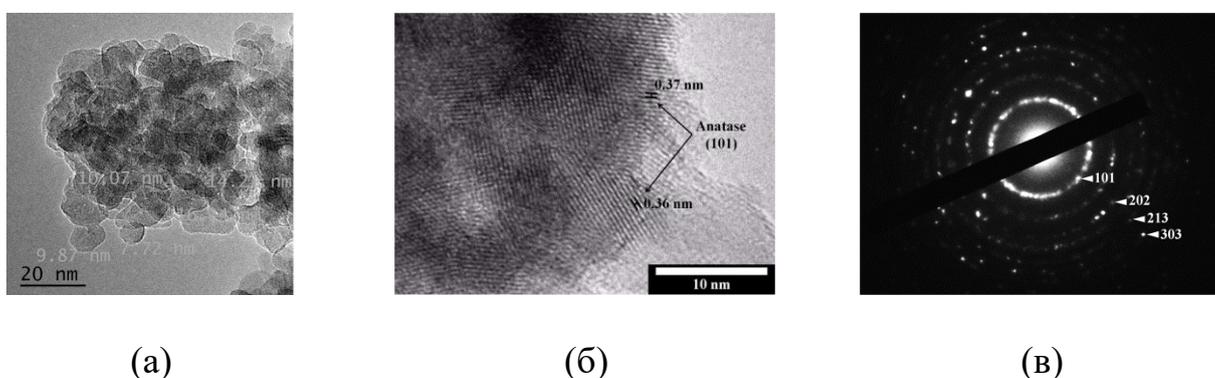
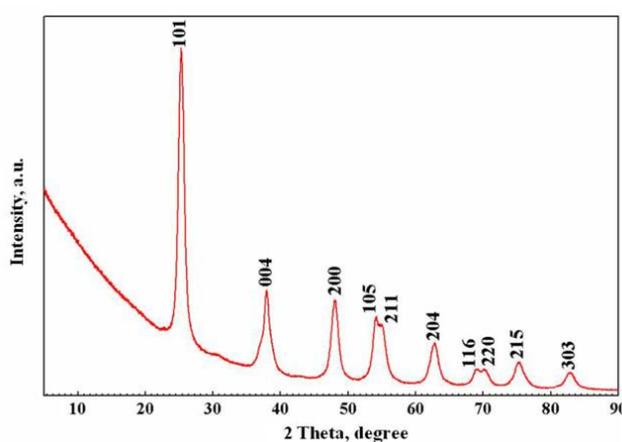


Рисунок 3.1.1-1 – Изображения ПЭМ (а, б) и соответствующие диаграммы дифракции электронов (SAED) в выбранной области (в) наноструктур TiO_2

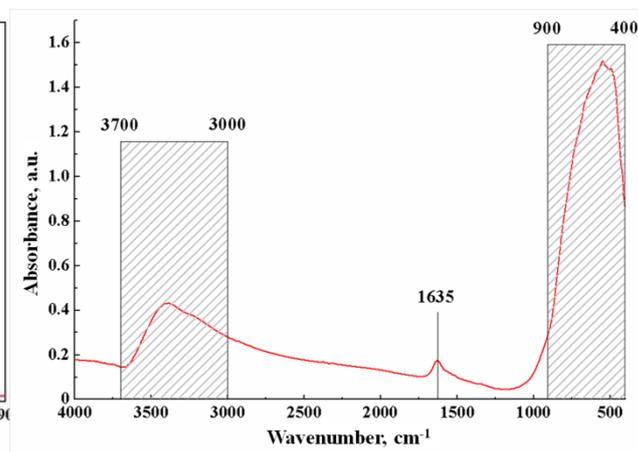
На рисунке 3.1.1-2а показана рентгенограмма прокаленного образца наночастиц TiO_2 . Определенные характеристики, значения 2θ и плоскости [hkl] равны $25,36^\circ$ [101], $38,01^\circ$ [004], $48,10^\circ$ [200], $54,11^\circ$ [105], $54,98^\circ$ [211], $62,76^\circ$ [204], $68,96^\circ$ [116], $70,30^\circ$ [220], $75,25^\circ$ [215] и $82,77^\circ$ [303]

соответственно, которые относятся к кристаллической структуре анатаза [384]. Наиболее интенсивные пики рутила и брукита при 27° и 30° соответственно не обнаружены, что означает, что кристаллическая фаза на 100 % состоит из анатаза. Средний размер кристалла, рассчитанный с помощью уравнения Шеррера с использованием FWHM (полная ширина при половинном максимуме) наиболее интенсивного пика анатаза при $25,36^\circ$, соответствует 8,2. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, согласуется с оценками, сделанными методом ПЭМ с учетом погрешности

ИК-схема нанокристаллического образца анатаза изображена на рисунке 3.1.1-2б. Наиболее интенсивная и широкая полоса при $400 \div 900 \text{ см}^{-1}$ связана с колебаниями решетки диоксида титана. Полоса адсорбции при $3000 \div 3700 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям растяжения поверхностной гидроксильной группы, в то время как небольшая полоса при 1650 см^{-1} соответствует режиму деформации связей О-Н. Удельная поверхность, рассчитанная на основе метода BET, составляет $131,9 \text{ м}^2/\text{г}$.



(а)



(б)

Рисунок 3.1.1-2 – Рентгенограмма образца TiO_2 (а) и ИК-спектр наночастиц TiO_2

(б)

3.1.2 Условия адсорбции

Исследования адсорбции аминокислот и дипептидов в однородных условиях требуют стабильности рН. рН сильно влияет на заряды поверхности и сорбата [20,38,385]. Вот почему мы использовали MES-буфер с рН 7,4, относящийся к физиологической среде. Мы воздержались от использования обычного фосфатного буфера, поскольку известно, что фосфат-ионы подавляют адсорбцию аминокислот [386]. Мы решили использовать некоординирующий MES-буфер, поскольку он не образует даже слабые комплексы с ионами металлов и, следовательно, не будет координировать поверхность титана [387].

Адсорбцию аминокислот и дипептидов на нанокристаллическом диоксиде титана измеряли в диапазоне температур $0 \div 40$ °С ($273,15 \div 313,15$ К) соответствующие биосовместимым условиям. Свойства минерального сорбента изменяются незначительно в пределах этого диапазона, что означает, что колебания параметров адсорбции вызваны изменениями физико-химических свойств адсорбированных аминокислот. В соответствии с полученными экспериментальными данными были построены зависимости адсорбции от равновесной концентрации аминокислот после адсорбции (изотермы адсорбции). Величину адсорбции аминокислот (A , ммоль/г) на поверхности твердого сорбента рассчитывали по уравнению (3.1.2-1).

$$A = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \quad (3.1.2-1)$$

где A – количество сорбированного вещества, ммоль/г; C_0 и C_e – начальная и равновесная концентрации аминокислот, мМ; V – объем исходного раствора аминокислот, л; m – масса образца адсорбента, г.

Исследование адсорбции Tyr на нанокристаллическом TiO_2 в диапазоне концентраций от 0,4 до 2,0 мМ не показало какого-либо заметного изменения начальной концентрации аминокислоты при всех рассмотренных температурах. Аналогично, Ile и Trp не адсорбировались на TiO_2 при 40 °С.

3.1.3 Приготовление растворов дипептидов в тяжелой воде

Все пептиды и твердый буфер MES предварительно растворяли в оксиде дейтерия и лиофилизировали перед приготовлением исходных растворов для сорбции из D₂O.

Десять исходных растворов каждого дипептида с концентрацией от 0,4 до 16,0 ммоль/л готовили путем растворения сухих дипептидов в бидистилляте и D₂O. Все исходные растворы доводили до pH = 7,4 с использованием растворов MES (50 ммоль/л) или гидроксида натрия в DDW и D₂O, соответственно. pD исходных растворов в D₂O определяли с помощью уравнения (3.1.3-1):

$$pD = pH_{meter\ reading} + 0,4, \quad (3.1.3-1)$$

где pH – «показания pH-метра» получают с помощью прибора, стандартизированного для считывания pH в растворах H₂O; 0,4 – поправочная постоянная [388–390]. MES-буфер с концентрацией 10 ммоль/л готовили из сухой 2-(N-морфолино)этансульфоновой кислоты, pH доводили до 7,4 с помощью сухого гидроксида натрия.

3.2 Модель сорбции

Измерения адсорбции аминокислот были обработаны с использованием модели Ленгмюра. Удовлетворительное соответствие экспериментальным точкам наблюдалось только для низких концентраций. Однако распространение модели Ленгмюра на весь диапазон экспериментальных данных приводит к неправильному определению константы адсорбции и энергии Гиббса (см. Табл. 3.2-1 и 3.2-2).

Адсорбция из раствора в твердый сорбент может протекать в многослойном режиме [391]. Следуя этому рассмотрению, мы использовали модель Брунауэра, Эммета и Теллера (BET), которая предполагает ленгмюровскую адсорбцию для каждого из слоев (Уравн. 3.2-1) [392].

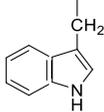
$$A = A_M \frac{K}{\left(1 - \frac{C_E}{C_S}\right) \left[1 + (K-1) \frac{C_E}{C_S}\right]} \frac{C_E}{C_S} \quad (3.2-1)$$

где A – равновесная адсорбция, ммоль/г; A_m – адсорбционная способность адсорбента при насыщении, ммоль/г; K – константа равновесного связывания; C_e – равновесная концентрация аминокислоты в растворе после адсорбции, мМ; C_s – предельная концентрация (ее растворимость при данной температуре) вещества в растворе, мМ [393–395]. Рассчитанные коэффициенты корреляции R^2 попадают в диапазон $0,93 \div 0,99$ для всех полученных изотерм модели ВЕТ.

Мы использовали линейную форму уравнения ВЕТ (3.2-2) для определения константы адсорбции.

$$\frac{\frac{C_e}{C_s}}{A \left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right)} = \frac{1}{A_m K} + \frac{K-1}{A_m K} \frac{C_e}{C_s} \quad (3.2-2)$$

Таблица 3.2-1 – Термодинамические параметры адсорбции нативных аминокислот рассчитанные по модели Ленгмюра

T, K	R-	AA	ΔG , кДж/моль	K	T, K	R-	AA	ΔG , кДж/моль	K
<i>Алифатические АА</i>					<i>Ароматические АА</i>				
273.15	 CH ₃	Ala	7.4	0.04	273.15	 CH ₂ HN=C HC=N	His	7.8	0.03
283.15			2.4	0.35	283.15			9.5	0.02
293.15			1.1	0.63	293.15			10.2	0.01
303.15			0.7	0.74	303.15			13.2	0.01
313.15			-0.8	1.35	313.15			2.3	0.41
273.15	H ₃ C- CH CH ₃	Val	0.9	0.68	273.15	 CH ₂ 	Phe	6.0	0.07
283.15			1.9	0.44	283.15			5.9	0.08
293.15			3.3	0.25	293.15			8.6	0.03
303.15			3.4	0.26	303.15			9.1	0.03
313.15			4.6	0.17	313.15			9.1	0.03
273.15	 CH ₂ H ₃ C-CH CH ₃	Leu	6.9	0.05	273.15		Trp	6.3	0.06
283.15			12.1	0.01	283.15			4.7	0.14
293.15			3.0	0.29	293.15			4.0	0.84
303.15			2.4	0.39	303.15			3.3	0.27
313.15			4.5	0.18	313.15			-	-
273.15	H ₃ C- C-H CH ₂ CH ₃	Ile	10.4	0.01	<i>Полярные АА</i>				
283.15			2.0	0.42	273.15	 CH ₂ CONH ₂	Asn	1.2	0.58
293.15			2.5	0.35	283.15			-0.4	1.19
303.15			11.9	0.01	293.15			7.3	0.05
313.15			-	-	303.15			-2.1	2.34
				313.15	-0.2			1.9	
<i>Неполярные АА</i>									
273.15	 H	Gly	0.4	0.83	273.15	 CH ₂ CH ₂ CONH ₂	Gln	2.2	0.38
283.15			2.0	0.43	283.15			-0.3	1.14
293.15			3.3	0.26	293.15			5.1	0.12
303.15			6.8	0.07	303.15			2.2	0.42
313.15			-1.0	1.47	313.15			2.3	0.42

T, K	R-	AA	ΔG , кДж/моль	K	T, K	R-	AA	ΔG , кДж/моль	K
273.15	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HN} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	Pro	11.2	0.01	273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ser	2.3	0.36
283.15			7.1	0.05	283.15			1.8	0.46
293.15			6.3	0.08	293.15			1.8	0.49
303.15			0.6	0.80	303.15			0.2	0.92
313.15			13.7	0.01	313.15			-2.1	2.20
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Met	-1.7	2.14	273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Thr	4.4	0.14
283.15			-0.1	1.04	283.15			2.7	0.32
293.15			0.7	0.74	293.15			2.3	0.39
303.15			0.3	0.90	303.15			1.4	0.58
313.15			1.1	0.64	313.15			-0.4	1.17
<i>Заряженные АА</i>					<i>Заряженные АА</i>				
273.15	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Lys	3.9	0.18	273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	Asp	2.5	0.33
283.15			15.5	0.001	283.15			0.9	0.69
293.15			7.0	0.06	293.15			0.4	0.85
303.15			5.2	0.13	303.15			1.0	0.68
313.15			3.1	0.31	313.15			-1.7	1.95
273.15	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \ominus \end{array}$	Arg	-6.3	16.27	273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	Glu	2.7	0.31
283.15			-4.8	7.54	283.15			3.3	0.24
293.15			-5.0	7.72	293.15			-0.6	1.27
303.15			-2.4	2.62	303.15			-1.3	1.66
313.15			1.6	0.54	313.15			5.8	0.11

Таблица 3.2-2 – Термодинамические параметры адсорбции 6 дипептидов (в H₂O и D₂O), рассчитанные по модели Ленгмюра

T, K	Дипептид	H ₂ O		D ₂ O	
		ΔG^0 , кДж/моль	K	ΔG^0 , кДж/моль	K
273.15	Ala-Pro	5.4	0.09	4.8	0.12
283.15		8.8	0.02	2.3	0.38
293.15		7.7	0.04	2.6	0.35
303.15		7.8	0.05	0.7	0.75
313.15		7.3	0.06	1.3	0.60
273.15	Leu-Ala	-0.9	1.51	2.7	0.30
283.15		1.1	0.63	4.2	0.17
293.15		3.8	0.21	1.9	0.46
303.15		0.5	0.83	4.1	0.20
313.15		-1.1	1.52	-0.3	1.10
273.15	Thr-Leu	4.0	0.18	4.8	0.12
283.15		4.2	0.17	4.3	0.16
293.15		1.0	0.67	1.7	0.49
303.15		4.4	0.18	-3.9	4.66
313.15		1.9	0.49	1.6	0.54
273.15	Ile-His	3.3	0.23	4.9	0.12
283.15		2.6	0.34	2.6	0.33
293.15		2.7	0.32	1.0	0.68
303.15		4.6	0.16	4.7	0.15
313.15		2.4	0.39	1.5	0.56
273.15	Phe-Ile	6.5	0.06	3.4	0.22
283.15		4.1	0.18	3.4	0.24
293.15		0.3	0.88	-1.8	2.06
303.15		-3.6	4.25	-1.1	1.57
313.15		5.6	0.12	-0.9	1.40
273.15	Met-Met	1.4	0.53	3.0	0.27
283.15		-0.2	1.11	2.1	0.42
293.15		-0.03	1.01	2.9	0.31
303.15		2.8	0.32	5.2	0.13
313.15		3.4	0.27	3.0	0.32

Константу сорбции и адсорбционную емкость адсорбента при насыщении (A_m , ммоль/г) вычисляли по наклону $tga = \frac{K-1}{A_m K}$ и пересечению $\frac{1}{A_m K}$ при $\frac{c_e}{c_s} = 0$ линейного уравнения БЭТ в координатах $\frac{\frac{e_c}{s}}{A(1-\frac{c_e}{c_s})} / \frac{c_e}{c_s}$.

Для определения свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) для каждой температуры использовалось уравнение Вант-Гоффа (3.2-3):

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (3.2-3)$$

где R – постоянная идеального газа, Дж/моль К; T – температура процесса адсорбции, К.

Построив график зависимости ΔG от T , мы определили ΔH как пересечение линейного графика с осью ΔG для каждой L -аминокислоты. Изменение энтропии для каждой температуры определялось из фундаментального соотношения (3.2-4):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.2-4)$$

Термодинамические параметры адсорбции 18 аминокислот, рассчитанные с помощью модели БЭТ, представлены в таблице 3.2-3.

Для определения предельной концентрации C_s каждого дипептида, серии концентрированных растворов в воде и D_2O с избыточным количеством дипептида термостатировали в течение 24 ч при различных температурах (0 – 40 °С). Образцы концентрированных растворов дипептидов аккуратно отбирали, чтобы не было нерастворенного пептида. С помощью анализа ВЭЖХ были определены предельные концентрации дипептидов (Рис 3.2-1).

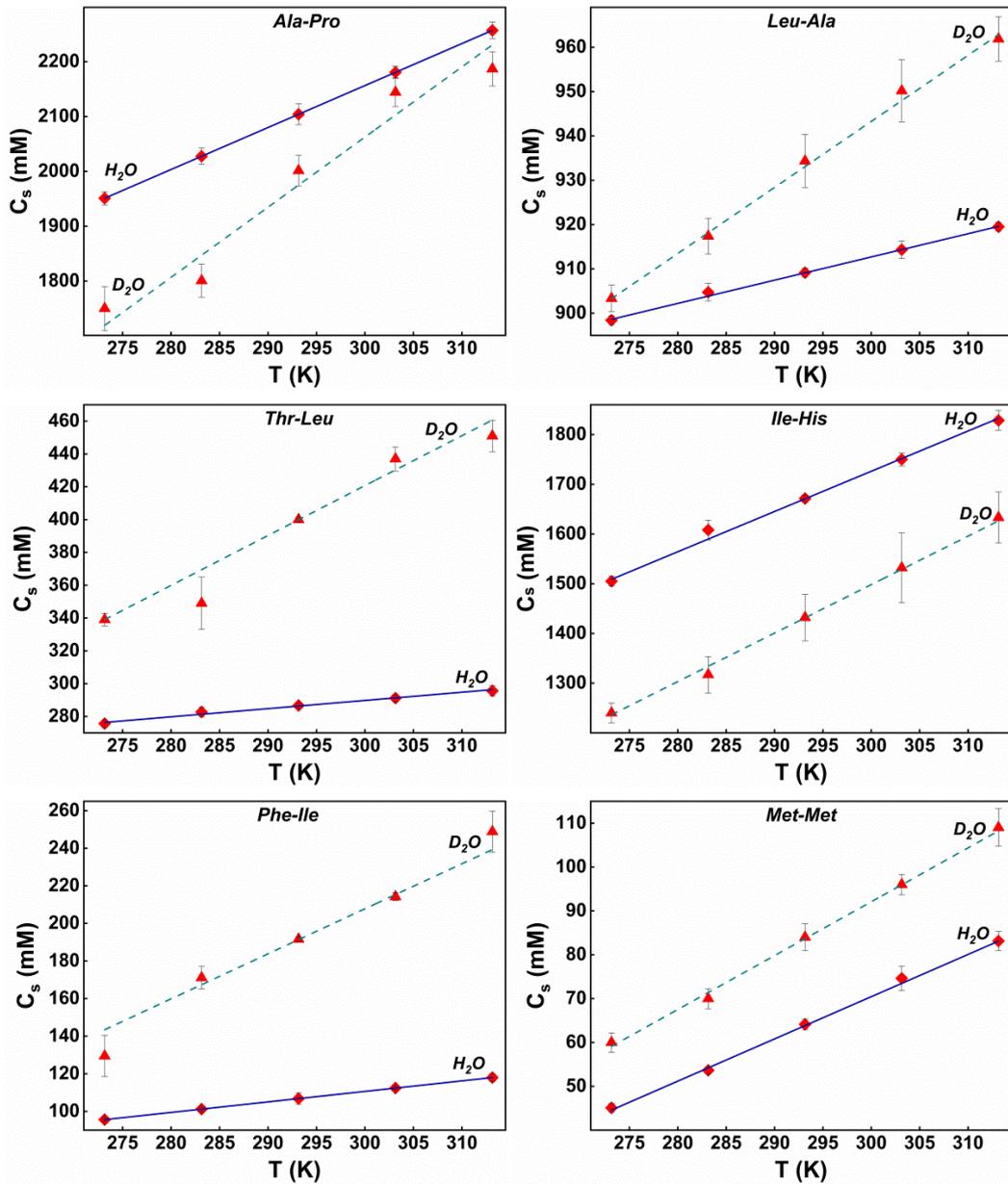


Рисунок 3.2-1 – Предельная растворимость дипептидов (C_s , ммоль/л) в бидистилляте и D_2O при данной температуре

Таблица 3.2-3 – Термодинамические параметры адсорбции протеиногенных аминокислот на нанокристаллическом анатазе

T, K	R-	AA	ΔG , кДж/моль	H, кДж/моль	ΔS , кДж/моль K
<i>алифатические AA</i>					
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ala	-15.5 ± 0.2	13 ± 6	0.10 ± 0.03
283.15			-16.2 ± 0.5		
293.15			-16.7 ± 0.4		
303.15			-17.9 ± 0.2		
313.15			-19.7 ± 0.6		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Val	-14.5 ± 0.2	-10 ± 10	0.00 ± 0.04
283.15			-15.1 ± 0.3		
293.15			-13.3 ± 0.5		
303.15			-14.1 ± 0.6		
313.15			-15.2 ± 0.4		

T, K	R-	AA	ΔG , кДж/моль	H, кДж/моль	ΔS , кДж/моль K
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Leu	-7.9 ± 0.3	0 ± 10	0.05 ± 0.03
283.15			-9.8 ± 0.4		
293.15			-8.8 ± 0.4		
303.15			-10.3 ± 0.3		
313.15			-10.0 ± 0.2		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ile	-11.4 ± 0.4	10 ± 20	0.06 ± 0.07
283.15			-10.0 ± 0.2		
293.15			-11.6 ± 0.2		
303.15			-12.8 ± 0.2		
313.15			-		
<i>ароматические AA</i>					
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HN}=\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{HC}=\text{N} \end{array}$	His	-4.0 ± 0.3	49 ± 9	0.19 ± 0.03
283.15			-6.0 ± 0.3		
293.15			-9.0 ± 0.2		
303.15			-9.4 ± 0.3		
313.15			-11.9 ± 0.3		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Phe	-8.5 ± 0.3	8 ± 3	0.06 ± 0.01
283.15			-8.7 ± 0.4		
293.15			-9.6 ± 0.4		
303.15			-10.4 ± 0.4		
313.15			-10.7 ± 0.5		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	Trp	-4.0 ± 0.2	30 ± 30	0.2 ± 0.1
283.15			-6.4 ± 0.2		
293.15			-9.9 ± 0.3		
303.15			-8.0 ± 0.3		
313.15			-		
<i>неполярные AA</i>					
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array}$	Gly	-15.8 ± 0.2	-3 ± 6	0.05 ± 0.01
283.15			-15.9 ± 0.2		
293.15			-17.1 ± 0.3		
303.15			-16.6 ± 0.5		
313.15			-17.8 ± 0.4		
273.15	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HN} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	Pro	-14.4 ± 0.3	70 ± 40	0.3 ± 0.1
283.15			-13.4 ± 0.4		
293.15			-14.8 ± 0.2		
303.15			-21.2 ± 0.3		
313.15			-26.0 ± 0.5		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Met	-7.5 ± 0.4	34 ± 3	0.15 ± 0.01
283.15			-9.5 ± 0.3		
293.15			-11.0 ± 0.3		
303.15			-12.5 ± 0.3		
313.15			-13.7 ± 0.3		
<i>полярные A. A.</i>					
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	Asn	-7.3 ± 0.4	50 ± 10	0.21 ± 0.04
283.15			-7.7 ± 0.5		
293.15			-10.0 ± 0.5		
303.15			-12.4 ± 0.3		
313.15			-15.4 ± 0.2		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	Gln	-8.9 ± 0.3	20 ± 30	0.10 ± 0.09
283.15			-11.2 ± 0.3		
293.15			-7.9 ± 0.3		
303.15			-12.5 ± 0.2		
313.15			-13.4 ± 0.3		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ser	-16.8 ± 0.1	20 ± 10	0.14 ± 0.03
283.15			-16.7 ± 0.2		
293.15			-18.1 ± 0.2		
303.15			-20.3 ± 0.2		
313.15			-21.8 ± 0.3		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Thr	-11.8 ± 0.1	26 ± 9	0.14 ± 0.03
283.15			-12.4 ± 0.3		
293.15			-14.3 ± 0.2		
303.15			-14.7 ± 0.3		

T, K	R-	AA	ΔG , кДж/моль	H, кДж/моль	ΔS , кДж/моль K
313.15			-17.4 ± 0.3		
<i>Заряженные АА</i>					
273.15	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Lys	-15.7 ± 0.4	20 ± 20	0.13 ± 0.06
283.15			-16.2 ± 0.3		
293.15			-16.4 ± 0.6		
303.15			-17.6 ± 0.3		
313.15			-21.5 ± 0.6		
273.15	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Arg	-16.0 ± 0.5	19 ± 8	0.13 ± 0.03
283.15			-16.6 ± 0.5		
293.15			-18.5 ± 0.5		
303.15			-20.3 ± 0.4		
313.15			-20.4 ± 0.3		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	Asp	-4.4 ± 0.5	20 ± 10	0.08 ± 0.04
283.15			-6.7 ± 0.3		
293.15			-8.0 ± 0.3		
303.15			-8.1 ± 0.4		
313.15			-7.9 ± 0.4		
273.15	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	Glu	-5.7 ± 0.2	2 ± 3	0.03 ± 0.01
283.15			-5.8 ± 0.2		
293.15			-5.8 ± 0.2		
303.15			-6.5 ± 0.2		
313.15			-6.7 ± 0.2		

Таблица 3.2-4 – Термодинамические параметры адсорбции дипептидов на нанокристаллическом анатазе

T, K	Дипептид	H ₂ O			D ₂ O		
		ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль K	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль K
273.15	Ala-Pro	-8.8 ± 0.2	39 ± 8	0.17 ± 0.03	-13.9 ± 0.7	19 ± 7	0.12 ± 0.02
283.15		-9.2 ± 0.3					
293.15		-11.9 ± 0.5					
303.15		-13.0 ± 0.5					
313.15		-15.6 ± 0.6					
273.15	Leu-Ala	-14.3 ± 0.5	22 ± 8	0.13 ± 0.03	-13.0 ± 0.3	23 ± 6	0.13 ± 0.02
283.15		-15.3 ± 1.1					
293.15		-16.5 ± 0.6					
303.15		-17.1 ± 0.6					
313.15		-20.0 ± 0.4					
273.15	Thr-Leu	-6.4 ± 0.5	49 ± 15	0.20 ± 0.05	-7.8 ± 0.9	92 ± 17	0.36 ± 0.06
283.15		-9.1 ± 0.6					
293.15		-9.3 ± 0.5					
303.15		-14.3 ± 0.6					
313.15		-14.0 ± 0.4					
273.15	Ile-His	-13.3 ± 0.3	10 ± 8	0.08 ± 0.03	-12.8 ± 0.3	31 ± 10	0.16 ± 0.03
283.15		-14.1 ± 0.3					
293.15		-14.2 ± 0.4					
303.15		-16.7 ± 0.4					
313.15		-16.2 ± 0.5					
273.15	Phe-Ile	-4.7 ± 0.5	55 ± 9	0.22 ± 0.03	-6.8 ± 0.6	43 ± 9	0.18 ± 0.03
283.15		-5.5 ± 0.9					

Т, К	Дипептид	H ₂ O			D ₂ O		
		ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль К	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль К
293.15		-10.4 ± 0.6			-11.6 ± 0.6		
303.15		-12.1 ± 0.2			-12.0 ± 0.4		
313.15		-12.3 ± 0.6			-14.0 ± 0.2		
273.15	Met-Met	-7.8 ± 0.2	34 ± 4	0.15 ± 0.01	-3.9 ± 1.0	29 ± 9	0.12 ± 0.03
283.15		-9.6 ± 0.3			-6.4 ± 0.3		
293.15		-10.4 ± 0.3			-7.9 ± 0.4		
303.15		-12.0 ± 0.3			-8.7 ± 0.4		
313.15		-14.2 ± 0.3			-9.0 ± 0.3		

3.3 Анализ термодинамических данных сорбции аминокислот

Данные показывают, что адсорбция аминокислот на нанокристаллическом TiO₂ является самопроизвольным процессом ($\Delta G < 0$). Расчетное значение энергии Гиббса для His составило -11,9 кДж/моль при температуре 313,15 К, что близко к ранее раскрытому значению -13,5 кДж/моль при 310,15 К [385]. Рассчитанные значения ΔG для всех исследованных аминокислот составили < 80 кДж/моль, что подтверждает предыдущее предположение о физической адсорбции [396,397].

Направление спонтанного процесса определяется двумя факторами: энтальпийным (ΔH) и энтропийным (ΔS) [398]. Для Gly и Val рассчитанные значения энтальпии являются отрицательными и равны -3,0 кДж/моль и -13,6 кДж/моль соответственно, что указывает на экзотермический характер адсорбции этих аминокислот и соответствует классической концепции термодинамики адсорбции. Более того, расчетное значение ΔH для Gly близко к значению изменения энтальпии, равному -2,2 кДж/моль, которое было измерено для адсорбции Gly на диоксиде кремния [398]. Рассчитанные значения ΔH для всех других наблюдаемых аминокислот указывают на эндотермическую природу адсорбции ($\Delta H > 0$), что означает, что процесс обусловлен энтропией и, вероятно, связан с конформационными изменениями аминокислот или замещением гидратного слоя на поверхности сорбента [399–401].

Было обнаружено, что неопределенности некоторых расчетных энтальпий и энтропий больше, чем сами значения, особенно для случаев Trp, Gln, Val, Leu и Ile. Математически такие ошибки связаны с несовершенным линейным трендом изменения ΔG . Термодинамической причиной больших неопределенностей является одновременная однослойная и многослойная адсорбция с различным энтальпийным и энтропийным вкладом в адсорбцию.

Рассчитанная свободная энергия адсорбции Гиббса имеет тенденцию к росту в алифатическом ряду: Ala, Val, Ile, Leu (Рис. 3.3-1), означая, что высшие гомологи хуже сорбируются чем низшие. Тот факт, что Leu имеет более высокую свободную энергию связи, чем Ile, говорит о том, что разветвленная структура алифатической боковой цепи оказывает такое же сильное влияние на адсорбцию, как и количество атомов углерода в гомологичном ряду.

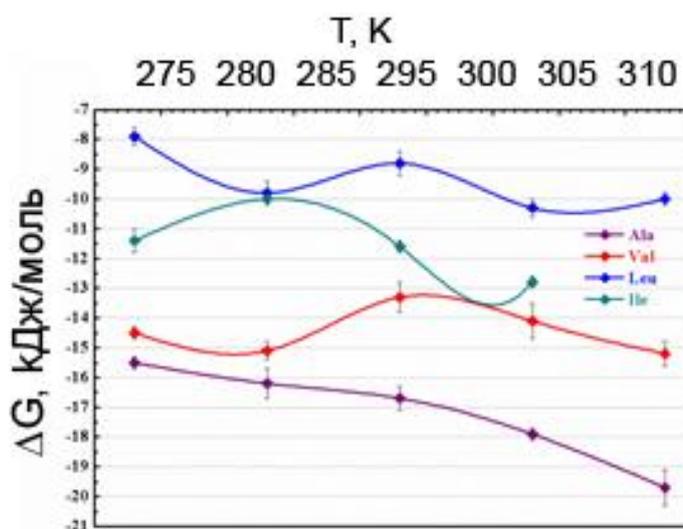


Рисунок 3.3-1 – Зависимости свободной энергии Гиббса адсорбции алифатических аминокислот от температуры

Рост свободной энергии адсорбции в гомологичных рядах также видно на примере гидроксилсодержащих аминокислот, где метилсодержащий Thr является более слабым адсорбатом, чем Ser. Трудно сделать вывод, справедлива ли эта тенденция для амидсодержащих Gln и Asn, поскольку они демонстрируют несколько схожую адсорбционную активность (Рис. 3.3-2). Другой вывод, который следует из анализа полярных аминокислот,

заключается в том, что гидроксильная группа заставляет аминокислоты сильнее связываться с TiO_2 , чем амидная функция (Рис. 3.2-2). Возможное объяснение вытекает из предыдущих расчетов первопринципной молекулярной динамики, которые указывали на прочное связывание между депротонированной гидроксильной группой серина и TiO_2 [48].

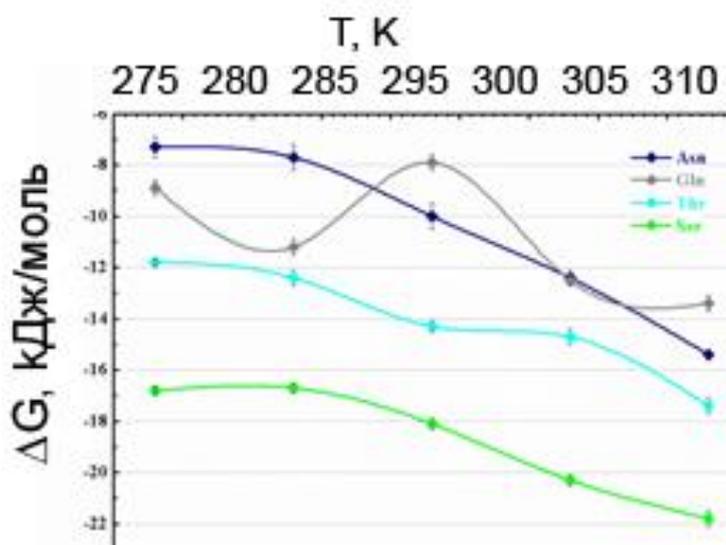


Рисунок 3.3-2 – Зависимости свободной энергии Гиббса адсорбции полярных кислот от температуры

Модели взаимодействия, проявляемые ароматическими и гетероароматическими циклами, включают гидрофобные, полярные, водородные связи, взаимодействия катион- π , амид- π , галоген- π и π -стэкинг [402], что приводит к повышению функциональности и разнообразной адсорбционной активности, как недавно было продемонстрировано в случае гистидина [385]. Следовательно, можно было бы ожидать большего разброса свободных энергий Гиббса адсорбции среди ароматических аминокислот. Однако ароматические аминокислоты Phe и Trp ведут себя как относительно слабые адсорбаты. Это особенно удивительно, поскольку большинство их алифатических аналогов ведут себя несколько иначе: они обладают меньшей свободной энергией адсорбции (Рис. 3.3-3). Мы предполагаем, что стабилизация возможных агрегатов ароматических аминокислот посредством π - π укладки конкурирует с адсорбцией [403]. Напротив, слабое дисперсионное

взаимодействие с между алифатическими боковыми цепями делает соответствующие аминокислоты довольно хорошими связующими по сравнению с ароматическими аналогами.

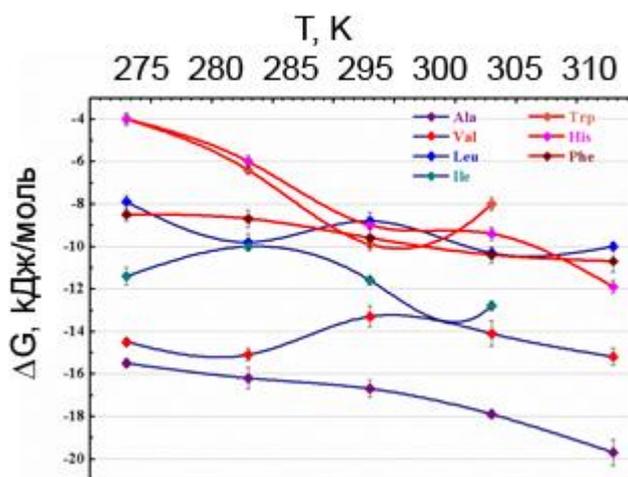


Рисунок 3.3-3 – Зависимости свободной энергии Гиббса адсорбции алифатических (синий) и ароматических (красный) аминокислот от температуры

Согласно недавним спектроскопическим исследованиям [36,38] и предыдущие симуляции [46,47,49] заряженных аминокислот – Arg, Lys, Glu, Asp и – более склонны адсорбироваться на TiO_2 НП поверхность, чем незаряженные аминокислоты. Наши данные показывают, что это справедливо только для основных аминокислот лизина и аргинина, которые проявляют самое сильное сродство, в то время как аспарагиновая и глутаминовая кислоты проявляют самое слабое сродство (за исключением Trp и His при $273 \div 283$ °C). Основываясь на ранее определенных значениях изоэлектрических точек нанокристаллического анатаза [404] поверхность TiO_2 в условиях эксперимента заряжена отрицательно, таким образом, антиподная активность аминокислот с заряженными побочными функциями объясняется преимущественно электростатической природой адсорбции (Рис. 3.3-4).

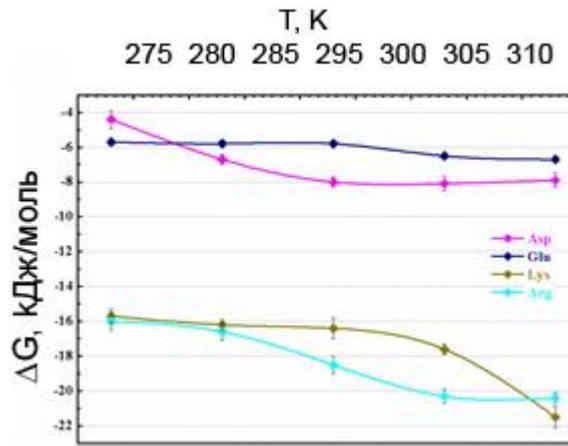


Рисунок 3.3-4 – Зависимости свободной энергии Гиббса адсорбции заряженных аминокислот от температуры

Хотя большинство аминокислот имеют плавный линейный тренд уменьшения свободной энергии Гиббса при нагревании, некоторые проявляют сложное поведение, включая формирование локальных максимумов (Gln, Val) или минимумов (Trp) (Рис. 3.3-5А), интересно совпадающих при 20 °С, или резкое изменение тренда (Pro) (Рис. 3.3-5В). Сложное поведение затрудняет извлечение энтальпии и энтропии, создавая отклонения в ряду энтальпий. Такие аномалии, вероятно, связаны с изменением механизма адсорбции и требуют дополнительных исследований.

Сравнивая значения насыщенности A_m для наблюдаемых 18 аминокислот, рассчитанные по модели ВЕТ, мы установили аффинные последовательности (Табл. 3.3-1).

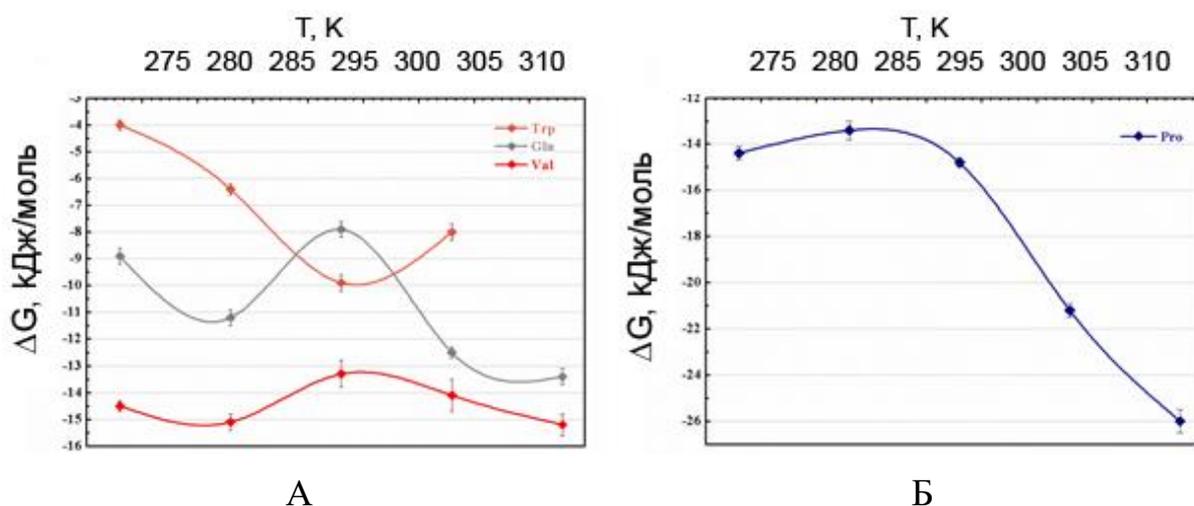


Рисунок 3.3-5 – Зависимости свободной энергии Гиббса адсорбции Trp, Gln, Val (А) и Pro (Б) от температуры

Из таблицы 3.3-1 видно, что аминокислоты His, Met, Lys, Asp, Leu и Phe проявляют самую высокую адсорбционную способность в диапазоне от 273,15 К до 313,15 К, в то время как наихудшими сорбатами являются Ile и Ala. Однако, относительное положение в ряду не является статичным. При изменении температуры все аминокислоты смещаются в пределах рядов аффинности, и относительное положение в ряду для Pro, Gln, Asn и Arg может резко измениться. Такое поведение вызвано различными конкурирующими факторами, такими как степень ионизации, гидрофобные, гидрофильные, структурные свойства аминокислот и т.д. [20].

Таблица 3.3-1 – Адсорбционная ёмкость L -аминокислот A_m на нанокристаллическом диоксиде титана при различных температурах (аминокислоты упорядочены в соответствии с их сродством к TiO_2 , которое уменьшается слева направо)

Т, К	аминокислотам																		
	His [395]	Met[39 4]	Pro[39 3]	Lys[39 3]	Asp[39 3]	Leu[39 3]	Phe[39 3]	Va[39 4]	Glu[39 3]	Thr[39 3]	Gln[39 3]	Ser[39 3]	Trp[39 3]	Ile[39 3]	Asn[39 3]	Arg[39 5]	Gly[39 3]	Ala[39 3]	
273,15																			
A_m	20,33	2,76	1,96	1,95	1,79	1,61	1,46	1,04	0,83	0,74	0,67	0,62	0,58	0,56	0,55	0,52	0,45	0,41	
$soly$	194	122	7712	3001	17	169	117	712	23	445	118	2570	40	230	65	545	1656	1460	
283,15																			
A_m	9,35	3,76	2,04	1,86	1,55	1,34	1,03	0,93	0,89	0,77	0,76	0,67	0,65	0,54	0,54	0,41	0,33	0,32	
$soly$	258	8557	3400	227	145	22	33	726	113	2850	172	656	51	2032	581	178	1510	252	
293,15																			
A_m	4,04	3,28	2,24	2,00	1,66	1,57	1,43	1,31	1,25	1,03	0,77	0,65	0,64	0,60	0,53	0,39	0,32	0,30	
$soly$	322	9221	350	3673	244	32	180	152	49	743	176	3405	859	2447	761	1535	253	60	
303,15																			
A_m	2,70	1,83	1,81	1,56	1,22	1,01	1,00	0,94	0,70	0,69	0,62	0,58	0,49	0,46	0,45	0,30	0,28	0,08	
$soly$	386	4000	409	46	179	190	751	67	329	870	2832	278	81	4690	1241	1657	10362	269	
313,15																			
A_m	2,01	1,71	1,01	0,97	0,93	0,86	0,80	0,77	0,61	0,49	0,39	0,38	0,33	0,26	0,25	0,03			
$soly$	64	450	523	100	219	4289	2586	200	392	3305	768	5633	449	945	1816	11438			

A_m – Адсорбционная ёмкость, ммоль/г. $Soly$ – это предельная растворимость аминокислоты при данной температуре, мМ.

3.4 Изотопный эффект смены растворителя на адсорбцию дипептидов на нанокристаллическом TiO_2

В таблице 3.4 приведены термодинамические данные адсорбции дипептидов на нанокристаллическом TiO_2 в H_2O и D_2O . Адсорбция дипептидов является эндотермическим процессом с положительной энтропией независимо от среды. Более высокие температуры системы способствуют протеканию адсорбции. В обоих случаях адсорбция является энтропийно-движимой, поскольку энтропийная часть сравнима с энтальпийной частью уравнения Гиббса-Гельмгольца ($T\Delta S$). Положительная энтальпия предполагает замещение растворителя растворенным веществом на поверхности TiO_2 [399–401].

Для адсорбции Leu-Ala и Met-Met свободная энергия Гиббса в тяжелой воде выше, чем в легкой, и, напротив, Ala-Pro и Phe-Ile лучше адсорбируются в тяжелой воде, чем в легкой (Рис. 3.4-1). Предыдущее предположение о том, что введение дейтериевой связи увеличивает связывание с поверхностью, не соответствует всем экспериментальным данным. МД-исследование [44] адсорбции пептидов указывает, что свободная энергия адсорбции является результатом равновесия между взаимодействиями пептида с поверхностью и стабилизацией пептида в объеме растворителя. Рассматривая растворитель как третий компонент системы, мы предполагаем, что адсорбция Leu-Ala и Met-Met на TiO_2 в D_2O менее предпочтительна, чем в H_2O , из-за более сильной сольватации в дейтерированной среде. В пользу этого предположения говорит более высокая растворимость этих пептидов в D_2O (Рис. 3.4-1).

Основное правило состоит в том, что тренд свободной энергии Гиббса остается неизменным при изменении растворителя с повышением или понижением энергии, поэтому тренды в двух средах рассматриваются как параллельные линии. Естественно предположить, что растворенное вещество сохраняет свой адсорбционный механизм и конформацию при смене H_2O на D_2O . Однако два пептида, а именно Thr-

Leu и Pe-His, обнаруживают пересечение трендов Гиббса в разных средах, что выражается в двукратном увеличении энтропии в дейтерированной воде по сравнению с H_2O . Эти два пептида состоят из аминокислот с мобильными протонами в боковых цепях: Thr (ОН, рКа 13) и His (Im, рКа 7,0). Это может быть признаком прямого участия групп боковых цепей с подвижными атомами водорода в процессе адсорбции с усилением замещения поверхностного растворителя при переходе к D_2O .

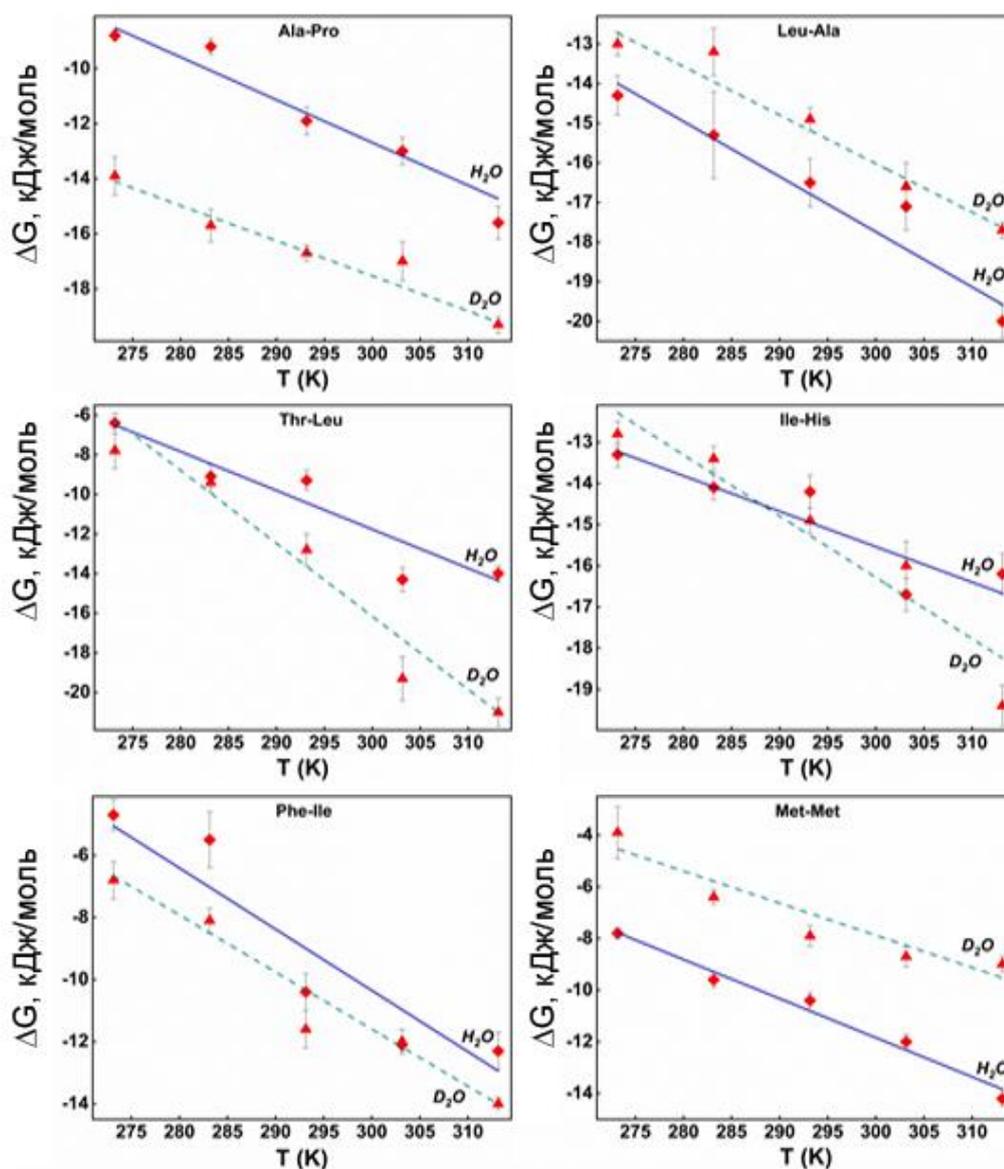


Рисунок 3.4-1 – Зависимости свободной энергии Гиббса адсорбции дипептидов от температуры в H_2O и D_2O

В группе (растворитель) взаимосвязь между энтропией и энтальпией линейна для обеих сред. Приращение энтропии линейно увеличивает энтальпию адсорбции. Согласно Basiuk [398], дипептиды адсорбируются по одному и тому же механизму (рис. 3.4-2).

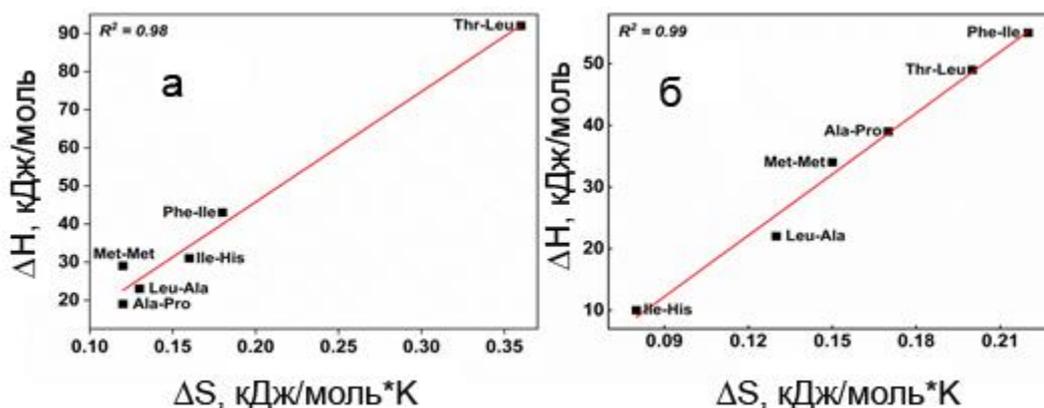


Рисунок 3.4-2 – Энтропийно-энтальпийная компенсация дипептидов в D_2O (а) и H_2O (б)

3.5 QSPR термодинамических параметров аминокислот

Более ранние исследования, посвященные адсорбции аминокислот на TiO_2 , показали, что взаимодействие адсорбат-адсорбент зависит от доли несвязанных электронов в молекулах, размера молекул, и пространственной структуры, полярности химической связи в молекулярных центрах адсорбции. Кроме того, на процесс адсорбции влияет сольватация молекул адсорбата и межмолекулярных и внутримолекулярных связей водорода [48,405].

Мы проанализировали молекулярные характеристики некоторых аминокислот в отношении их термодинамических параметров адсорбции и обнаружили зависимость свободной энергии Гиббса адсорбции при низких температурах ($273,15 \div 303,15$ К) от доли несвязанных электронов P_e (рассчитано по модели MERA) [406]):

$$\Delta G = a + bP_e, \quad (3.5-1)$$

где a и b – параметры; P_e – доля несвязанных электронов.

Значения параметров a и b , коэффициенты корреляции R и стандартные отклонения S (Табл. 3.5-1) указывают на то, что зависимость уменьшается при нагревании до 313,15 К, где она прекращается. На этом этапе появляется а слабая зависимость ΔG от линейных размеров молекул, что может относиться к преимущественно Ван-дер-ваальсову характеру адсорбции. Коэффициенты a и b имеют наибольшие абсолютные значения при 273,15 К, в то время как при температурах 283,15 ÷ 303,15 К они уменьшаются и различаются незначительно.

Таблица 3.5-1 – Значения параметров a и b для различных температур, коэффициенты корреляции R и стандартные отклонения S

Т, К	a	b	R	S , кДж/моль
273,15	99	-409	0,867	2,3
283,15	84	-356	0,844	2,2
293,15	75	-328	0,795	2,4
303,15	82	-355	0,694	3,6

Чем больше доля несвязанных электронов в системе, тем больше вероятность связывания неразделенных электронных пар с атомами титана. Значения P_e представлены в таблице 3.5-2.

Энтальпия адсорбции зависит от частичного заряда α -азота Q_N и разницы энергий ВЗМО и НСМО Δ (все квантовые характеристики рассчитаны на теоретическом уровне DFT B3LYP 6/311G(d,p) для цвиттерионных форм аминокислот). Зависимость следующая:

$$\Delta H = 660 - 650\Delta + 960Q_N, \quad (3.5-2)$$

где Δ – разница энергий ВЗМО и НСМО, по Хартри; Q_N – заряд α - азота. Коэффициент корреляции равен 0,838, стандартное отклонение равно 13 кДж/моль. Значения Δ и Q_N приведены в таблице 3.5-2.

Аминокислоты адсорбируются преимущественно с эндотермическим эффектом. Увеличение Q_N и уменьшение Δ приводят к более высокой энтальпии процесса, что свидетельствует о значительной роли взаимодействий “голова к хвосту” между аминокислотами в водных

растворах. Адсорбция аминокислот представляет собой многоэтапный процесс, который включает в себя:

- разрушение агломератов аминокислот “от головы к хвосту” в растворе аминокислот;

- сольватация свободной аминокислоты;

- взаимодействие аминокислоты с поверхностью TiO_2 ;

где только первая стадия является эндотермической. Интересно, что ΔH коррелирует с энергией $-COO^- \dots H_3N^+$ водородная связь.

Таблица 3.5-2 – Значения доли несвязанных электронов (P_e), энергетической щели между НОМО и LUMO (Δ), α частичного заряда азота (Q_N), доли атомов азота в несвязанных электронах (P_{Ne}) и минимального момента инерции (I)

AA	P_e	Δ, Ha	Q_N, u	P_{Ne}	$I, Da \text{ \AA}^2$
<i>алифатические</i>					
Ala	0,2799	0,2582	-0,502	0,5574	103,85
Val	0,2729	0,2664	-0,503	0,5707	249,92
Leu	0,2729	0,2678	-0,503	0,5741	208,47
Ile	0,2717	0,2662	-0,504	0,574	201,70
<i>ароматические</i>					
His	0,259	0,2128	-0,498	0,7381	648,42
Phe	0,265	0,2348	-0,502	0,5734	283,40
Trp	0,2788	0,1918	-0,503	0,5588	178,15
<i>неполярный</i>					
Gly	0,2858	0,2672	-0,524	0,5424	93,22
Pro	0,2695	0,2545	-0,444	0,7039	115,60
Met	0,2583	0,2171	-0,504	0,5684	177,68
<i>полярные</i>					
Asn	0,261	0,2328	-0,503	0,5447	177,56
Gln	0,2583	0,2510	-0,503	0,5588	218,58
Ser	0,2738	0,2523	-0,504	0,5576	177,50
Thr	0,2687	0,2599	-0,501	0,5679	219,64
<i>заряженные</i>					

AA	P_e	Δ, Ha	Q_N, u	P_{Ne}	$I, Da \text{ \AA}^2$
Lys	0.2814	0.2461	-0.503	0.5646	166.13
Arg	0.2748	0.2315	-0.505	0.6311	192.08
Asp	0.2542	0.2587	-0.499	0.5606	226,53
Glu	0,2572	0,2553	-0,503	0,5683	193,69

Энтропия адсорбции аминокислот незначительно зависит от частичного заряда азота в α -положении в соответствии с уравнением (3.5-3). Значения параметров a_1 и b_1 при различных температурах, коэффициенты корреляции R и стандартные отклонения S представлены в таблице 3.5-3.

$$\Delta S = a_1 + b_1 Q_N, \quad (3.5-3)$$

Таблица 3.5-3 – Значения параметров a_1 и b_1 при разных температурах, коэффициенты корреляции R и стандартные отклонения S

T, K	a_1	b_1	R	S, кДж/моль
273,15	1,93	3,64	0,681	0,063
283,15	1,83	3,44	0,678	0,060
293,15	1,79	3,37	0,653	0,062
303,15	1,83	3,43	0,673	0,062
313,15	1,85	3,48	0,682	0,062

Как и в случае свободной энергии Гиббса, параметры уравнения имеют наибольшие абсолютные значения при 273,15 К, в то время как при температурах 283,15 ÷ 303,15 К они уменьшаются и отличаются незначительно. Зависимость энтропии от молекулярных характеристик очень слабая, и коэффициенты корреляции не превышают значения 0,7.

При температурах 273,15 К (Уравн. 3.5-4) и 303,15 К (Уравн. 3.5-5) насыщение A_m зависит от частичного заряда карбонильного кислорода и от разницы энергий между НСМО и ВЗМО. Поскольку первый слой адсорбируется с помощью аммониевых групп, как описано ранее [385,407], свободные карбоксилатные группы действуют как центры второго адсорбционного слоя. Уравнения (3.5-4) и (3.5-5) описывают многослойную

адсорбцию аминокислот при низких температурах как процесс, управляемый COO^- группами, посредством образования водородной связи с аммонийными группами второго слоя. Образование второго слоя происходит при переносе электронной плотности от ВЗМО, локализованного на отрицательно заряженной карбоксилатной группе, к НСМО, локализованному на положительно заряженных атомах водорода аммонийной группы второго слоя.

$$A_m = 102 - 146\Delta + 190Q_O, R = 0,707, S = 3,60 \quad (3.5-4)$$

$$A_m = 17,7 - 13,1\Delta + 41Q_O, R = 0,709, S = 0,51 \quad (3.5-5)$$

Для температур 273,15 и 283,15 К (Уравн. 3.5-6) A_m зависит от доли атомов азота в несвязанных электронах P_{Ne} (рассчитано по модели MERA) [406]) и минимальный момент инерции I . При 293,15 К (равный 3.5-7) минимальный момент инерции перестает быть важным фактором (Табл. 3.5-4). Начиная с 303,15 К, эта зависимость теряется, вероятно, потому, что для количества аминокислот второй слой не сформирован (действительно, во многих случаях насыщенность значительно снижается). При температуре 313,15 К насыщение начинает зависеть от зарядов карбонильного кислорода Q_O и α -водорода Q_H (Уравн. 3.5-4).

$$A_m = a_2 + b_2P_{Ne} + c_2I \quad (3.5-6)$$

$$A_m = a_2 + b_2P_{Ne} \quad (3.5-7)$$

Таблица 3.5-4 – Значения параметров a_2 , b_2 и c_2 для различных температур, коэффициенты корреляции R и стандартные отклонения S

Т, К	a_2	b_2	c_2	R	S , ммоль/г
273,15	-18,8	25,5	0,0282	0,942	1,7
283,15	-13,4	22,5	0,0084	0,931	0,85
293,15	-7,2	14,6	-	0,776	0,67

$$A_m = 8,2 + 32,6Q_O + 21,7Q_H, R = 0,788, S = 0,35 \quad (3.5-8)$$

3.6 Моделирование комплексообразования аминокислот с наночастицами TiO₂

Анализ общей энергии комплексов диоксида титана с цвиттерионами аминокислот показал, что комплексообразование аминокислоты более благоприятно протекает в ее цвиттерионной форме (Табл. 3.6-1). Исследование адсорбции Pro на TiO₂ (110) фотоэлектронной спектроскопией [408], *ab initio* исследование Gly на анатазе (101) [409], и компьютерное исследование адсорбции Cys на рутиле (110) [410] пришли к выводу, что цвиттерионы менее стабильны на поверхности, чем нейтральные структуры. Преобладающий режим адсорбции цвиттериона аминокислоты на поверхности TiO₂ до конца не установлен и варьируется в зависимости от условий и применяемого метода. В некоторых сообщениях предполагается, что аминокислота подвергается лигандному обмену или стабилизации у атома Ti через карбоксильную группу [38–40,411–417], другие описывают режимы смешанной адсорбции с участием групп боковой цепи [36,48,418]. Только в двух исследованиях сообщалось, что аминокислоты связываются с отрицательно заряженным кислородом TiO₂ с α -аммонийной группой [385,407].

Таблица 3.6-1 – Полная энергия комплекса “аминокислота-диоксид титана” в молекулярном виде (E₁) и в цвиттерионной форме (E₂)

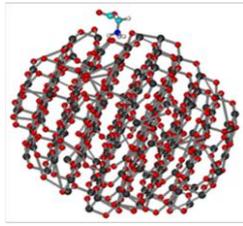
AA	E ₁ , кДж/моль	E ₂ , кДж/моль
<i>Алифатические аминокислоты</i>		
Ala	-738,1	-859,7
Val	-720,2	-819,7
Leu	-716,9	-827,0
Ile	-714,3	-849,7
<i>Ароматические аминокислоты</i>		
His	-634,5	-779,1
Phe	-723,0	-825,7
Trp	-687,3	-791,7
<i>Неполярные аминокислоты</i>		
Gly	-741,1	-860,8

AA	E_1 , кДж/моль	E_2 , кДж/моль
Pro	-676.8	-727.7
Met	-730.8	-845.4
<i>Полярные аминокислоты</i>		
Asn	-749.5	-829.1
Gln	-754.7	-868.4
Ser	-749.4	-850.9
Thr	-729.4	-833.4
<i>Заряженные аминокислоты</i>		
Lys	-727.3	-851.8
Arg	-712.5	-806.9
Asp	-735.8	-886.5
Glu	-735.8	-871.7

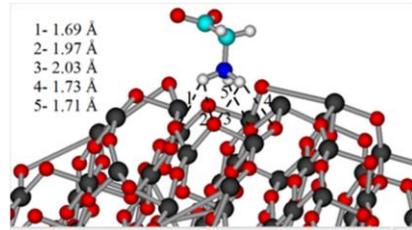
Структурное моделирование комплексов “аминокислота-TiO₂” для Gly, Asn, Arg, Ala и Asp показало, что аммонийная группа аминокислоты встроена в дефект наночастицы с образованием двух типов восстановленных контактов: двухцентровой водородной связи и раздвоенной водородной связи с диоксидом титана.

В случае глицина (Рис. 3.6-1 а и б) два атома водорода аммонийной группы образуют раздвоенные водородные связи N-H \cdots O с кислородом диоксида титана с межмолекулярными расстояниями 1,69 Å, 1,97 Å и 2,03 Å, 1,73 Å соответственно. Кроме того, аммонийная группа глицина образует одну двухцентровую водородную связь с кислородом диоксида титана N-H \cdots O с межмолекулярным расстоянием 1,71 Å.

Gly

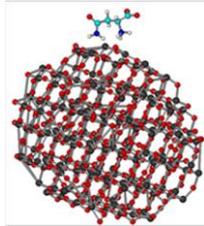


(а)

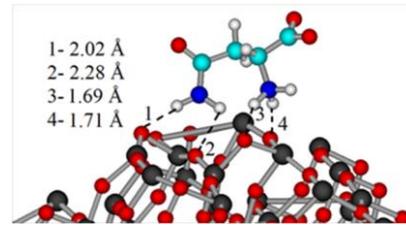


(б)

Asn

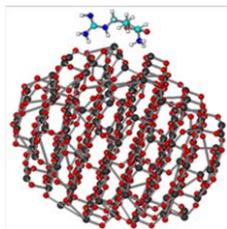


(в)

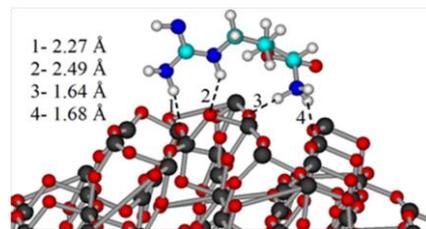


(г)

Arg

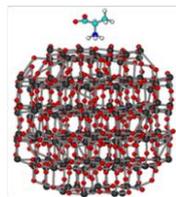


(д)

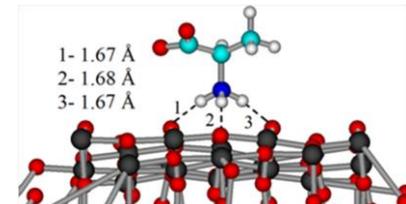


(е)

Ala

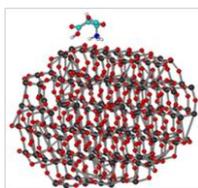


(ж)

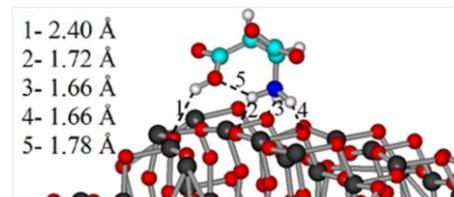


(з)

Asp



(и)



(к)

Рисунок 3.6-1 – Структура комплексов аминокислота-TiO₂: глицин (а, б), аспарагин (в,г), аргинин (д, е), аланин (ж, з) и аспарагиновая кислота (и, к). С – голубой, О – красный, Н – белый, N – темно-синий, Ti – серый

Аммонийная группа аланина (Рис. 3.6-1ж и з) и аспарагиновой кислоты (Рис. 3.6-1и и к) ориентирована на кислород диоксида титана, образуя три двухцентровые водородные связи. Аспарагиновая кислота образует четыре водородные связи с атомами кислорода наночастицы через свою аммонийную группу и боковые карбоксильные группы с межмолекулярным расстоянием 1,66 Å, 1,66 Å, 1,72 Å и 2,40 Å соответственно. Аммониевая группа действует как основной сайт связывания в соответствии с предыдущим исследованием методом рентгеновской спектроскопии [392]. Его боковая карбоксильная группа образует внутримолекулярную водородную связь (1,78 Å), стабилизирующую комплекс, и слабую связь с поверхностным кислородом, как ранее сообщалось Пасти [38]. Карбоксильная группа остается открытой для формирования второго сорбционного слоя (Рис. 3.6-1и и к).

3.7 Комплексообразование дипептидов с наночастицами TiO_2

Анализ комплексов « $\text{TiO}_2 - {}^1\text{H}$ -дипептид» показал, что дипептиды ориентированы протонированными аминогруппами к поверхности анатаза. Депротонированная карбоксильная группа может частично взаимодействовать с поверхностью (например, Leu-Ala, Thr-Leu), может быть отвернута от поверхности (Phe-His, Ala-Pro, Met-Met, Phe-Ile) или может образовывать водородные связи с молекулами второго адсорбционного слоя. Боковые цепи дипептидов также взаимодействуют с поверхностью наночастиц, что увеличивает устойчивость комплексов.

Комплекс « $\text{TiO}_2 - {}^1\text{H}$ -Phe-His» имеет максимальную полную энергию (20,20 кДж/моль) со следующими особенностями: аминогруппа ориентирована к поре наночастицы, алифатический хвост изолейцина расположен близко к поверхности, а имидазольный фрагмент отвернут от поверхности анатаза и не участвует во взаимодействии (Рис. 3.7-1).

Аминогруппа взаимодействует с атомами кислорода диоксида титана, образуя водородные связи $\text{N}^1\text{H}\dots\text{O}$ с двусвязанными атомами кислорода с межмолекулярными расстояниями 1,66 Å, 1,69 Å и с

трисвязанным кислородом с межмолекулярными расстояниями 1,73 Å. Углеводородный фрагмент дипептида образует короткую связь с титаном $\text{C-H}\dots\text{Ti}$ (2,68 Å). Несмотря на высокую полную энергию комплекса, этот комплекс характеризуется минимальной свободной энергией Гиббса и минимальной энтропией адсорбции. Межмолекулярные взаимодействия создают предпосылки для второго слоя адсорбции дипептидов. Открытые функциональные группы могут взаимодействовать с молекулами второго адсорбционного слоя, что снижает свободную энергию Гиббса.

Дейтерирование дипептида изменяет его конформацию и расположение молекулы на поверхности TiO_2 , усиливая межмолекулярное взаимодействие. Основным межмолекулярным контактом по-прежнему остается поверхностный кислород – аминогруппа. Аминогруппа образует дейтериевую связь $\text{N}^2\text{H}\dots\text{O}$ с двухсвязанными атомами кислорода диоксида титана с межмолекулярными расстояниями 1,74 Å, 1,67 Å и трисвязанным кислородом с межмолекулярными расстояниями 1,68 Å. Дейтерий дипептидной связи образует дейтериевую связь с бисвязанным кислородом диоксида титана с межмолекулярным расстоянием 1,72 Å. Внутримолекулярная дейтериевая связь $\text{N}^2\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ между карбоксильной группой и имидазольным фрагментом дипептида (2,10 Å) придает комплексу устойчивость (Рис. 3.7-1б).

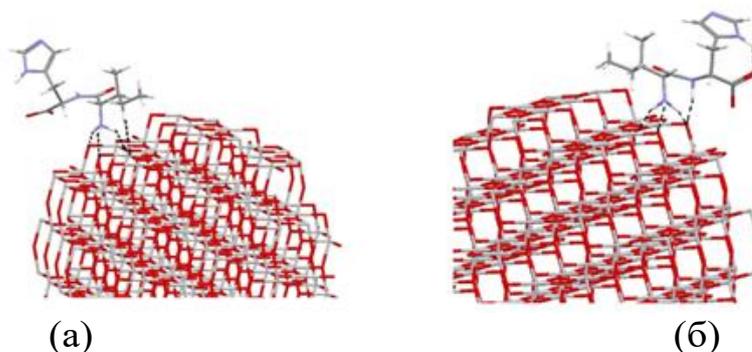


Рисунок 3.7-1– Структура комплекса « TiO_2 – 1H-He-His» (а) и комплекса « TiO_2 2H-He-His» (б)

В случае комплекса «TiO₂ – Ala-Pro» межмолекулярное взаимодействие N-²H...O наблюдается только между дейтерированной аминогруппой и кислородом TiO₂ с межмолекулярными расстояниями 1,68 Å и 1,67 Å (с двусвязанными кислородами), 1,72 Å (с трисвязанным кислородом) (рис. 3.7-2). Установленные структурные особенности комплексов «TiO₂ – дипептид» показывают, что механизм адсорбции дипептида на поверхности анатаза сохраняется независимо от растворителя.

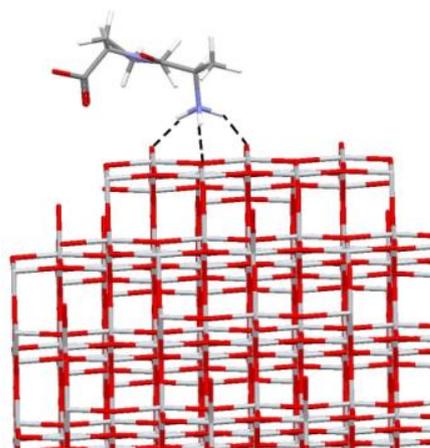


Рисунок 3.7-2 – Межмолекулярные взаимодействия в ²H-комплексе «TiO₂ – Ala-Pro»

Суммарная энергия комплексов диоксида титана для ²H-дипептидов ниже, чем для ¹H-дипептидов. Это явление можно объяснить меньшей амплитудой колебаний связей с дейтерием, что обеспечивает меньшее отталкивание от наночастиц. Единственным исключением является «TiO₂ – Phe-Phe», в котором суммарная энергия комплекса для ¹H-дипептид ниже, чем для ²H-дипептида. В обеих средах адсорбция пептида на наночастицах происходит по аминокетонам с образованием двух коротких контактов N-¹H...O 1,66 Å и 1,68 Å для ¹H-дипептида и N-²H...O 1,66 Å и 1,64 Å для ²H-дипептида (Рис. 3.7-3), что должно приводить к более сильному связыванию дейтерированного дипептида. Однако в ¹H-Phe-Phe водород дипептидной связи взаимодействует с ароматической системой

фенилаланина, образуя контакт N- $^1\text{H}\dots\pi$ с 2,39 Å. Аналогичное взаимодействие N- $^2\text{H}\dots\pi$ наблюдается для комплекса ^2H -Phe-Ile, но с более длинным ван-дер-ваальсовым расстоянием в 3,01 Å. Также, короткая связь C-H...O между углеводородным фрагментом изолейцина и двусвязанным кислородом поверхности анатаза короче для гидрогенизированного (2,59 Å), чем для дейтерированного комплекса 2,72 Å. Внутримолекулярная стабилизация и контакты алифатического водорода с поверхностным кислородом приводят к более сильной координации гидрированного пептида с частицей, чем дейтерированного пептида.

Анализ значений свободной энергии Гиббса показал, что комплексы наночастиц с Ala-Pro, Phe-Ile, Thr-Leu более стабильны в ^2H -форме, а с Leu-Ala, Met-Met в ^1H -форме. Высокие значения свободной энергии Гиббса как в ^2H -, так и в ^1H -формах наблюдаются для «TiO₂ – Ile-His» и «TiO₂ – Leu-Ala». Моделирование и расчет полной энергии показали, что максимальную полную энергию имеет комплекс «TiO₂ – Ile-His», а наиболее стабильным комплексом является «TiO₂ – Leu-Ala».

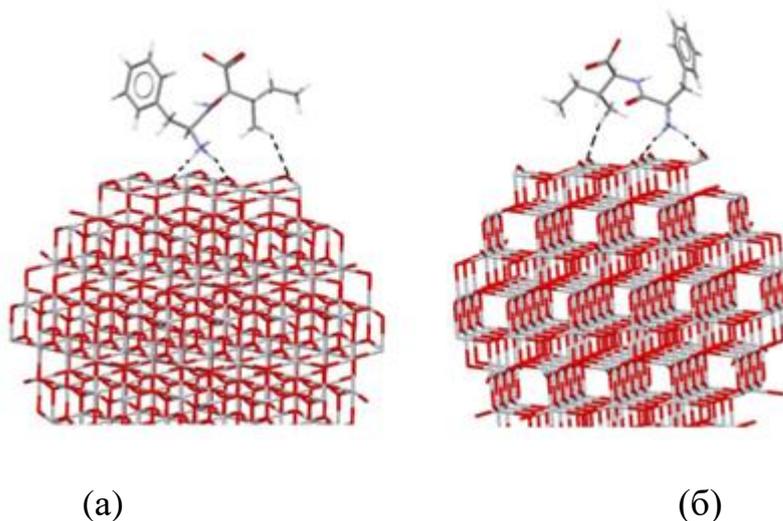


Рисунок 3.7-3 – Межмолекулярные взаимодействия в комплексе «Phe-Ile – TiO₂»: «TiO₂ – ^2H -дипептид» (a), «TiO₂ ^1H -дипептид» (б)

Эллипсоидная форма дипептида Leu-Ala влияет на выбор контакта связывания. ^1H -дипептид ориентирован на сглаженную область наночастицы так, что протонированный амин, дипептидная связь и алифатические фрагменты связываются с поверхностью (Рис. 3.7-4). Протонированная аминогруппа образует водородные связи с кислородом наночастицы с расстояниями 1,66 Å ($\text{N}^1\text{H}\dots\text{O}$), 1,75 Å ($\text{N}^1\text{H}\dots\text{O}$) и 1,67 Å ($\text{N}^1\text{H}\dots\text{O}$). Два двусвязанных атома кислорода диоксида титана образуют раздвоенные водородные связи: в первом случае водородная связь $^1\text{H}\dots\text{O}\dots^1\text{H}$ с двумя разными аминогруппами (1,67 Å и 2,39 Å), во втором случае водородная связь $\text{N}^1\text{H}\dots\text{O}\dots\text{H}\text{C}$ с водородом дипептида (1,66 Å) и с водородом углеводородного фрагмента (2,59 Å). Депротонированная карбоксильная группа образует ван-дер-ваальсовый контакт $\text{O}\text{C}(\text{O})\dots\text{O}$ с двусвязанным кислородом анатаза (3,26 Å), увеличивая устойчивость комплекса.

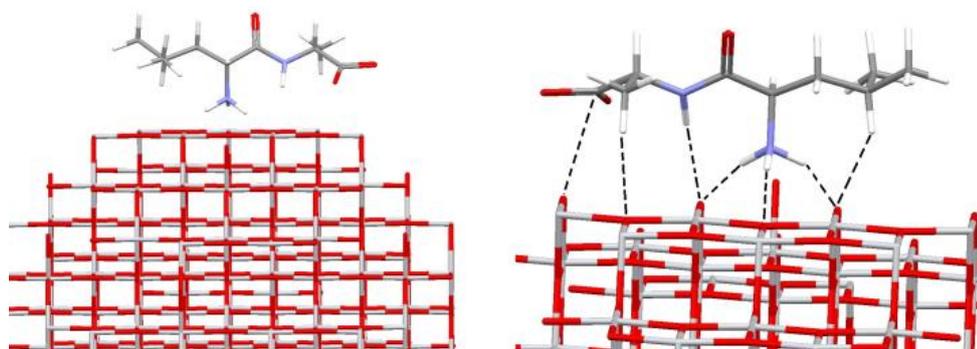


Рисунок 3.7-4 – Смоделированная структура комплекса « ^1H -Leu-Ala - TiO_2 »

В отличие от $^1\text{H}_2\text{O}$, Leu-Ala в D_2O ориентирован на неровную поверхность наночастицы. Аминогруппа дипептида образует дейтериевые связи $\text{N}-^2\text{H}\dots\text{O}$ с двусвязанными атомами кислорода наночастицы с межатомными расстояниями 1,99, 1,65 и 1,70 Å. Во втором контакте кислород TiO_2 является бифуркатным центром и взаимодействует с двумя разными аминогруппами с межмолекулярными расстояниями $\text{N}-^2\text{H}\dots\text{O}$ 1,70 Å и $\text{N}-^2\text{H}\dots\text{O}$ 1,64 Å.

Водороды алифатического фрагмента лейцина и аланина образуют короткие связи Ti...H-C с расстояниями 2,99 и 2,70 Å, соответственно. Карбоксильная группа дипептида ориентирована в сторону TiO₂ так, что атомы титана взаимодействуют с углеродом на расстоянии 3,28 Å (Рис. 3.7-5). Таким образом, многочисленные межмолекулярные взаимодействия Leu-Ala с наночастицами стабилизируют комплекс и снижают его полную энергию.

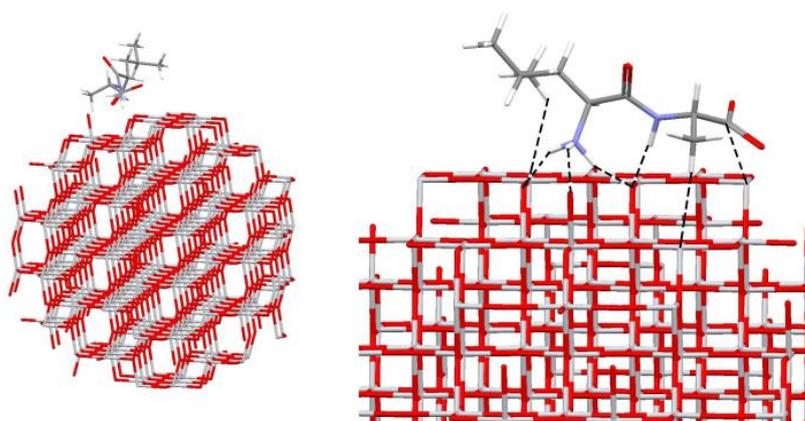


Рисунок 3.7-5 – Смоделированная структура комплекса «²H-Leu-Ala – TiO₂»

Заключение к главе

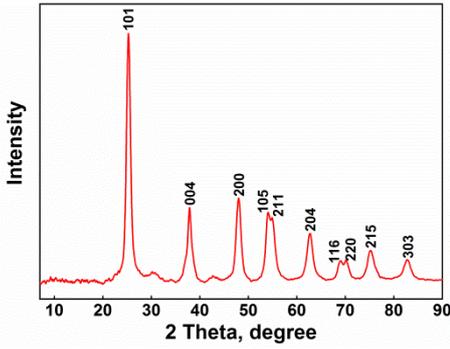
Впервые установлены термодинамические параметры сорбции 18 протеиногенных аминокислот с оксидом титана. Показано, что сорбция адекватно описывается уравнением БЭТ и носит энтропийно-движимый характер. Впервые проанализированы особенности сорбции аминокислот в зависимости от структуры боковой цепи. Необычным оказалось большее сродство алифатических аминокислот к оксидной фазе, чем ароматических. Анализ фундаментальных параметров сорбции и сопоставление с расчетной геометрией аминокислот на модельных наночастицах однозначно указывает на преобладание связывания их с оксидом через аммониевую группу.

Сопоставление термодинамики сорбции дипептидов в тяжелой и обычной воде указывает на сложный характер сорбции и существенную роль растворителя в процессе. Подвижные протоны боковой цепи также участвуют в процессе адсорбции. Определен изотопный эффект изменения физико-химических параметров сорбции дипептидов, который указывает на прямое участие протонов воды в сорбции биомолекул. Компьютерное моделирование также подтверждает преимущественное связывание биомолекул через аммониевую группу.

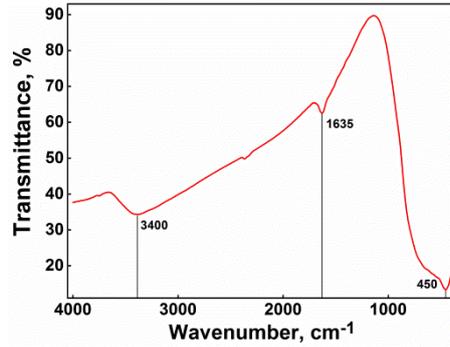
ГЛАВА 4 КОНТРОЛИРУЕМАЯ ХЕМОСОРБЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ТИТАНА

4.1 Описание сорбента

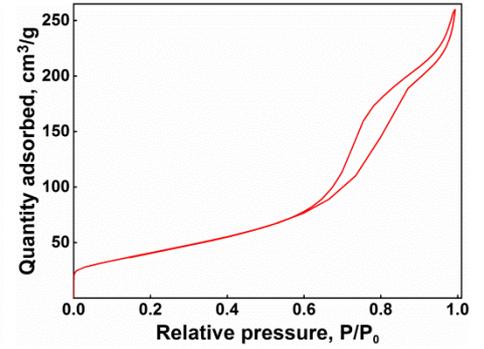
Для изучения молекулярных дефектов на нанокристаллическом оксиде титана были наработаны две серии нанокристаллического оксида титана по известной методике, описанной в нашей группе ранее [419]. Был использован золь-гель метод. В качестве прекурсора TiO_2 был использован изопропоксид титана (IV) [66]. Синтез проводили в растворе изопропанола, в качестве гидролизующего реагента использовали воду. После добавления воды полученный раствор изопропанола кипятили с обратным холодильником в течение 60 часов. Полученные частицы TiO_2 три раза промывали дистиллированной водой, сушили. Первый образец (TiO_2_{450}) прокалили до $450\text{ }^\circ\text{C}$, второй (TiO_2_{500}) до $500\text{ }^\circ\text{C}$, при скорости нагревания $6,25\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, после чего материалы немедленно вынимали из печи. Основные характеристики материалов представлены на рисунке 4.1-1.

TiO₂_450 °C

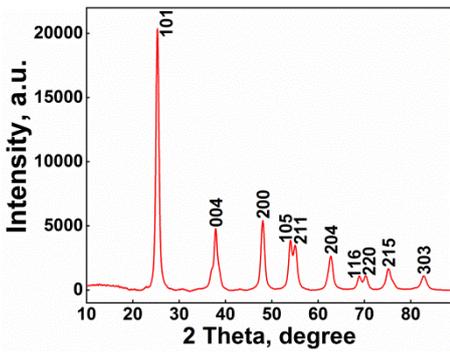
(а)



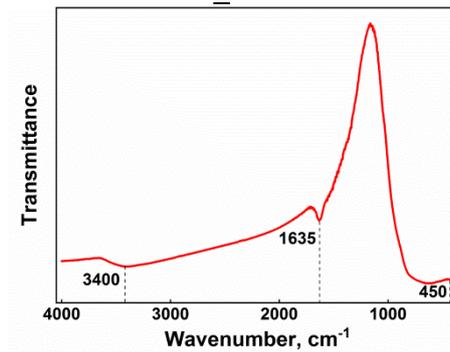
(б)



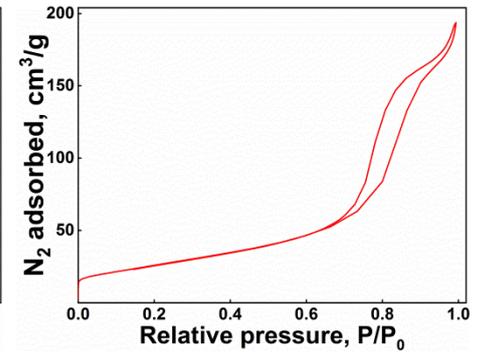
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 4.1-1 – Основные характеристики синтезированных образцов TiO₂

Таблица 4.1-2 – Основные характеристики синтезированных образцов оксида титана

	TiO ₂ 450 °C	TiO ₂ 500 °C
Размер кристаллов, nm	9,1	11,6
Площадь поверхности, м ² /г	132	94

На рисунке 4.1-1а,г показаны рентгенограмма прокалённых образцов TiO₂. Значения характеристик 2 θ и плоскостей [hkl] составляют 25,36° [101], 38,01° [004], 48,10° [200], 54,11° [105], 54,98° [211], 62,76° [204], 68,96° [116], 70,30° [220], 75,25° [215] и 82,77° [303], это соответствует тому, что полученные частицы имеют кристаллическую структуру анатаза [384]. Наиболее интенсивные пики рутила и брукита при 27° и 30° соответственно не были обнаружены, т.е. кристаллическая фаза полученного диоксида титана представляет собой 100 % анатаз. Средний размер кристалла в образцах

рассчитан по уравнению Шеррера с использованием FWHM наиболее интенсивного пика анатаза при $25,36^\circ$ и соответствует 9,1 и 11,6 нм.

Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (см. Рис. 4.1-1б,д) образцов имеют широкую полосу при $400 \div 900 \text{ см}^{-1}$, которая относится к колебаниям кристаллической решетки диоксида титана [420,421]. Полоса адсорбции при $3000 \div 3700 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям поверхностных гидроксильных групп, а небольшие полосы при 1635 см^{-1} соответствует режиму деформации связей O-H [422,423].

Удельная площадь поверхности рассчитывалась на основе метода БЭТ и равна 132 и 94 м²/г для образцов TiO₂_450 и TiO₂_500 соответственно. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, согласуется с результатами, сделанными из наблюдения ПЭМ. Весовой процент аморфной фазы составляет $1,1 \pm 0,5 \%$.

ПЭМ-изображения частиц TiO₂ (500) на рисунке 4.1-2а-в показывают явную высокую степень кристалличности синтезированного материала с измеренными полосами решетки, соответствующими граням (101) анатаза (Рис. 4.1-2б). Нанокристаллы TiO₂ являются анизотропными, их размеры варьируются в диапазоне от 5 до 20 нм (Рис. 4.1-2в), а средний размер кристаллов, рассчитанный на основе гауссовой аппроксимации распределения по размерам, составляет $9,8 \pm 2,3 \text{ нм}$, (см. Рис. 4.1-3).

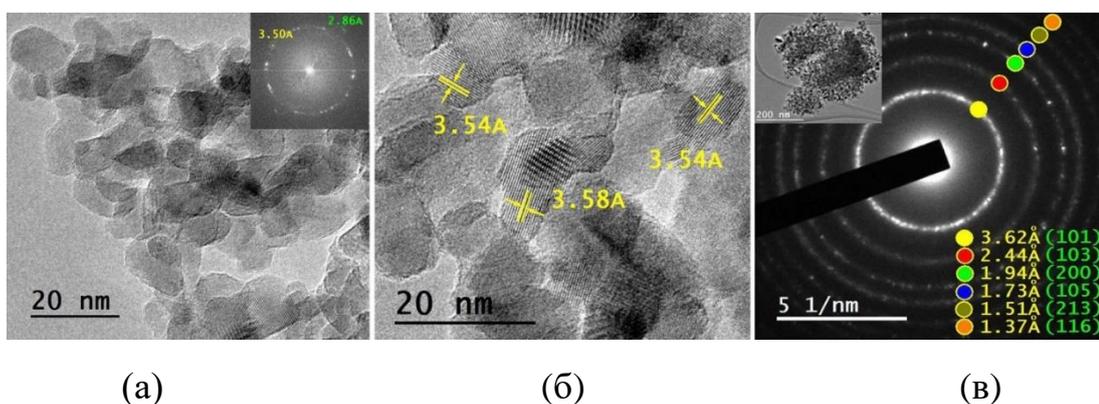


Рисунок 4.1-2 – ПЭМ микрографии (А, Б) и соответствующая электронная дифракционная картина (SAED) (В)

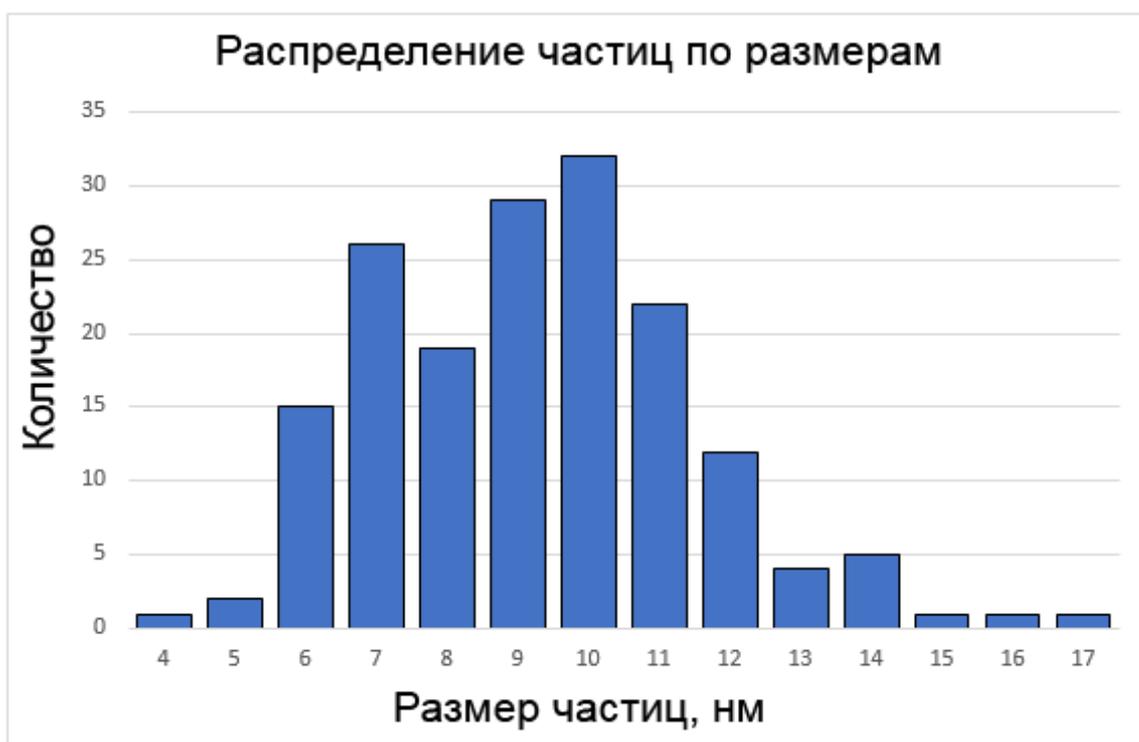


Рисунок 4.1-3 – Распределение по размерам частиц согласно данным ПЭМ

Размер популяции = 170 наночастиц.

Минимальный размер = 4,93 нм

Максимальный размер = 17,22 нм

Средний размер = 9,76 нм

Стандартное отклонение = 2,27 нм

Медиана = 9,92 нм

4.2 Адсорбция молекулярных комплексов Тi с органическими кислотами

Изучение хемосорбции комплексов титана с органическими кислотами проводили в стандартных условиях, через построение изотерм адсорбции с выяснением термодинамических параметров процесса. В качестве сорбента был использован нанокристаллический анатаз, в качестве сорбата коммерчески доступный комплекс титана с молочной кислотой и синтезированные собственноручно комплексы титана с миндальной и лимонной кислотами.

Адсорбцию водорастворимых комплексов титана (Рис. 4.2-1) на нанокристаллическом диоксиде титана проводили при температуре 20 °С (293 К). По полученным экспериментальным данным были построены графики зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации соответствующего комплекса титана в растворе после адсорбции (изотермы адсорбции). Адсорбцию водорастворимых комплексов титана (A , ммоль/г) на поверхности твёрдого сорбента (наночастицы TiO_2) рассчитывали по уравнению (4.2-1):

$$A = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \quad (4.2-1)$$

где A – равновесная адсорбция, мг/г; C_0 и C_e – концентрации соответствующего комплекса титана в растворе до адсорбции и после адсорбции, ммоль/л; V – объём раствора, взятый для адсорбции, л; m – навеска адсорбента, г.

Количественные исследования адсорбции водорастворимых комплексов титана на TiO_2 показывают поведение, подобное ленгмюровскому, с начальным поглощением, линейно пропорциональным концентрации, а затем при более высоких концентрациях адсорбтива адсорбция достигает предела (Рис 4.2-1). Поэтому для обработки наших экспериментальных данных мы использовали модель Ленгмюра, уравнение (4.2-2):

$$A = \frac{A_m K C_e}{1 + K C_e}, \quad (4.2-2)$$

где A_m – предельная сорбция или ёмкость монослоя, т.е. количество адсорбированного вещества, покрывающее поверхность адсорбента плотным монослоем, мг/г; K – константа адсорбционного равновесия; C_e – равновесная концентрация водорастворимого комплекса титана в растворе после сорбции, ммоль/л.

Для определения константы адсорбции мы использовали линейную форму уравнения Ленгмюра (4.2-3):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m K C_e}, \quad (4.2-3)$$

При экстраполяции зависимости $1/C_e / 1/A$ по угловому коэффициенту $tg\alpha = A_m K$ прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат при $C_e = 0$, равному $1/A_m$, были вычислены константы адсорбции (K) и предельные адсорбционные ёмкости насыщенного адсорбента (A_m , мг/г).

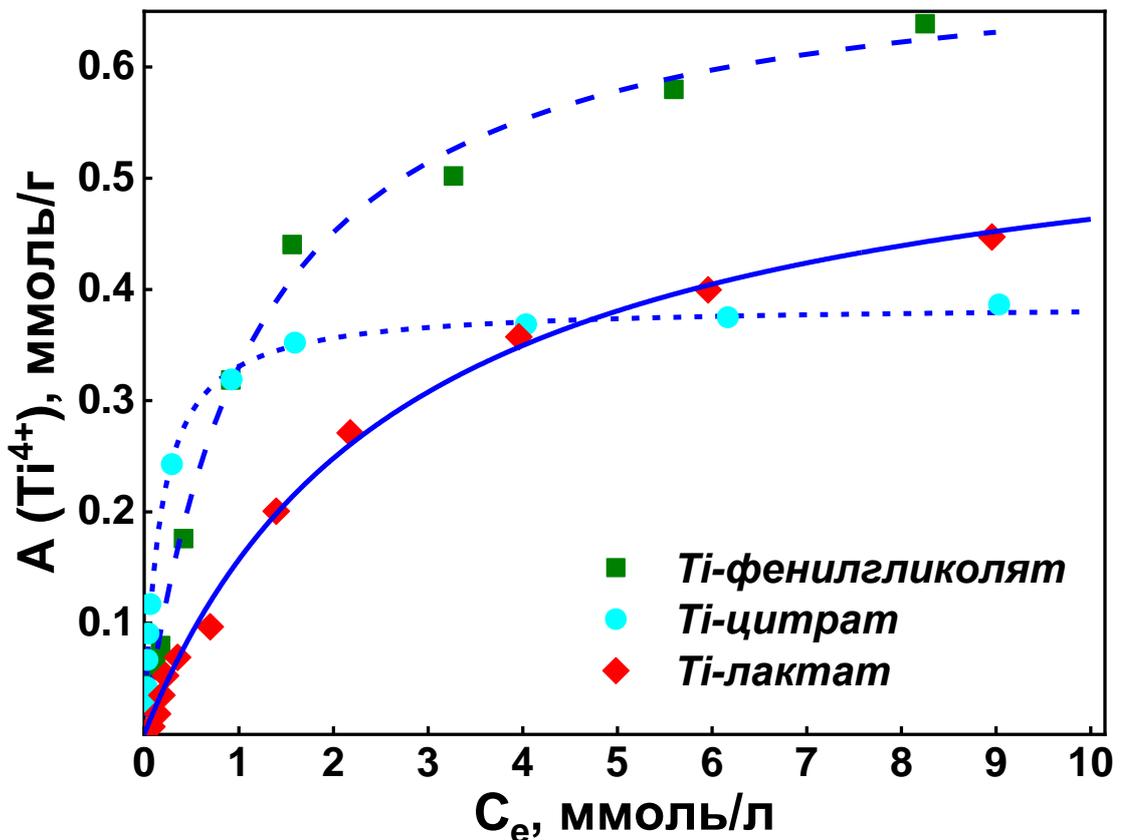


Рисунок 4.2-1 – Изотермы адсорбции водорастворимых комплексов титана

Подстановкой вычисленных величин K в уравнение Вант-Гоффа (3.2-3) были рассчитаны свободные энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль):

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (3.2-3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, при которой проходил процесс адсорбции, K .

Параметры адсорбции (A_m , K и ΔG^0) водорастворимых комплексов титана на нанокристаллическом TiO_2 , рассчитанные по модели Ленгмюра, представлены в таблице 4.2-1.

Таблица 4.2-1 – Термодинамические параметры сорбции молекулярных комплексов титана на нанокристаллическом оксиде титана

	A_m , мг/г	K	ΔG^0 , кДж/моль
TiBALDH (1a)	14,6	0,72	1,7
Ti-цитрат (1б)	18,5	6,00	-4,4
Ti-фенилгликолят (1в)	34,1	0,90	0,4

4.3 Хемосорбция TiBALDH

Изучение хемосорбции комплексов титана на TiO_2 требует их стабильности во времени, чтобы они не образовывали оксигидроксидные олигомеры [424,425]. В данной работе мы исследовали хемосорбцию коммерчески доступного лактат-аммонийного комплекса (TiBALDH) на нанокристаллическом TiO_2 . Перед проведением хемосорбции комплекса на оксиде мы проверили стабильность раствора TiBALDH при различных температурах. Для этого запечатанные растворы TiBALDH (1,5 мМ) в DDW (pH = 4,83) термостатировали при 20, 40, 60, 80 и 100 °С в течение 24 часов, отслеживая изменение pH раствора. Изменение pH в сторону кислой среды, происходящее из-за выделения молочной кислоты в результате полимеризации, наблюдалось в образцах, хранящихся при температурах выше 20 °С (Табл. 4.3-1).

Таблица 4.3-1 – Изменение pH раствора TiBALDH (1,5 мМ) термостатированного в течение 24 часов при различных температурах

T, °C	pH
100	4,55
80	4,67
60	4,79
40	4,77
20	4,83
0	4,85

Дальнейшие исследования адсорбции комплекса проводились при комнатной температуре. Изотерма адсорбции, полученная из данных ИСП-ОЭС анализа адсорбционных растворов, содержащих 0,05 ÷ 10,1 мМ TiBALDH, представлена на рисунке 4.3-1. Были рассчитаны термодинамические параметры, такие как константа равновесия K , изменение свободной энергии Гиббса ΔG^0 и насыщение. Значение свободной энергии Гиббса оказалось умеренным ΔG^0 с предельной сорбцией A_m , равной 1,4 комплексов на nm^2 , учитывая удельную поверхность $132 \text{ м}^2/\text{г}$.

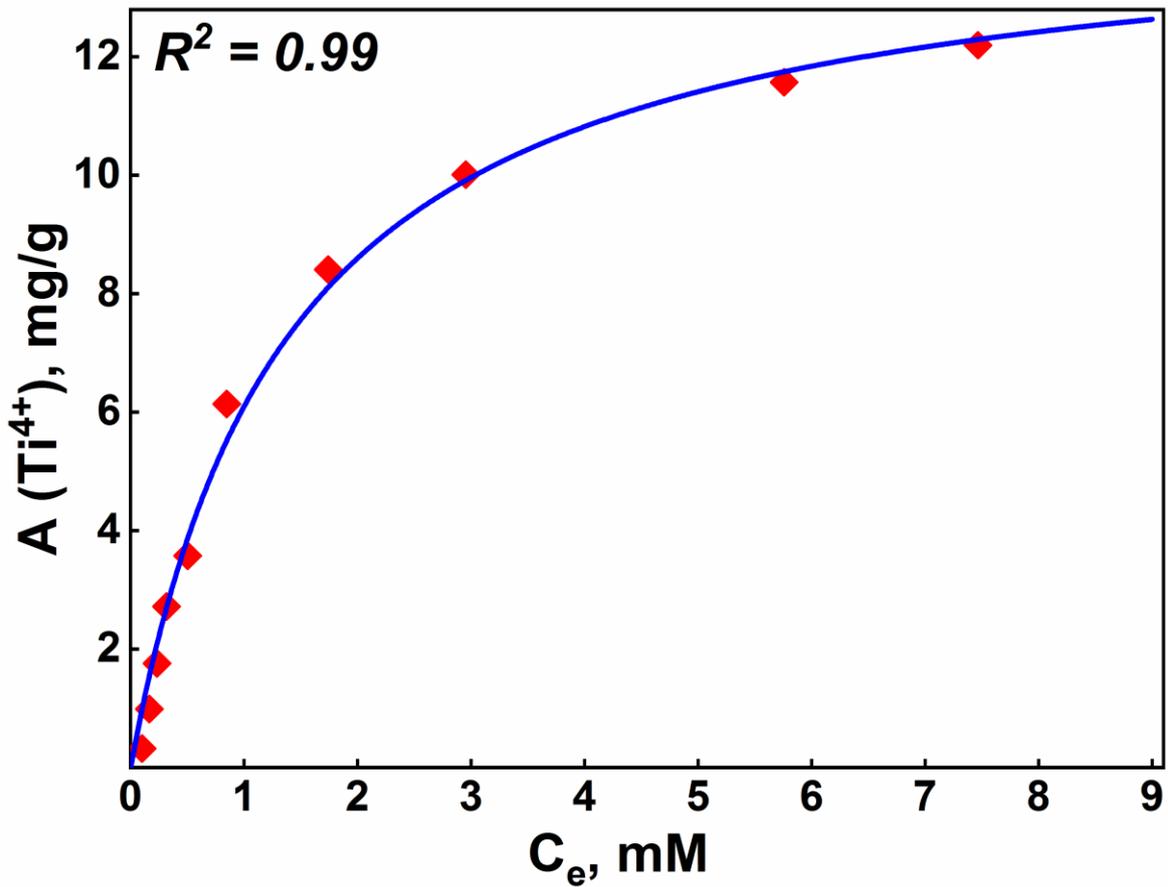
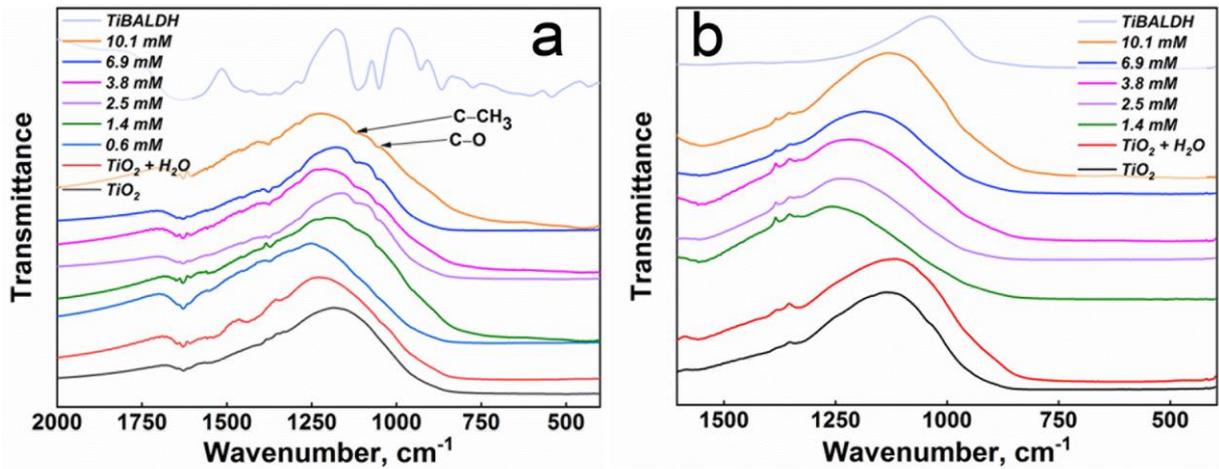


Рисунок 4.3-1 – Изотерма хемосорбции TiBALDH на TiO_2 по модели Ленгмюра

$$A_m = 14,9 \text{ мг/г}; K = 0,67; \Delta G = 0,99 \text{ кДж/моль}$$

Обработанные TiBALDH образцы оксида титана, тщательно промывали дистиллированной водой, сушили и исследовали ИК-спектроскопией, которая показала постепенное увеличение интенсивности полос поглощения, связанных с валентными колебаниями алифатических C-CH₃ и C-O групп хемосорбированных лактатных комплексов [426] (Рис. 4.3-2а).



А

Б

Рисунок 4.3-2 – ИК-спектры TiBALDH и образцов TiO₂ с сорбированным TiBALDH до прокаливания (а) и после прокаливании при 450 °С (б)

4.4 Термический анализ

Термограмма лиофилизированного TiBALDH, приведенная на рисунке 4.4-1а, показывает два перекрывающихся экзотермических пика, соответствующих горению органической фазы. Ожидается, что сгорание органических остатков хемосорбированных комплексов будет отображаться в виде экзотермических пиков в том же интервале температур. Термограмма образца TiO₂, обработанного 10,1 ммоль/л раствором TiBALDH, приведена на рисунке 4.4-1б. Главный экзотермический пик соответствует полному окислению органической фазы при 280 ÷ 430 °С. Сгорание органической фазы было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии (Рис. 4.3-2б) прокаленных образцов, где соответствующие полосы поглощения групп С-О и С-СН₃ полностью исчезли. Термограммы всех образцов представлены на рисунке 4.4-1в. Постепенное уменьшение экзотермических пиков можно наблюдать при снижении начальной концентрации TiBALDH.

Согласно термограмме на рисунке 4.4-1б, сгорание органической фазы заканчивается при температуре около 430 °С, поэтому прокаливание на воздухе хемосорбированных образцов TiBALDH следует проводить при температуре не менее 450 °С, чтобы гарантировать полное удаление

органической фазы. В то же время необходимо следить за тем, чтобы обжиг на воздухе не ухудшал поверхностные и кристаллические свойства, поскольку длительная термическая обработка приводит к увеличению размера частиц с одновременным уменьшением удельной поверхности [427,428].

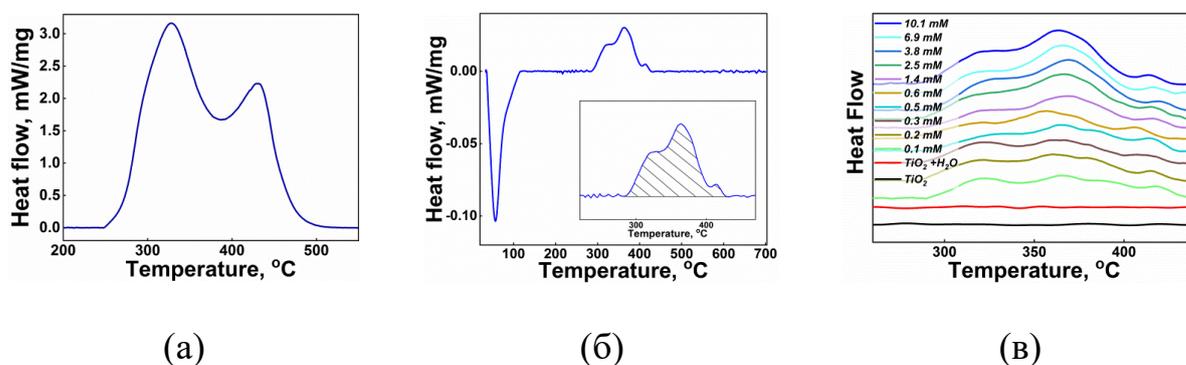


Рисунок 4.4-1 – Термограммы лиофилизированного TiBALDH (а) и образца TiO₂ после хемосорбции в 10,1 мМ растворе TiBALDH (со вставкой экзотермических пиков) (б); образцы TiO₂, обработанные TiBALDH различной концентрации (в)

Влияние прокаливания до 450 °С образцов TiO₂, обработанных TiBALDH, было проанализировано с помощью PXRD и низкотемпературной адсорбцией азота. Удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ, и рассчитанные Шерером размеры кристаллов до и после обработки приведены в таблице 4.4-1. Термическая обработка до 450 °С почти не изменила кристаллическую фазу и удельную поверхность.

Таблица 4.4-1 – Удельная поверхность и размер кристаллов образцов TiO₂ до и после обработки TiBALDH (3 мМ) с последующим прокаливанием на воздухе до 450 °С

	Исходный материал	TiO ₂ обработанный раствором TiBALDH (3 мМ) после прокаливания на воздухе при 450 °С
Удельная поверхность, ВЕТ, м ² /г	132	126
Удельная поверхность, ВЕТ, м ² /г	9,1	9,2

4.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Мы проанализировали хемосорбированные материалы после прокаливании на воздухе (до 450 °С) с помощью фотоэлектронной спектроскопии, чтобы выявить основные химические превращения поверхности. Для всех исследованных порошков модифицированного TiO_2 энергии связи, полученные при 458,4 и 464,1 эВ, были отнесены к $\text{Ti } 2p_{3/2}$ и $\text{Ti } 2p_{1/2}$, соответственно. Обработка не вызвала каких-либо сдвигов энергии связи в спектрах $\text{Ti}2p$, поэтому она не представлена. Спектры кислорода $\text{O}1s$ (Рис. 4.5-1) были разложены на три пика, чтобы установить соотношение: основной пик (зеленый) соответствует кислороду кристаллической решетки O^{2-} , обычно представленному пиками 530,2 – 530,6 эВ [429,430], второй пик (желтый) при 531,9 – 532,2 эВ соответствует поверхностным гидроксильным группам, [431] и красный пик при 533,2 – 533,5 эВ относится к кислородам адсорбированной из атмосферы воды или органического карбоксильного кислорода [432].

Анализ интегральных интенсивностей спектров $\text{Ti}2p$ и $\text{O}1s$ показывает постепенное уменьшение отношения O/Ti с увеличением концентрации сорбированного TiBALDH . В то же время отношение решетки к гидроксильным кислородным группам $\text{O}_{\text{lat}}/\text{OH}$ увеличивается (Табл. 4.5-1). Обе эти тенденции приводят к выводу, что поверхностные гидроксильные группы замещаются комплексами титана с последующим окислением и с образованием частиц $\text{Ti} = \text{O}$ без гидроксирования (Рис. 4.5-2). Мы не изобразили моноподное допирование комплекса TiBALDH , так как это потребовало бы образования дополнительного гидроксидного центра для уравнивания валентности титана после прокаливании, что противоречит данным. Однако, возможно триподное допирование, которое приводит к замещению трех гидроксильных групп с образованием одной. Этот процесс можно описать как контролируемый прирост фазы или «гомодопирование» TiO_2 с добавлением оксидных частиц на поверхность.

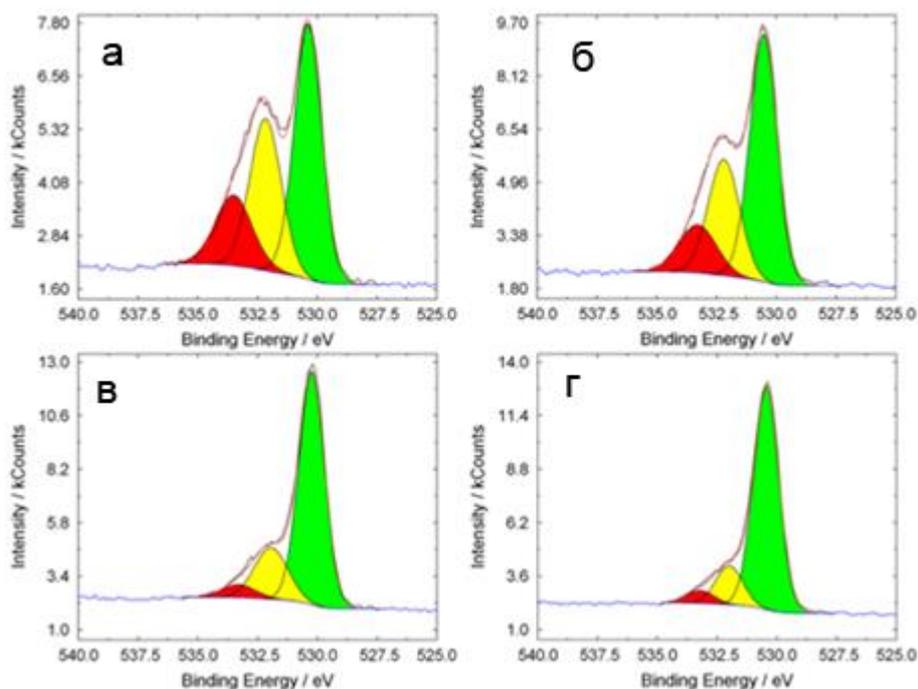


Рисунок 4.5-1 – РФЭС образцов TiO_2 допированных (а) – 0, (б) – 0,1, (в) – 0,3, (г) – 1,4 mM TiBALDH, с последующим прокаливанием при 450°C

Таблица 4.5-1 – Соотношение интегральных интенсивностей сигналов РФЭС

Образец	O/Ti соотношение	$\text{O}_{\text{latt}}/\text{OH}$
0	5,98	1,44
0.1	5,22	1,88
0.3	3,18	3,48
1.4	2,88	5,00

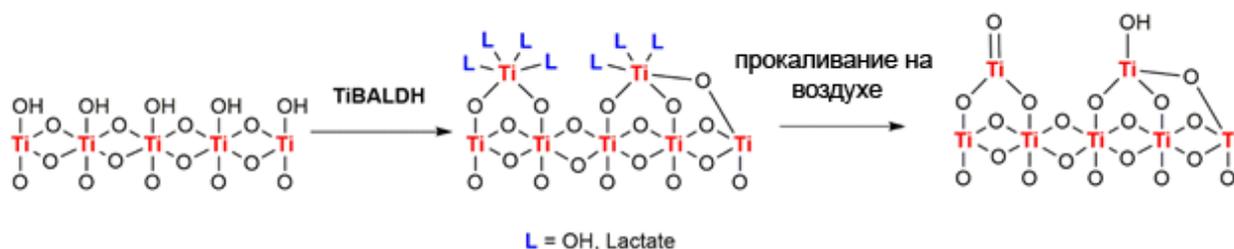


Рисунок 4.5-2 – Предложенная схема ди- и триподной хемосорбции TiBALDH с последующим приращением фазы TiO_2 после прокаливании на воздухе

4.6 Оценка остаточных гидроксильных групп

Чтобы подтвердить постепенную потерю гидроксильных групп в зависимости от количества хемосорбированного TiBALDH, мы проанализировали потерю массы хемосорбированных образцов TiBALDH в диапазоне от 430 до 700 °C после сгорания органической фазы. Эта область характеризуется потерей «жестких» [433] гидроксидов, которая происходит за счет элиминирования одного моля воды от двух молей гидроксидов. Расчетное уменьшение количества гидроксильных групп показано на рисунке 4.6-1а в сравнении с изотермой адсорбции TiBALDH на основе данных ИСП-ОЭС анализа. Количество остаточных гидроксидов обратно пропорционально количеству хемосорбированного TiBALDH. Эта тенденция косвенно подтверждает данные РФЭС по восстановлению гидроксильных групп.

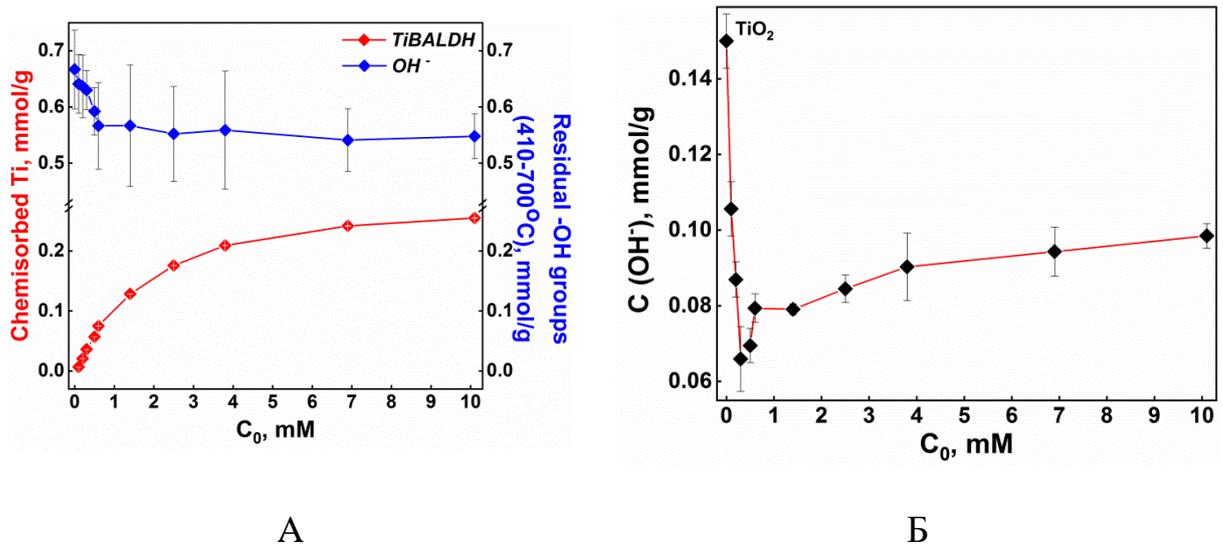


Рисунок 4.6-1 – Потеря гидроксильных групп в диапазоне 430 ÷ 700 °C (синий) и хемосорбированный Ti (красный) образцов TiO₂, допированных TiBALDH (а). Остаточные поверхностные гидроксиды, измеренные с помощью F-замещения (б)

Поскольку термический анализ учитывает каждую гидроксильную группу, включая гидроксилы в объёме оксидной фазы, а также хемосорбированный аммиак и возможные оставшиеся органические остатки, необходим метод, который бы учитывал только гидроксилы, находящиеся на поверхности.

В литературе приведены несколько методов количественной оценки гидроксильных групп на поверхности оксидных материалов. Среди них химические [434–437], титриметрические [438] и спектроскопические [433,439]. Мы попробовали два ранее разработанных метода основанных на замещении поверхностных гидроксидов фторид-анионами [434,435] и ацетилацетонатом железа (III) [436,437].

Было выяснено, что ацетилацетонат железа физисорбируется на поверхности оксида титана и конечный результат зависит от количества исходного оксида титана (табл. 4.6-1), в то время как количество хемисорбированных фторид анионов не зависит от исходного количества оксида титана (табл. 4.6-2).

Мы использовали химический метод, описанный ранее Boehm [89,434,435]. Он основан на замещении гидроксила на поверхности фторид-анионом. Для этого мы обработали все прокаленные на воздухе образцы TiO_2 раствором NaF в ацетатном буфере ($pH = 4,6$) и измерили его остаточную концентрацию с помощью ионометрии с использованием F-селективного электрода. Расчетные значения удельной поверхности гидроксидов в зависимости от концентрации сорбированного $TiBALDH$ приведены на рисунке 4.6-1б.

Таблица 4.6-1 – Рассчитанные значения поверхностных гидроксидов, определённых хемосорбцией ацетилацетоната железа (III) в 1 мл на 20 мг оксида титана

Исходная конц. (Fe(Асac) ₃)	Концентрация после	Изменение концентрации	Количество поверхностных гидроксильных групп ммоль/г
0,0078	0,0023	0,0055	0,276
0,0156	0,0079	0,0076	0,383
0,0310	0,0199	0,0111	0,555
0,0625	0,0441	0,0183	0,920
0,1250	0,0966	0,0284	1,418
0,2500	0,2083	0,0417	2,086
0,500	0,4402	0,0598	2,990
1,0000	0,9228	0,0772	3,858

Измеренное содержание гидроксильных групп в исходном материале TiO₂_450 составляло 0,15 ммоль/г, что на 0,10 ммоль ниже, чем расчетное насыщение TiBALDH (A_m), согласно рисунку 4.3-1. Это может иметь несколько объяснений. Во-первых, адсорбция Ti-комплекса не требует гидроксильного центра и происходит либо на Ti, либо на кислородной вакансии. Во-вторых, адсорбция идет в многослойном режиме. В любом случае снижение почти наполовину содержания гидроксидов на поверхности может быть достигнуто обработкой раствором TiBALDH с последующим прокаливанием на воздухе. Однако концентрации комплекса Ti выше 0,3 ммоль/л вызывают небольшое увеличение содержания гидроксильных групп на поверхности после как минимум 0,07 ммоль групп OH на грамм TiO₂. Дополнительные гидроксиды могут появиться в результате термического разложения многоядерных Ti-комплексов, неизбежно возникающих при многослойной адсорбции.

Таблица 4.6-2 – Значения хемосорбированных фторид-анионов в зависимости от навески после выдержки в 20 мл. 0,9 ммоль/л NaF в ацетатном буфере (pH = 4,6)

Навеска, мг	Значения				содержание фторидов в 20 мл, мг	количество сорбированного фторид иона		Количество поверхностных гидроксильных групп
	мВ	pX	мМ	мг/л		мг	ммоль	
40	88,6	3,146	0,768	14,6	0,275	0,068	0,00364	0,0910
20	85,4	3,087	0,815	15,5	0,310	0,033	0,00174	0,0868
20	85,5	3,088	0,816	15,5	0,310	0,033	0,00174	0,0868
20	85,6	3,091	0,81	15,4	0,308	0,035	0,00184	0,0921
10	84,2	3,064	0,858	16,3	0,326	0,017	0,00088	0,0883

Заключение к главе

Была исследована контролируемая хемосорбция стабильного водорастворимого водостойкого комплекса титана с молочной кислотой на нанокристаллическом анатазе. Контролируемая хемосорбция комплекса титана с последующим прокаливанием на воздухе изучалась как метод фазового приращения. Наночастицы оксида оказались устойчивыми к условиям выгорания органической фазы и сохранили кристалличность и удельную поверхность. Обнаружено, что такой подход, помимо контролируемого фазового роста, обеспечивает частичное, вплоть до половины, дегидроксилирование поверхности. С учётом большого количества литературных и собственных данных по исследованию гидроксильных групп на поверхности TiO_2 , можно утверждать, что такой подход к модификации поверхности найдёт применение в фотокатализе и адсорбции.

ГЛАВА 5 ТЕСТИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОДЛОЖКИ НА ОСАЖДЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ CuO В РЕАКЦИИ УЛЬМАНА

Предыдущие фотокаталитические исследования наночастиц оксида меди (II), нанесенных на пористые подложки оксида титана выявили общую черту в зависимости от числа оборотов катализатора (ЧОК) от содержания депонированного оксида меди: сперва наблюдается равномерный рост фотоактивности, но по достижении определенного содержания активность начинает резко снижаться [175–182]. Перегиб наблюдается в диапазоне 0,3 – 0,5 ммоль/г CuO. Подобный перегиб поставил вопрос об активных реакционных центрах и их происхождении. Предполагается, что некоторые центры возникают между составными фазами гетерогенного композита и, таким образом, их количество ограничено, что объясняет пик активности при определенной концентрации осажденной фазы. Однако более глубокие исследования не проводились, поэтому объяснение феномена остается в основном теоретическим.

Фотоиндуцируемые реакции представляют собой сложный процесс, который включает в себя поглощение света, фоторазделение зарядов, миграцию зарядов к поверхности и собственно поверхностный редокс-процесс. В некоторых случаях, особенно неселективных реакциях фоторазложения органики, поверхностный редокс-процесс запускает более сложный, многоступенчатый процесс. Для упрощения понимания влияния межфазных взаимодействий между оксидами в вышеуказанных композитах, нами решено провести исследования их каталитической активности в процессе который не включает стадию фотоактивации – в реакции Ульмана.

5.1 Методология эксперимента

5.1.1 Изокинетическое осаждение CuO для равномерного распределение неагломерированных наночастиц.

Оптимальным катализатором для исследования влияния удельного содержания наночастиц CuO на катализ Ульмана являются образцы с осажденными наночастицами с узким распределением по размеру, которые равномерно осаждены на подложке без агрегации. Метод мокрого импрегнирования не позволяет получить равномерное осаждения и формирует высокоагрегированные частицы. Гидротермальный подход также не подходит, так как субстрат формируется на дне реактора, что приводит к неравномерному осаждению частиц с концентрированием на верхней части осадка. Таким образом, мы выбрали гидролиз ацетата меди при постоянном перемешивании в присутствии TiO₂ при комнатной температуре с использованием этаноата натрия в абсолютном этаноле, в соответствии с ранее опубликованной работой Kida и др. [440]. Мы предположили, что наночастицы CuO, образующиеся *in situ*, будут сразу же сорбироваться на поверхности TiO₂, учитывая большую разницу в значениях ТНЗ этих двух оксидных фаз.

Стандартный подход к осаждению различного количества оксида меди заключается в изменении количества прекурсора при сохранении остальных параметров процесса. Следует иметь в виду, что изменение исходной концентрации прекурсора для синтеза оксида меди может изменить рост частиц и приведет к получению наночастиц с другой морфологией. Чтобы разрешить это кинетическое ограничение при осаждении наночастиц одного размера, мы пропорционально увеличили объем золь-гель процесса, сохранив соотношение Cu(OAc)₂/NaOH и скорость (экв./мин) их смешивания (Рис. 5.1.1-1). Мы предположили, что кинетически идентичные (изокинетический подход) условия будут способствовать образованию наночастиц одинаковой морфологии. Таким образом, мы провели серию реакций, чтобы получить

наночастицы CuO одинаковой морфологии, нанесенных в разном удельном количестве при фиксированном количестве TiO₂.

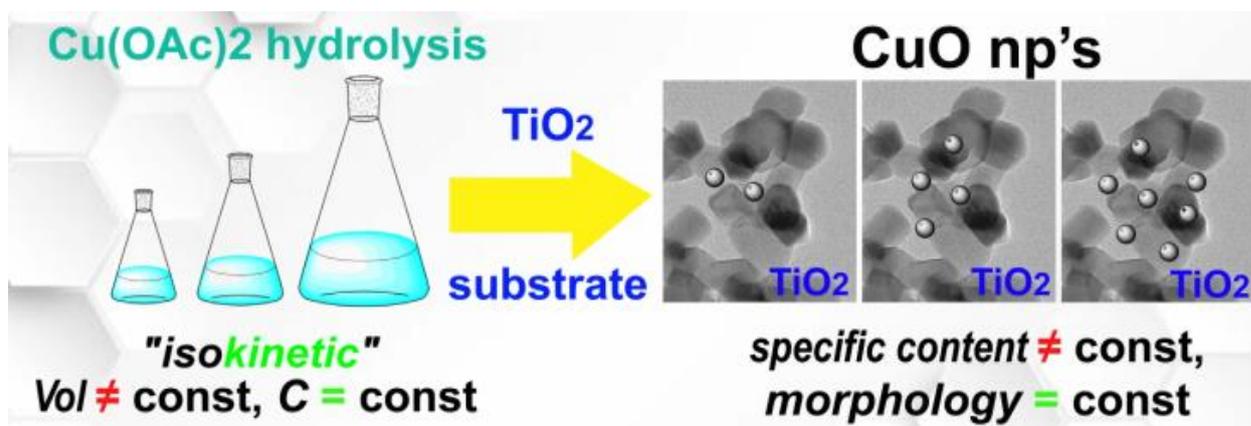


Рисунок 5.1.1-1 – Схема изокINETического синтеза наночастиц CuO для осаждения на подложку TiO₂

Для получения стабильного золя CuO использовали абсолютный спирт [440]. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром, входами и выходами для газа аргона, диспергировали 100 мг Aeroxide® P25 путем смешивания с определенным объемом раствора ацетата меди и уксусной кислоты (1,1 мМ и 4,0 мМ соответственно) в абсолютном спирте (Табл. 5.1.1-1). После термостатирования смеси при 60 °С через инфузионный насос (Табл. 5.1.1-1, позиции 1,2) или перистальтический насос постепенно добавляли соответствующий объем этаноата натрия в растворе абсолютного спирта (23,2 мМ) в течение 60 минут. Затем полученную смесь перемешивали при 60 °С в течение 30 минут, охлаждали до комнатной температуры и центрифугировали. Затем осадок промывали абсолютным этанолом и сушили в вакуумной печи при 90 °С. Полученные образцы CuO/TiO₂ маркировали названиями, соответствующими спирту, и порядковым номером в таблице 5.1.1-1. Половину каждого образца прокаливали до 450 °С в печи при скорости нагрева 2 °С мин⁻¹ с последующей выдержкой при 450 °С в течение 20 мин, затем тигли вынимали из печи и охлаждали при комнатной температуре.

Таблица 5.1.1-1 – Объемы реагентов для изокINETического осаждения

№	V [Cu(OAc) ₂ /(HOAc)], мл	V (EtONa), мл
1	2,5	0,83
2	5,0	1,67
3	10,0	3,33
4	20,0	6,67
5	30,0	10,00
6	40,0	13,30
7	50,0	16,70
8	80,0	26,70
9	100,0	33,30

5.1.2 Изохорное осаждение

Для проверки нашей гипотезы о влиянии наночастиц CuO разной морфологии на ЧОК была синтезирована серия образцов CuO/TiO₂ при фиксированном объеме реакционной смеси, где были получены различные удельные количества наночастиц CuO в фиксированном объеме бутанола. Мы предполагали получить таким образом наночастицы CuO разного размера, формирующихся при разных концентрациях прекурсора и гидролизующего агента (Табл. 5.1.2-1).

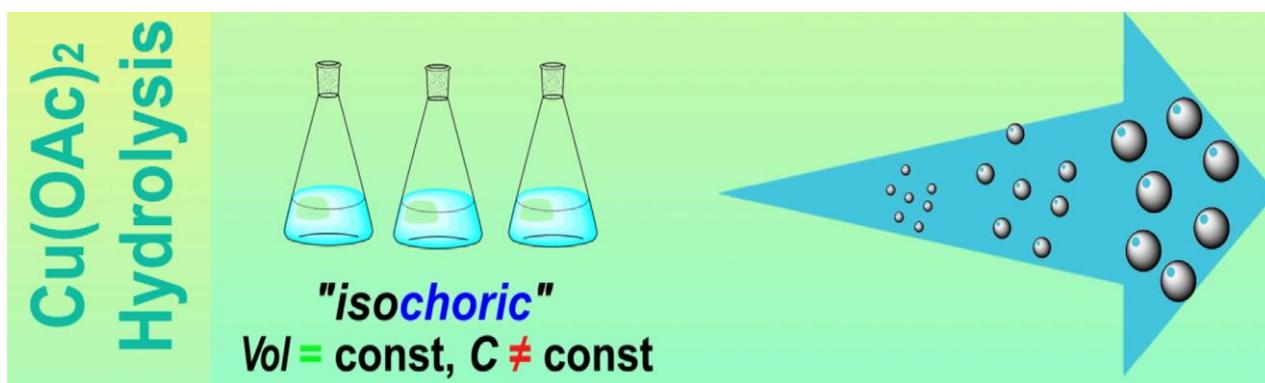


Схема 5.1.2-1 – Изохорный синтез наночастиц CuO для осаждения на подложку TiO₂

В трехгорлой круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой, термометром, входом и выходом газа аргона, 100 мг Aeroxide® P25 диспергировали путем смешивания с 18,75 мл раствора ацетата меди и уксусной кислоты (Табл. 5.1.2-1) в абсолютном бутаноле. После термостатирования смеси при 60 °С через перистальтический насос в течение

60 мин постепенно добавляли 6,25 мл раствора этаноата натрия в абсолютном этаноле (Табл. 5.1.2-1). Полученную смесь затем перемешивали при 60 °С в течение 30 минут, охлаждали до комнатной температуры и центрифугировали. Затем осадок промывали абсолютным этанолом и сушили в вакуумной печи при 90 °С. Полученные образцы маркировали названиями, соответствующими названию спирта, и номером записи в таблице 5.1.2-1.

Таблица 5.1.2-1 – Объемы реагентов для изохорного осаждения

№	С [Cu(OAc) ₂ /(HOAc)], мМ		С (EtONa), мМ
1	0,13	0,47	2,78
2	0,26	0,94	5,56
3	0,52	1,87	11,10
4	1,04	3,74	22,20
5	1,56	5,62	33,40
6	2,08	7,49	44,50
7	2,60	9,36	55,60
8	4,51	16,20	89,00
9	5,20	18,70	111,00

5.1.3 Катализ Ульмана

Каталитическую активность синтезированных образцов тестировали с помощью реакции типа Ульмана между дифениламином и йодбензолом с образованием трифениламина (ТФА). Каталитическую реакцию проводили в виалах по 4 мл с завинчивающимися крышками. Во флакон помещали 0,5 ммоль йодбензола, 0,75 ммоль дифениламина, 1 ммоль трет-бутоксид калия вместе с 10 мг катализатора и разбавляли 2,5 мл сухим и дегазированным толуолом. Виалы продували аргоном, плотно завинчивали и нагревали до 110 °С в течение 18 часов. После завершения реакции раствор фильтровали через шприцевой фильтр из ПТФЭ и подвергали количественной оценке трифениламина с помощью ВЭЖХ. Число оборотов катализатора (ЧОК) рассчитывали как отношение между полученным ТФА (моль) и осажденным оксидом меди (моль), участвующим в катализе.

5.2 Описание полученного материала

Для изучения влияния среды на морфологию наночастиц CuO мы Мы синтезированы три серии образцов с разным количеством наночастиц CuO, нанесенных на TiO₂, в трех абсолютных спиртах: EtOH, *i*-PrOH и *n*-BuOH. Соответствующая аббревиатура присвоена серии полученных катализаторов.

Образцы, содержащие различное количество меди, были проанализированы с использованием ИСП-ОЭС для оценки содержания меди, депонированной на подложке во время гидролиза. Для всех трех спиртов получены линейные зависимости извлеченного металла, что означает, что осаждение не достигло насыщения, и полученные образцы пригодны для сравнения (Рис. 5.2-1). Половина каждого образца CuO/TiO₂ подвергалась прокаливанию с целью выжигания всех соосажденных органических остатков. Согласно нашей предыдущей работе, органические вещества полностью окисляются до 450 °С [441]. Кроме того, нагрев до этой температуры сохраняет основные кристаллические и поверхностные свойства, как видно на рисунке 5.2-2. Удельная поверхность и размер кристаллитов образца существенно не изменились (Рис. 5.2-2).

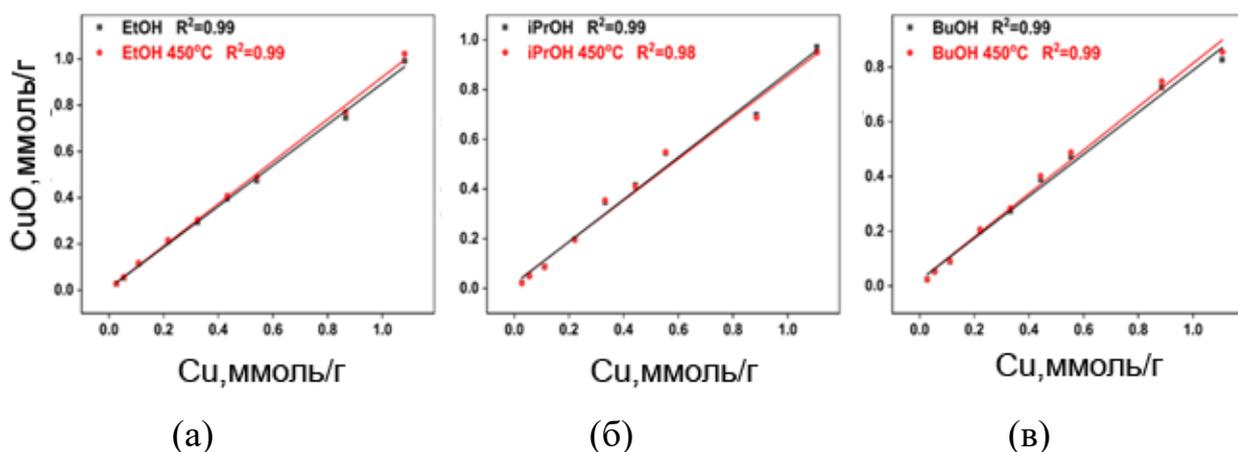


Рисунок 5.2-1 – Зависимости извлечение оксида меди, осажденного на подложку, от исходного содержания меди (медь ммоль на грамм подложки) полученные при гидролизе в этаноле (а), изопропанолe (б), бутаноле (в).

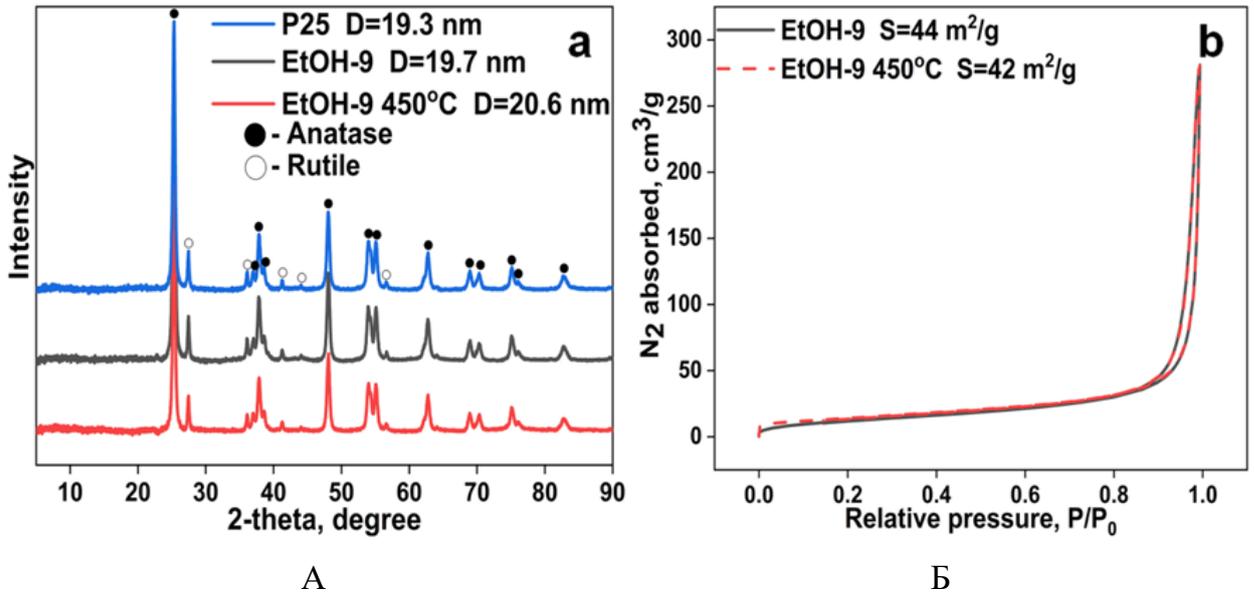


Рисунок 5.2-2 – Рентгенограммы со средним размером кристаллитов анатаза, рассчитанным по уравнению Шеррера (а), и изотермы низкотемпературной адсорбции азота с рассчитанной по БЭТ удельной поверхностью исходного и прокаленного образца EtOH-9 (б)

СЭМ-микрофотографии и элементное картирование материала методом ЭДС, показывают равномерное распределение осажденного CuO (Рис. 5.2-3А). На микрофотографиях ПЭМ непрокаленного образца, полученного в этаноле, видны нанокристаллы диоксида титана шириной около 20 нм с равномерно распределенными множественными зёрнами наноразмерного CuO (Рис. 5.2-3Б). Измеренные межплоскостные расстояния кристаллических решеток соответствуют граням (101) анатаза и (111) граням CuO соответственно (Рис. 5.2-3В). Осажденные нанокристаллы оксида меди анизотропны по размерам, равным $2,5 \pm 0,4$ нм, в соответствии с Гауссовым распределением по размерам (Рис. 5.2-3Г).

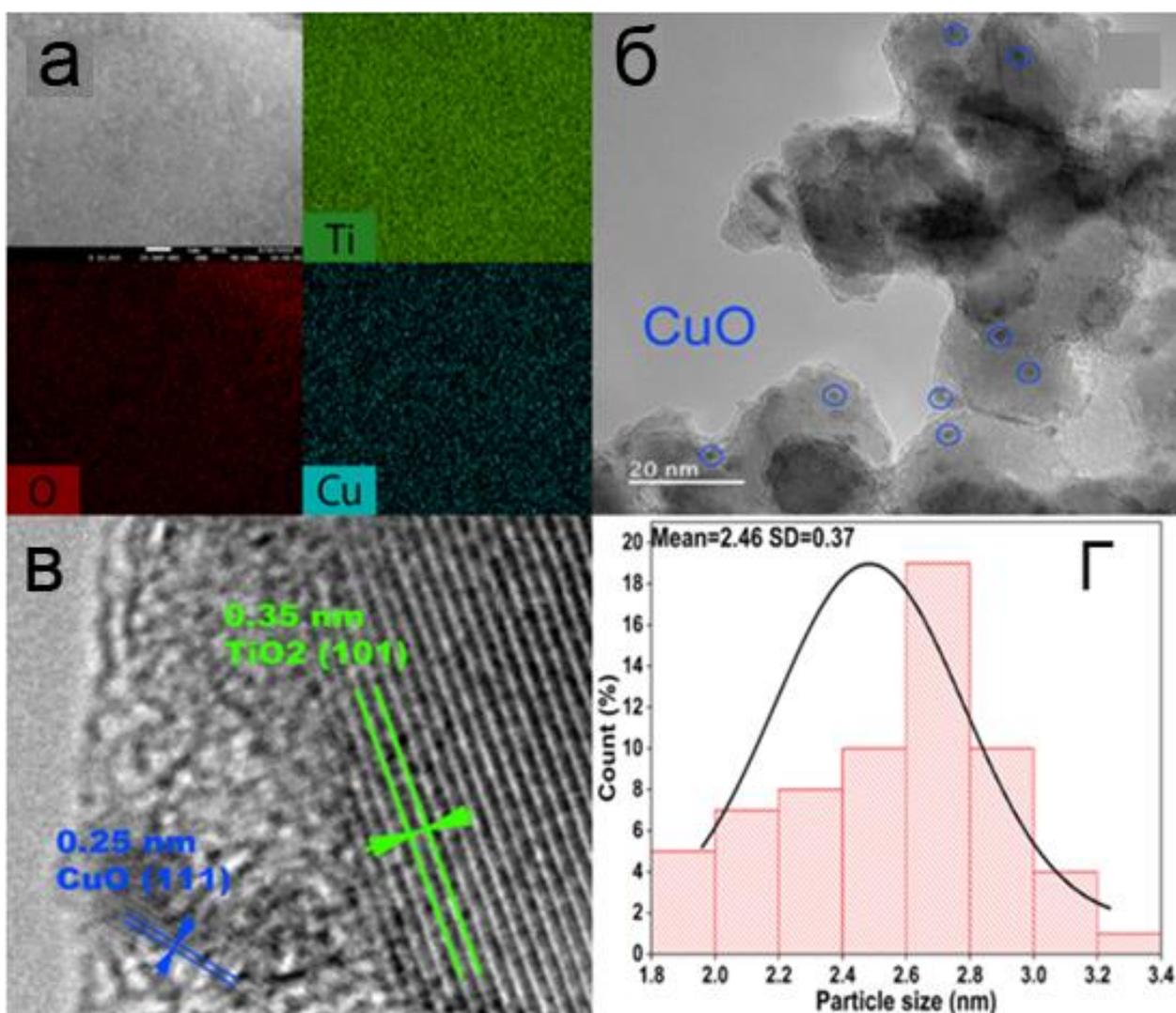


Рисунок 5.2-3 – Микрофотография СЭМ с элементным картированием элементов (а), микрофотографии ПЭМ (б, в) образца EtOH-9 и график распределения по размерам осажденных наночастиц CuO (г)

Степень окисления осажденной меди подтверждено с помощью РФЭС-спектроскопии. РФЭС-спектры трех образцов CuO/TiO_2 , полученных в трех разных спиртах с максимальным удельным содержанием меди, представлены на рисунке 5.2-4. Характеристичные пики $\text{Cu } 2p_{3/2}$ для CuO появляются при $933,6 \text{ эВ}$ и являются общими для всех непрокаленных образцов (Et, i-Pr, Bu) [442]. Основной пик РФЭС $\text{Cu } 2p_{3/2}$ прокаленного образца, полученного в этаноле, включает два пика, относящихся к значениям энергии связи $933,6 \text{ эВ}$ и $932,4 \text{ эВ}$, что подтверждает присутствие Cu^{1+} [443]. Эти результаты согласуются с более ранними работами, в которых более низкая степень

окисления Cu наблюдается для образцов с более высокими температурами прокаливания [177,182].

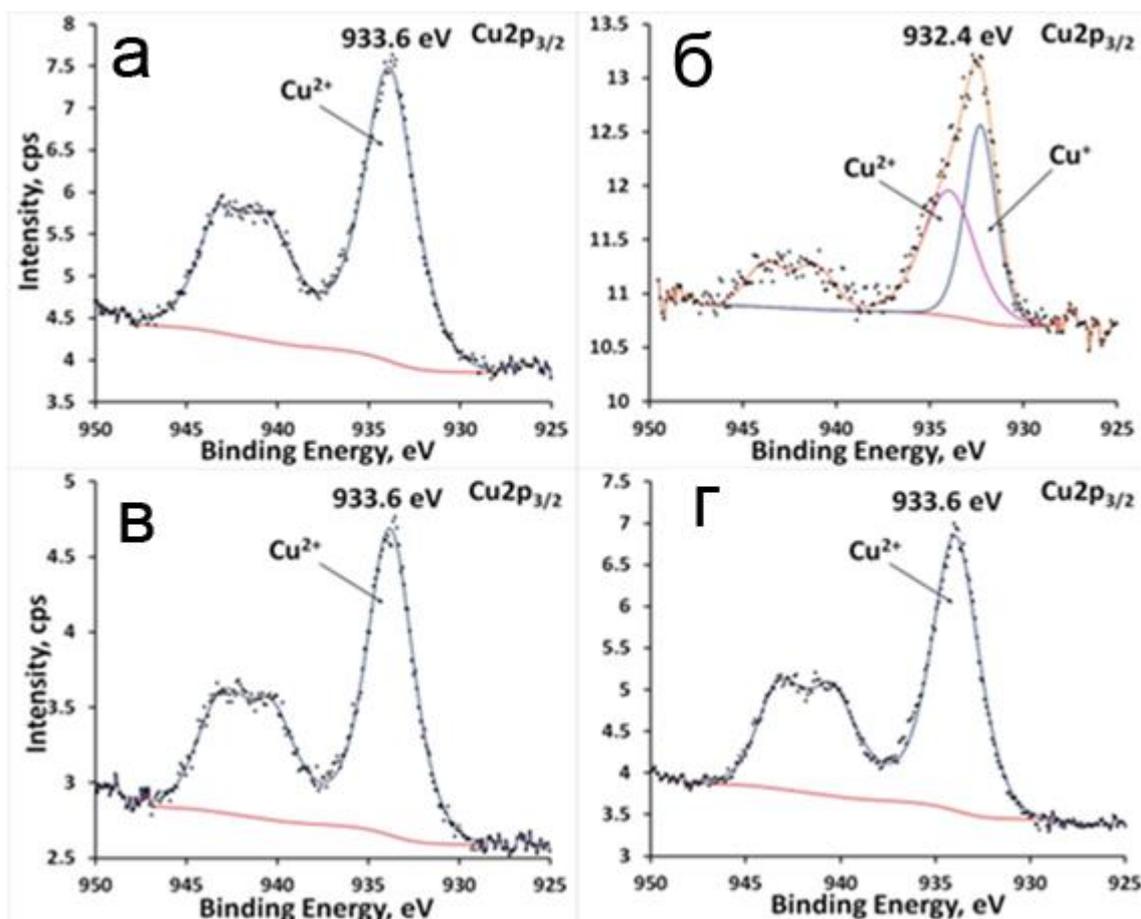


Рисунок 5.2-4 – Разрешенные пики Cu 2p_{3/2} РФЭС-спектра для образцов EtOH-9 (а), EtOH-9_450 (б), iPrOH-9 (в) и BuOH-9 (г)

5.3 Анализ каталитической активности полученных образцов

Все образцы, полученные в гидrolитических процессах, а также их прокаленные аналоги были использованы в качестве катализаторов в реакции Ульмана. На рисунке 5.3-1 представлена зависимость выхода реакции Ульмана в ряду от количества меди в виде CuO. По мере увеличения количества введенной меди выход и ЧОК постепенно приближаются к стабильному значению. Согласно экспериментальным данным, после термического восстановления осажденного оксида меди наблюдалось незначительное повышение активности катализаторов, что согласуется с ранее описанной более высокой активностью частиц Cu¹⁺ по сравнению с Cu²⁺ [126].

Также наблюдается частичный рост каталитической активности в ряду растворителей EtOH – iPrOH – BuOH, использованных для синтеза наночастиц CuO.

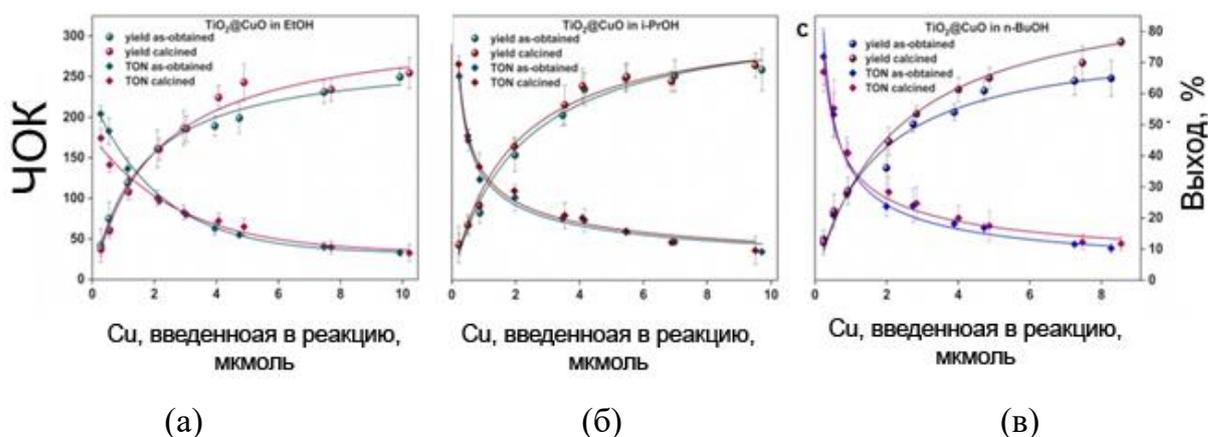


Рисунок 5.3-1 – Выходы реакций Ульмана и соответствующие ЧОК для серий CuO/TiO₂, полученных в EtOH (а), iPrOH (б), BuOH (в)

Интересно, что инвертированные значения ЧОК для каждого из спиртовых рядов CuO/TiO₂ имеют линейную зависимость с хорошим коэффициентом корреляции (Рис. 5.3-2). Как непрокаленные, так и прокаленные серии образцов имеют хорошую линейность и четко определенную точку пересечения. Это означает, что несмотря на то, что график ЧОК стремится к бесконечности при количестве меди, близком к нулю, число оборотов (ЧОК) ограничено при определенных условиях реакции. Мы можем заключить, что наночастицы CuO определенной морфологии при данных условиях реакции имеют максимальное ЧОК, которая является измеримой величиной. Аналогичные тенденции наблюдались для всех трех спиртов. Наименьшие значения точек пересечения отмечены для ряда бутанола, что означает, что наночастицы, синтезированные в этом растворителе, являются наиболее эффективными (Табл. 5.3-1). Линейная зависимость обратных ЧОК также позволяет сделать вывод о том, что гидролитически депонированный оксид меди морфологически идентичен на всём диапазоне удельного содержания меди.

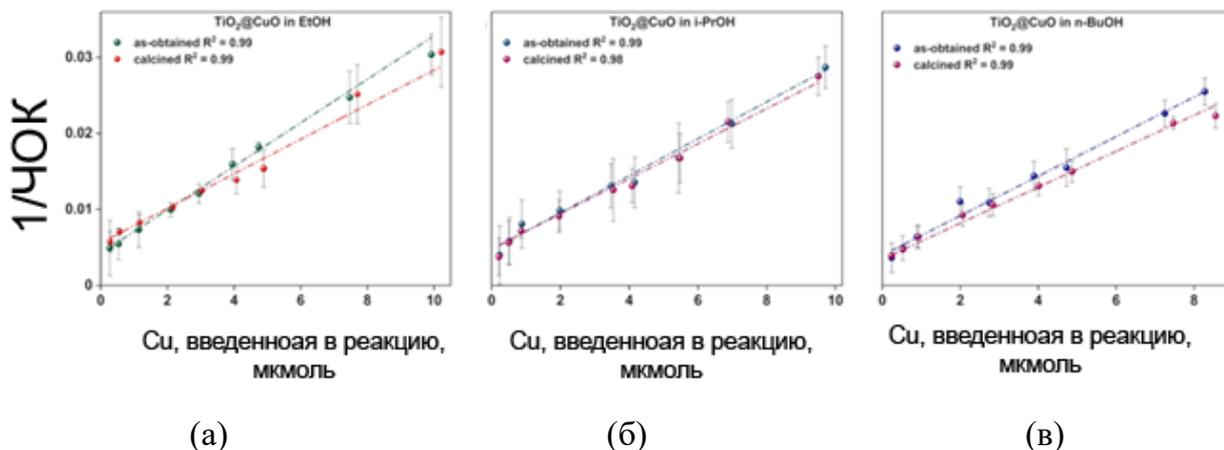


Рисунок 5.3-2 – Зависимость инвертированного ЧОК от меди, введенной в реакцию Ульмана, для трех серий катализаторов CuO/TiO_2 , полученных в EtOH (а), iPrOH (б), BuOH (в)

Таблица 5.3-1 – Параметры линейных зависимостей инвертированного ЧОК

Непрокаленные образцы	Прокаленные образцы
<i>CuO/TiO₂ в EtOH 1</i>	
$y = 0,0029x + 0,0042$	$y = 0,0023x + 0,0056$
$a = (2,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$a = (2,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
$b = (4,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$b = (5,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
<i>CuO/TiO₂ в iPrOH</i>	
$y = 0,0024x + 0,0047$	$y = 0,0023x + 0,0048$
$a = (2,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$a = (2,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
$b = (4,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$b = (4,8 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
<i>CuO/TiO₂ в BuOH</i>	
$y = 0,0024x + 0,0035$	$y = 0,0026x + 0,0040$
$a = (24 \pm 0,0) \times 10^{-3}$	$a = (26,0 \pm 1,0) \times 10^{-3}$
$b = (35 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$b = (39,6 \pm 4,1) \times 10^{-3}$

Для проверки однородности наночастиц меди, нанесенных на TiO_2 в бутанольном ряду, образцы с разным удельным содержанием меди вводили в реакцию Ульмана таким образом, чтобы количество меди в каждой реакции было одинаковым (Табл. 5.3-1). Эксперимент подтверждает одинаковую каталитическую активность наночастиц, что косвенно подтверждает их морфологическое сходство во всей серии. В целом, линейная регрессия

инвертированных ЧОК и тест каталитической активности с одинаковым количеством CuO опровергают предыдущие предположения об особых каталитических центрах, возникающих на границе между субстратом и CuO . В противном случае одновременное присутствие нескольких типов каталитических центров привело бы к несоответствию результатов этих двух экспериментов. В качестве возможного объяснения ранее установленных максимумов ЧОК в различных диапазонах удельной концентрации осажденной меди мы предполагаем присутствие медь-содержащих частиц различной морфологии. При таком мультимодальном распределении депонированных частиц по размерам наиболее эффективные каталитические центры меди достигают максимальной концентрации в какой-то момент, обеспечивая «пиковую удельную активность».

Таблица 5.3-2 – Каталитическая активность изокинетических образцов CuO/TiO_2 , полученных в BuOH

Образец	Удельное содержание Cu , мкмоль/г	Вес образца, г	Общее количество Cu , введенной в реакцию, мкмоль	Выход (ТФА), %
BuOH-1	86	0,048	4,13	62,9
BuOH-4	196	0,020	3,92	62,0
BuOH-6	409	0,010	4,09	64,1

Интересно, что каталитические данные образцов изохорного ряда совпали с данными изокинетического ряда: выход и ЧОК выглядели практически идентично. Линейные параметры регрессии обратных числе ЧОК от колчисева введенной меди были практически идентичны параметрам изокинетического ряда (Рис. 5.3-3). Более того, испытание каталитической активности с одинаковым количеством меди как в изокинетической (Табл. 5.3-2), так и в изохорной (Табл. 5.3-3) сериях показало одинаковый результат. Получив такие данные, мы пришли к выводу, что гидролитический рост наночастиц CuO не имеет отношения к концентрации ионов меди. Это может означать, что для спиртовых сред при данной температуре гидролиз прекурсора с последующей

стабилизацией наночастиц происходит быстрее, чем изменение концентраций прекурсора и гидролизующего агента.

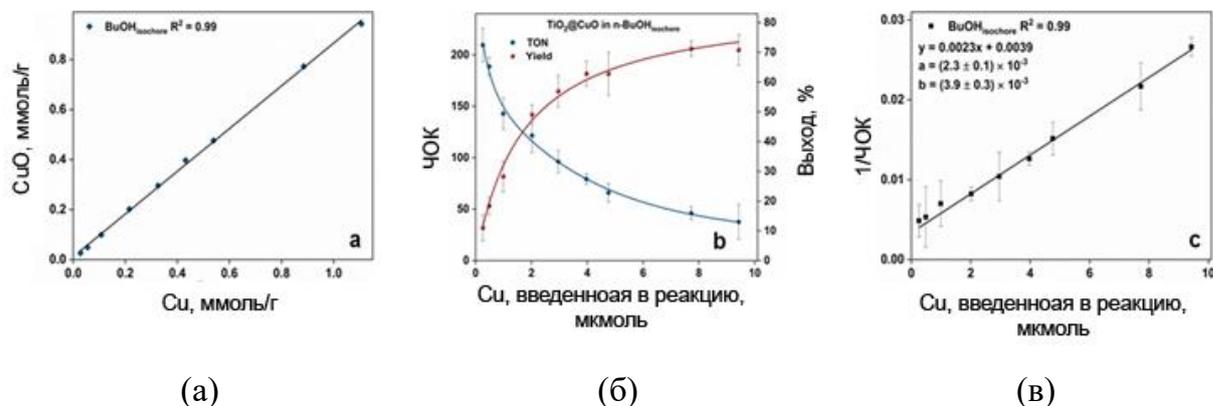


Рисунок 5.3-3 – Зависимости оксида меди, осажденного на подложке, от исходного содержания меди (ммоль меди на г подложки) в гидролизной смеси (а), выходы реакций Ульмана и соответствующие ЧОК (б), инвертированные ЧОК от содержания меди, введенной в реакцию Ульмана (в) для изохорного ряда катализаторов CuO/TiO_2 , полученных в BuOH

Таблица 5.3-3 – Каталитическая активность изохорной серии образцов CuO/TiO_2 , полученных в бутаноле

Образец	Удельное содержание Cu , мкмоль/г	Вес образца, г	Общее количество Cu , введенной в реакцию, мкмоль	Выход (ТФА), %
BuOH-3	99	0,0404	4	64,2
BuOH-4	202	0,0198	4	63,9
BuOH-6	397	0,0101	4	63,6

Заключение к главе

В данной работе мы получили серию катализаторов с наночастицами CuO , нанесенными на высокопористую подложку из TiO_2 . Структурная однородность наночастиц CuO в ряду композитов CuO/TiO_2 подтверждена испытаниями образцов с различным удельным содержанием оксида меди. Установлено, что ЧОК мелкодисперсных наночастиц CuO имеет фиксированный максимум при удельном содержании оксида меди на подложке, стремящейся к нулю, и может быть рассчитана по линейной

регрессии зависимости обратных ЧОК от содержания оксида меди. Эта регрессия служит дополнительным подтверждением постоянства структуры наночастиц оксида меди в ряду композитов CuO/TiO_2 . Сравнение изокинетического и изохорного рядов образцов CuO/TiO_2 показало, что наночастицы CuO индифферентны к исходной концентрации прекурсора CuO и практически безразличны к типу спирта, используемого в качестве среды синтеза. В целом линейная регрессия инвертированного ЧОК и исследования каталитической активности с тем же количеством CuO опровергают предыдущие предположения о каталитических центрах поверхности раздела подложка- CuO , по крайней мере, для реакции типа Ульмана.

ГЛАВА 6 НОВЫЕ ФОТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ Fe_2O_3 С ПТИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ФОТОАКТАИЛИЗА

Синтез ароматических альдегидов представляет собой довольно простую реакцию, проводимую в промышленных масштабах в жестких условиях реакции. В частности, бензальдегид используется в качестве активного фармацевтического ингредиента при производстве красителей, парфюмерии и пищевых ароматизаторов. Бензальдегид является важным компонентом в различных отраслях промышленности, поэтому важно найти новые способы его производства [3]. Синтез осуществляется путем окисления толуола с использованием концентрированных кислот и канцерогенных катализаторов. Предполагается, что фотокаталитический синтез бензальдегида является экологически чистым и безопасным методом синтеза, который может обеспечить «зеленый» путь для ряда промышленно важных химических веществ.

Поли(триазин имид) – это высококристаллический полиморф нитрида углерода. Это доступный по цене полупроводник, устойчивый к фотокоррозии. [444] Его получают одностадийным способом из легкодоступных и дешевых прекурсоров, таких как меламин, мочевины, тиомочевина, цианамид, путем нагревания их в расплавленной эвтектике LiCl/KCl . Кроме того, поли(триазин имид) обладает рядом особенностей. В его структуре содержатся основные центры Льюиса и Бренстеда, которые повышают его активность в различных каталитических процессах [445]. Фотокаталитическое применение нитрида углерода в основном ограничено лабораторными исследованиями из-за быстрой рекомбинации фоторазделенных зарядов [446–448]. Основной стратегией повышения фотоактивности полупроводников является формирование композитов. Такой метод подход позволяет материалам стабилизировать фоторазделенные заряды, и существенно расширить спектр поглощения. Исследования показали, что формирование композитов ОПМ с другими полупроводниками

для образования гетеропереходов улучшает их фотокаталитические характеристики.

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – простейший оксидный материал с превосходной химической стабильностью. Он нетоксичен и экологически безопасен, поэтому широко используется во многих областях, таких как очистка воды, суперконденсаторы, газовое зондирование, магнитные материалы и т. д. [449,450]. По сравнению с другими полупроводниками $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет узкую ширину запрещенной зоны ($E_g \sim 2,1$ эВ) и хорошее поглощение видимого света, поэтому он пригоден для использования в качестве фотокатализатора. Основными недостатками $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являются склонность к агломерации и высокая скорость рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар. Этот процесс приводит к снижению фотокаталитической активности, что существенно ограничивает их использование [451].

В композитах с ОПМ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ скорость рекомбинации возбужденных светом носителей заряда существенно снижалась, а характеристики светопоглощения – улучшались [452]. Следовательно, можно предположить, что такое же улучшение ожидается при формировании аналогичных композитов с ПТИ. Для проверки этой гипотезы мы синтезировали серию композитов на основе гематита и поли(триазин имида). Активность полученных таким образом фотокатализаторов была проверена в реакции фотоокисления бензилового спирта до бензальдегида под действием УФ-света при комнатной температуре.

6.1 Синтез образцов Fe_2O_3 /ПТИ

Фиксированное количество (300 мг) нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) растворяли в 5 мл дистиллированной воды, затем pH раствора доводили до 9 с помощью гидроксида натрия (NaOH, 1M). Параллельно указанное количество поли(триазин имида) (50, 100, 200 или 400 мг) растворяли в 7 мл дистиллированной воды и диспергировали с помощью ультразвуковой установки в течение 10 минут. Суспензии перемешивали и объем реакционной

смеси доводили до 20 мл. Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут без нагревания, после чего переносили в автоклав и проводили гидротермальную обработку при температуре (100, 140 или 180 °С) в течение 24 часов. После гидротермальной обработки все образцы промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С. Сухие образцы измельчали в ступке пестиком до порошкообразного состояния.

Таблица 6.1-1 – Наименование образцов

Температура, °С	Содержание ПТИ, мг			
	50	100	200	400
100	50_100	100_100	200_100	400_100
140	50_140	100_140	200_140	400_140
180	50_180	100_180	200_180	400_180

Морфология синтезированных образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ПТИ}$ представлена на рисунке 6.1-1а,б. Образцы представляют собой довольно монодисперсные сфероподобные кристаллы размером более 100 нм, лежащие на крупных фрагментах нитрида углерода. Средний размер осажденных кристаллов гематита измеряли по пяти различным микрофотографиям, чтобы компенсировать неточность локальных измерений. Контроль размера кристаллов оксида железа осуществлялся путем варьирования соотношения ПТИ: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, времени гидротермальной обработки и температуры. Размер кристаллов оксида железа постепенно увеличивался по мере увеличения исходного количества ПТИ от 103 нм до 136 нм (Рис. 6.1-1в). Возможно, сам ПТИ или продукты гидролиза ПТИ [453] ингибируют процесс зародышеобразования и рост решетки гематита термодинамически выгоднее, чем адсорбция частиц железа на поверхности ПТИ. При фиксированном соотношении ПТИ: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ можно было бы ожидать увеличения числа центров зародышеобразования и уменьшения роста частиц с ростом температуры. Однако температура не повлияла на изменение морфологии

наночастиц железа в композите. Мы предполагаем, что рост частиц происходит быстро при более низкой температуре и рано прекращается без дальнейшего преобразования морфологии (Рис. 6.1-1г).

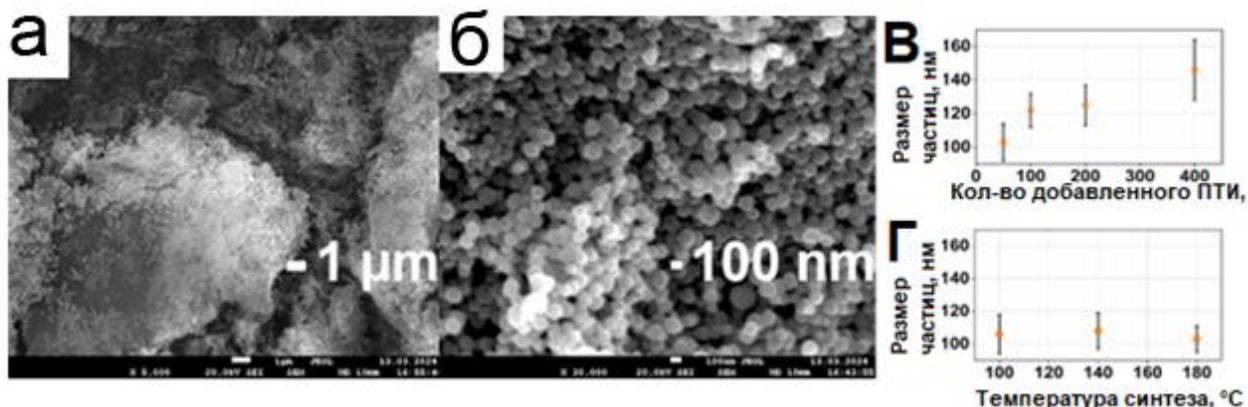


Рисунок 6.1-1 – СЭМ-микрофотографии (а) x50000; (б) x5000; зависимость средних диаметров частиц; (в) зависимость размера кристаллов гематита от количества ПТИ и от температуры синтеза (г)

Дифрактограммы композитов представлены на рисунке 6.1-2а. Во всех образцах основные рефлексы расположены при 2θ 33,2°, 35,6°, 49,5°, 54,1°, 62,5°, 64,0°, что соответствует плоскостям гематита (104), (110), (024), (116), (214), (300). (JCPDS: № 00-033-0664). Серия рефлексов при 12,0°, 20,9°, 27,6° и 32,1° соответствует плоскостям (100), (110), (002) и (210) поли(триазинимидной) фазы [454]. Из-за роста кристаллов гематита главный дифракционный пик плоскости (002) смещается с 26,5° до 27,6°, что свидетельствует о тесном взаимодействии двух фаз [455,456].

Термоаналитические исследования композита на основе ПТИ представлены на рисунке 6.1-2б. Термолиз ПТИ в композите протекает в три стадии. Первый – десорбция физически сорбированной воды от 50 °C до 200 °C. Вторая стадия длится от 200 °C до 500 °C, при которой происходит потеря веса за счет удаления хемосорбированной воды и аммиака. Завершающая стадия связана со сгоранием ПТИ, которое начинается при температуре выше 550 °C. В то же время заключительная стадия сгорания нитрида в чистом ПТИ

начинается как минимум на 100 °С раньше. Столь значительный температурный сдвиг описан для композитов нитрида углерода и поли(триазин имида) в композитных материалах [457–459]. Следовательно, фаза гематита значительно улучшает стабильность горения нитрида углерода в композитном материале.

ИК-спектры композитов различного состава показаны на рисунке 6.1-2в. Фаза ПТИ представлена характерными полосами поглощения, относящимися к колебаниям C=N, N–C, N–H. Полосы поглощения Fe–O с волновыми числами 565 и 468 см⁻¹ представляют фазу гематита. Отнесение полос структурным фрагментам составных фаз приведены в таблице 6.1-2.

Таблица 6.1-2 – Соотношение рефлексов и химических связей в образцах

Волновое число, см ⁻¹	Химические связи
565 и 468	Fe-O связь в гематите
808	Деформационные колебания триазиновых циклов
1800–1150	Растягивающие колебания s-триазиновых циклов
1182, 1280, 1379 и 1463	Колебания ароматических N–C связей
1593 и 1618	C=N связь
2170	Асимметричное валентное колебание цианогрупп – C≡N.
3800–2900	N–H растяжение

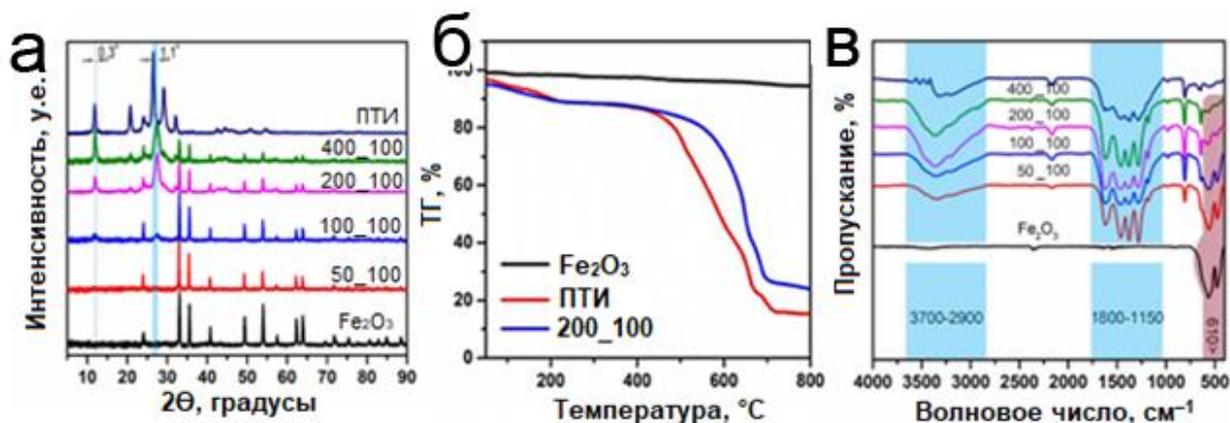


Рисунок 6.1-2 – (а) Рентгеновская дифрактометрия образцов с различным количеством ПТИ; (б) термический анализ образцов; (в) ИК-спектры образцов с разным количеством ПТИ

6.2 Фотокаталитические исследования

Фотокаталитическая эффективность исследовалась при окислении бензилового спирта (БС) до бензальдегида (БАЛ) в ацетонитриле на воздухе. Раствор бензилового спирта в ацетонитриле (30 мл, 2 мМ) вместе с 50 мг фотокатализатора помещали в кварцевый реактор с водяной рубашкой. Кварцевый реактор облучали тридцатью УФ-диодами мощностью 1 Вт с резким пиком свечения при 395 нм, мощностью света 600 Вт/м² и постоянным перемешиванием на магнитной мешалке; время облучения составляло 5 часов, реакция проводилась на воздухе при температуре 20 °С. Перед анализом ВЭЖХ образцы фильтровали через шприцевой фильтр из ПТФЭ. Калибровочную кривую ВЭЖХ строили с использованием бензилового спирта и бензальдегида в концентрациях: 2, 1,5, 1, 0,5, 0,2 и 0,1 мМ [444].

Фотокаталитические исследования Fe₂O₃/ПТИ, синтезированных с различным соотношением прекурсоров и при различной температуре, апробированы на модельной реакции окисления бензилового спирта в безводном апротонном УФ-прозрачном растворителе (ацетонитриле) при

облучении светодиодами. Перед каждой фотореакцией фотокатализаторы предварительно перемешивали с бензиловым спиртом в течение 30 мин без облучения для проверки адсорбции на композите. Результаты не показали существенного изменения концентрации БС. В таблице 6.1.2-1 представлены результаты фотореакций с использованием полученных композитов в качестве фотокатализаторов с конверсией бензинового спирта и селективностью по бензальдегиду.

Наилучшие результаты показала серия композитов, полученных при более низкой температуре. Учитывая, что ПТИ постепенно разлагается в гидротермальных условиях [453], мы заключаем, что ПТИ вносит решающий вклад в фотоактивность композита. Среди низкотемпературных серий образцы демонстрируют типичную зависимость активности с отчетливым экстремумом: содержания гематита до определенного момента улучшает фотоактивность композита. Дальнейшее увеличение содержания оксидной фазы приводит к подавлению фотокатализа. Спад активности обычно связывают с пониженным светопоглощением, агрегацией частиц оксида и уменьшением количества активных центров с ростом количества осажденной фазы [183].

Хотя чистый ПТИ и равен по конверсии бензинового спирта самому эффективному композиту, его эффективность существенно скомпрометирована низкой селективностью (срока 13). Нанесение наноструктурированного гематита драматически улучшило селективность реакции. Низкая селективность фотокаталитических процессов связана с многочисленными параллельными процессами идущими на поверхности фотокатализатора. Они, вероятно, связаны с различными реакционными центрами. Эти центры существенным образом оказались подавлены при осаждении частиц гематита, которые после связывания с ПТИ ведут себя как реакционные центры одного типа, направляя окисление к строго одному продукту.

Таблица 6.2-1 – Эффективность фотоокисления бензилового спирта с использованием синтезированных композитов

№	Образец	Конверсия БС, %	Селективность по БАЛ, %	Выход БАЛ, %	Другие продукты, %	Псевдо-константа первого порядка, ч ⁻¹	AQE, %
1	50_100	32.8	>99	32.7	0.1	0.0789	0.112
2	100_100	34.7	>99	34.7	0.0	0.0857	0.142
3	200_100	75.7	>99	75.2	0.5	0.2671	0.260
4	400_100	69.6	>99	69.1	0.5	0.2384	0.246
5	50_140	9.7	37	3.6	6.1	0.0206	0.013
6	100_140	9.9	88	8.7	1.2	0.0202	0.032
7	200_140	10.4	60	6.1	4.2	0.0213	0.022
8	400_140	10.8	>99	10.6	0.2	0.0219	0.038
9	50_180	7.2	4	0.3	6.9	0.0152	0.001
10	100_180	0.3	93	0.3	0.0	0.0009	0.001
11	200_180	4.7	28	1.3	3.4	0.0094	0.005
12	400_180	2.7	26	0.7	2.0	0.0047	0.002
13	ПТИ	76.8	87	67.0	9.8	0.292	0.251
14	Fe ₂ O ₃	0.2	99	0.2	0.0	0.0006	<0.001

* Раствор бензилового спирта в ацетонитриле (30 мл, 2 мМ) и 50 мг фотокатализатора помещали в кварцевый реактор с водяной рубашкой. Реактор облучали в течение 5 часов на воздухе при температуре 20 °С тридцатью УФ-диодами мощностью 1 Вт с острым пиком светимости при 395 нм.

6.3 Фотофизические свойства Fe₂O₃/ПТИ

Лучший фотокатализатор оценивался с помощью УФ-спектроскопии. Введение оксидной фазы расширило спектр адсорбции и сократило запрещенную зону (Рис. 6.3-1а,б). Образец показывает две основные границы поглощения, что типично для композиционных материалов. Рассчитанная по аппроксимации линейной части спектра поглощения в координатах Тауца запрещенная зона составила 2,8 эВ для ПТИ и 2,1 эВ для композитного фотокатализатора. Спектр фотолюминесценции показан на рисунке 6.3-1в. Композит показал значительное снижение люминесценции по сравнению с чистым ПТИ, снизив ее до уровня оксида железа, что указывает на сильное подавление излучательной рекомбинации фоторазделенных зарядов.

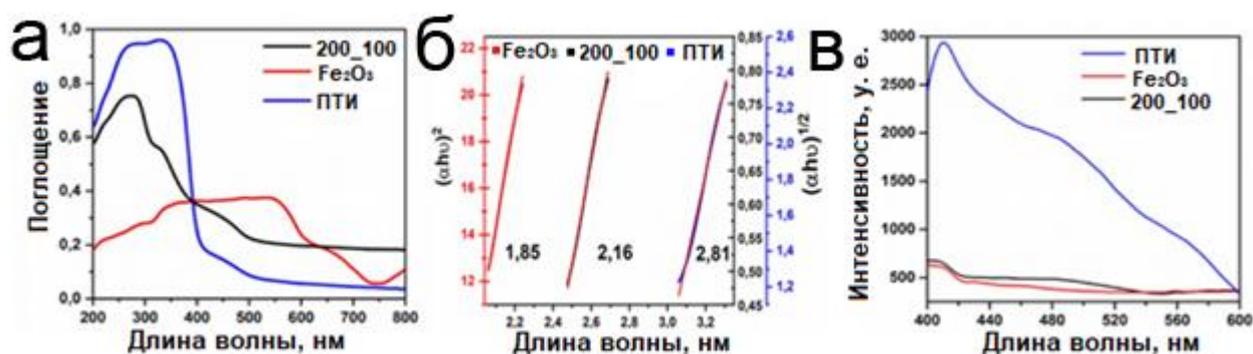


Рисунок 6.3-1 – (а) УФ-видимый спектр поглощения 200_100, ПТИ и Fe₂O₃ (б) соответствующие спектры в координатах Тауца; (в) фотолюминесцентные спектры.

Наилучший по активности композит 200_100 с наибольшими значениями константы псевдопервого порядка, AQE, конверсии БС и селективности по отношению к БАЛ был дополнительно исследован с различными поглотителями для выяснения механизма фотокаталитической реакции селективного окисления бензилового спирта в бензальдегид. Для улавливания реакционноспособных частиц: гидроксил радикалов - OH[•], «дырок» и O₂^{•-}, - использовали изопропанол-метанол и п-бензохинон соответственно. Также, для оценки влияния кислорода на процесс реакции проводились в атмосфере аргона (Рис. 6.3-2а) [460,461].

Добавление изопропанола привело к значительному снижению конверсии с 75,7 % до 39,0 %. Можно сказать, что гидроксильные радикалы играют основную роль в механизме фотоокисления бензилового спирта. Другие поглотители также препятствовали окислению. Добавление п-бензохинона снижало конверсию в меньшей степени: с 75,7 % до 53,9 %, но снижало селективность с 99 % до 83 %. По-видимому, уменьшение количества супероксидных радикалов подавляет скорость селективного окисления и направляет реакцию в сторону образования нецелевых продуктов. В атмосфере аргона реакция проходила несколько медленнее, что означает частичную роль кислорода в процессе.

Зонная структура составляющих полупроводников была оценена с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (рис. 6.1.3-2б). Полученный композит представляет собой гетеропереход I типа, который ранее рассматривался для фотокаталитической деструкции различных органических загрязнителей, таких как тетрациклин, ципрофлоксацин, красители и другие [462–465]. Согласно рассчитанным уровням проводящих и валентных зон составляющих композит фаз, мы предполагаем, что при воздействии света на $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PTI}$ образуются электрон и дырка, которые мигрируют в фазу гематита, восстанавливая кислород до супероксид-радикала и окисляя бензиловый спирт до бензилоксирадикала и протона. Эти два радикала взаимодействуют друг с другом, образуя бензальдегид и пероксид-анион HO_2^- , который, в свою очередь, реагирует с H^+ , образуя перекись водорода (Рис. 6.1.3-2в) [466,467].

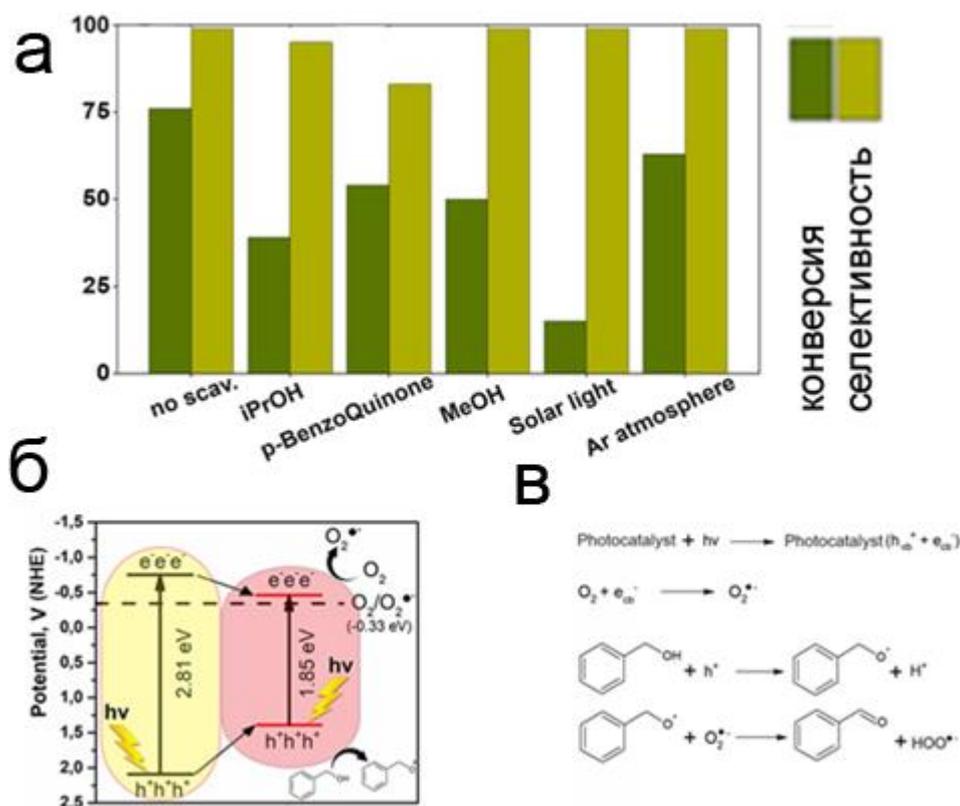


Рисунок 6.3-2 – (а) Влияние поглотителей, солнечного излучения и атмосферы аргона на фотокаталитическое окисление БС с использованием образца 200_100; (б) зонная структура композита (в) механизм фотоокисления бензилового спирта

6.4 Практическое применение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ПТИ}$

Практическая применимость катализатора была проверена при длительном облучении реакционной смеси. Кинетическая кривая, представленная на рисунке 6.4-1, через 14 часов выходит на плато, соответствующее 99 % конверсии. Примечательно, что селективность процесса оставалась высокой во всех зарегистрированных точках (Рис. 6.4-1а). Высокую селективность разработанного композита мы связываем с улучшенной зонной структурой фотокатализатора, окислительный потенциал которого не превышает порога окисления бензальдегида в бензойную кислоту. Кинетика гетерогенного окисления бензилового спирта описывается константой реакции псевдопервого порядка, что соответствует ранее опубликованным данным (Рис. 6.4-1б). Повторные эксперименты с тем же фотокатализатором показали постепенное снижение фотоактивности. Такой распад, вероятно, вызван отслоением кристаллов оксида железа (Рис. 6.4-1в). Одним из решений этой проблемы может быть фиксация слоя фотокатализатора в проточной системе. Примечательно, что эксперимент с использованием солнечного света показал конверсию 16 % (Рис. 6.3-2а). Хотя результат скромный из-за низкой интенсивности солнечного облучения, надлежащие условия, в том числе солнечные концентраторы, могут адаптировать катализатор к более устойчивому процессу. Сравнение с аналогичными фотокатализаторами показывает, что он входит в число лучших по эффективности материалов (Табл. 6.4-1).

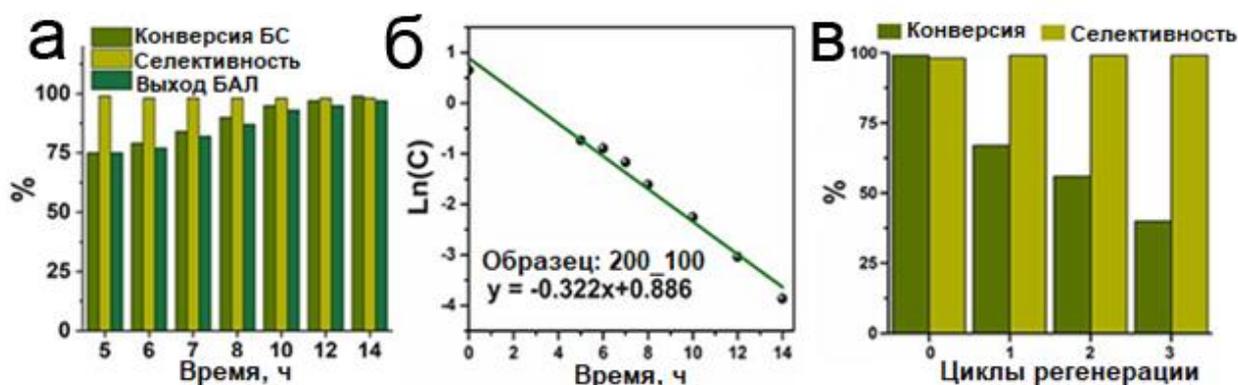


Рисунок 6.4-1 – (а) Кинетика фотоокисления бензилового спирта с использованием 200_100, (б) линейная аппроксимация кинетической модели квазипервого порядка, (в) циклический тест фотокатализатора 200_100

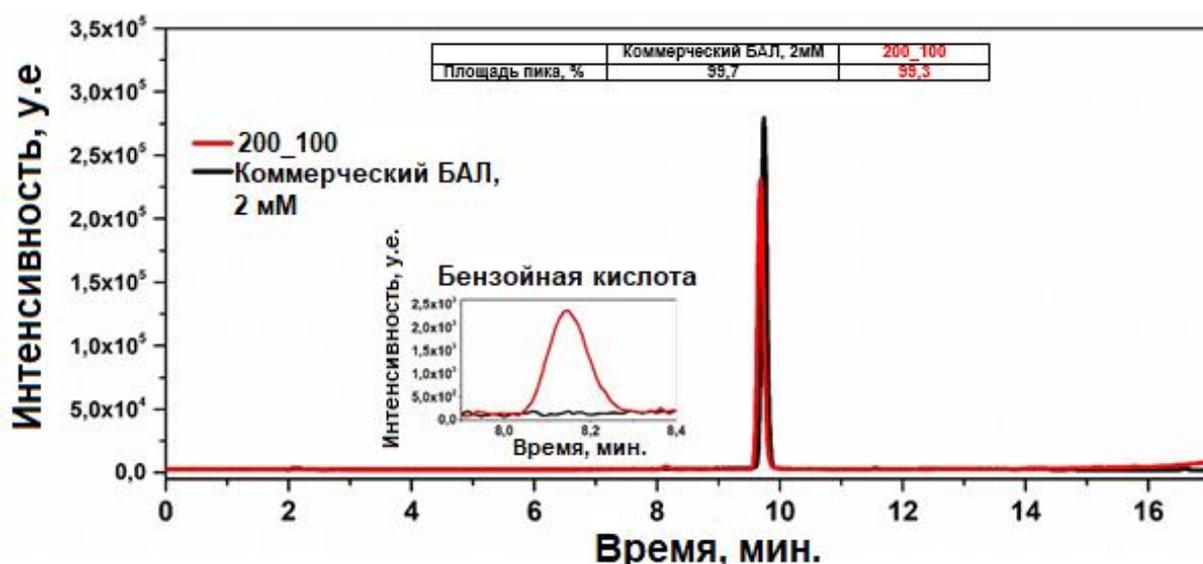


Рисунок 6.4-2 – Хроматограммы ВЭЖХ разбавленного коммерчески доступного бензальдегида и реакционной смеси с использованием образца 200_100 в качестве фотокатализатора после 14 часов облучения

Хроматограмма реакционной смеси с образцом 200_100 в качестве фотокатализатора после 14 часов облучения изображена на рисунке 6.4-2, перекрыта хроматограммой коммерчески доступного бензальдегида, разбавленного ацетонитрилом до начальной концентрации бензилового спирта. Оба хроматографических профиля практически совпадают. Основные пики при времени удерживания 9,8 мин с относительным содержанием 99,7 и 99,3 % соответствуют бензальдегиду в разбавленной товарной пробе и

реакционной смеси соответственно. Незначительный пик на 8,2 мин. соответствует бензойной кислоте в реакционной смеси составляют менее 1 % от общей площади пиков.

Таблица 6.4-1 – Сравнение фотокатализаторов для фотоокисления бензилового спирта

Фотокатализатор	Время, ч	T, C°	Растворитель	Источник света	Окислитель	Конверсия(%) /Селективность (%)	Ссылка
Fe ₃ O ₄ /S/rGO	1,5	80	MeCN	Xe лампа	H ₂ O ₂	99/100	[468]
GO-TPP	24	кТ	H ₂ O	Xe лампа	O ₂	100/82	[469]
SrFe ₁₂ O ₁₉	4	80	H ₂ O	Xe лампа	H ₂ O ₂	70/100	[470]
Cs ₂ TeBr ₆	2	кТ	ТФТ	365 нм (LED)	O ₂	48 (yield)	[471]
PW ₁₂ -P-UCNS	2	кТ	H ₂ O	Xe лампа	O ₂	58/99	[472]
In ₂ S ₃	5	кТ	ТФТ	Xe лампа	O ₂	70/73	[473]
WO ₃ микро-сферы	5	кТ	H ₂ O	Xe лампа	O ₂	67 (conv.)	[474]
TiO ₂ - (PW ₁₂ -ТН) ₈	2,5	кТ	ТФТ	Xe лампа	O ₂	61/99	[475]
t Bi ₂₄ O ₃₁ Br ₁₀	2,5	кТ	MeCN	450 нм (LED)	O ₂	99/99	[476]
Fe ₂ O ₃ /ПТИ	14	кТ	MeCN	395 нм (LED)	O ₂	99/98	Эта работа

Заключение к главе

Впервые для фотокаталитического синтеза бензальдегида были использован композит нанодисперсного гематита и поли(триазин имида). Фотокаталитические свойства были оптимизированы путем отбора гидротермальных условий, что позволило получить материал с селективностью превосходящей селективность чистых составляющих композит фаз. Фотокатализатор оказался структурно регулярным. Плотный

контакт между фазами был подтвержден с помощью рентгенофазового и термического анализа и соответствует полупроводниковому гетеропереходу I типа, согласно данным импедансной спектроскопии. УФ-спектроскопия подтвердила формирование гетероперехода с расширенным спектром адсорбции. Полученный фотокатализатор показал селективность не ниже 98 %, при 100 % конверсии, что открывает путь для дальнейшего изучения материалов на основе ПТИ в качестве фотокатализаторов для экобезопасных, безреагентных процессов.

ГЛАВА 7 ОПЫТ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗВИТОЙ МОРФОЛОГИИ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СЕНСОРИКИ

Современная аналитическая химия предлагает решения основанные на таких высокочувствительных методах, как жидкостная и газовая хроматография, капиллярный электрофорез и масс-спектрометрия [477–479]. Хотя их надежность не вызывает сомнений, а масс-спектрометрия обеспечивает высочайшую селективность, их внедрение требует дорогостоящего оборудования, сложной подготовки образцов и длительного времени анализа. С этой точки зрения электрохимическая сенсорика представляется многообещающей альтернативой, поскольку она обеспечивает хорошую чувствительность, высокую селективность и точность. Электрохимическая сенсорика является одним из наиболее распространенных аналитических методов. Она демонстрирует несколько привлекательных преимуществ, таких как высокая чувствительность, простая пробоподготовка, низкая стоимость оборудования и короткое время анализа [480,481]. Она позволяет проводить анализ окрашенных растворов, а также растворов, содержащих взвешенные вещества [482].

Наиболее распространённой версией электрохимической сенсорики является ее вольтамперометрическое исполнение с регистрацией тока при разных скоростях развертки. Два последовательных процесса обеспечивают электрохимической сенсорике высокие аналитические показатели: 1) собственно редокс-процесс и передача заряда от/к поверхности электрода и 2) передача заряда к регистрирующему устройству. Для увеличения скорости редокс-процесса на поверхности электрода необходимо увеличить количество активных центров – центров окисления/восстановления аналита. Это достигается высокой степенью дисперсности и высокой удельной площади поверхности. Кроме того, активные центры могут сформированы как дефекты кристаллической решетки или новые связи возникающие на границе раздела фаз. Увеличение проводимости сенсорного материала на основе ОПМ

достигается формированием композита с более проводящим материалом, формированием структур с развитой поверхностью и увеличением дефектности.

В этой главе описан наш опыт формирования развитой поверхности в двойных оксидных системах для увеличения электрохимического отклика за счет использования иерархических и пористых структур. Иерархические структуры – это структуры более высокой размерности, которые организованы из низкоразмерных структурных блоков, таких как наночастицы 0D, нановолокна 1D, наностержни и нанотрубки, а также наноллисты 2D. Иерархические структуры также представлены стабильными высокопористыми системами, с большой площадью поверхности, существенно отличных от наночастиц, склонных к агрегации.

7.1 Иерархически структурированный двойной оксид титана-фосфора

Растущая обеспокоенность по поводу загрязнения окружающей среды и токсичных примесей способствует исследованиям в области новых быстрых и надежных методов обнаружения опасных материалов. Качество жизни сегодня обеспечивается высококачественными продуктами питания. Что, в свою очередь, достигается комплексными сельскохозяйственными мерами, включающими массовое применение гербицидов и пестицидов для улучшения состояния посевов и сбора урожая зерновых [483]. Сулкотрион – это широко известный трикетоновый гербицид, который используется для обработки широколиственных сельскохозяйственных растений. Однако, недавние сообщения о возможном воздействии гербицидов на здоровье человека и окружающую среду ставят под сомнение [484,485]. Контроль качества содержания гербицидов в продуктах питания требует быстрых и точных методов их количественного определения.

Диоксид титана – это хорошо известная полупроводниковая платформа, используемая практически во всех областях химии материалов. Это химически стабильный, нетоксичный, доступный в большом количестве оксид

металла, который служит основой для новых разработок в области функциональных материалов. Одной из основных проблем при его синтезе являются прекурсоры, которые часто токсичны, летучи и представляют серьезную угрозу для окружающей среды. Кроме того, первозданный титан редко используется для чувствительных поверхностей: часто требуется формирование композита или значительная модификация поверхности для улучшения эксплуатационных характеристик [486]. Формирование фосфатов титана является многообещающим методом функционализации, который используется для ионного обмена [487,488], катализа [489,490], формирования электродов [491] и фотоанодов [492]. Мы предположили, что фосфатирование может быть адаптировано для разработки нового электрохимически-активного композита для определения сулкотриона.

7.1.1 Синтез и физико-химические свойства двойного оксида титана и фосфора (ДОТФ)

Общая схема синтеза двойного оксида титанафосфора (ДОТФ) представлена на рисунке 7.1.1-1. Раствор комплекса титана с миндальной кислотой (0,69 г, 1,66 ммоль) в 20 мл воды помещали в тефлоновый вкладыш стального автоклава с последующим добавлением 1,15 мл фосфорной кислоты (98 %). Затем приготовленные водные растворы помещали в автоклав из нержавеющей стали и нагревали при температуре 80 и 180 °С в течение 12 часов. Полученные осадки декантировали и промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием. Полученные осадки высушивали в вакууме при температуре 90 °С в течение ночи. Образцы, полученные при температуре 80 и 180 °С, были названы TiP-80 и TiP-180, соответственно.

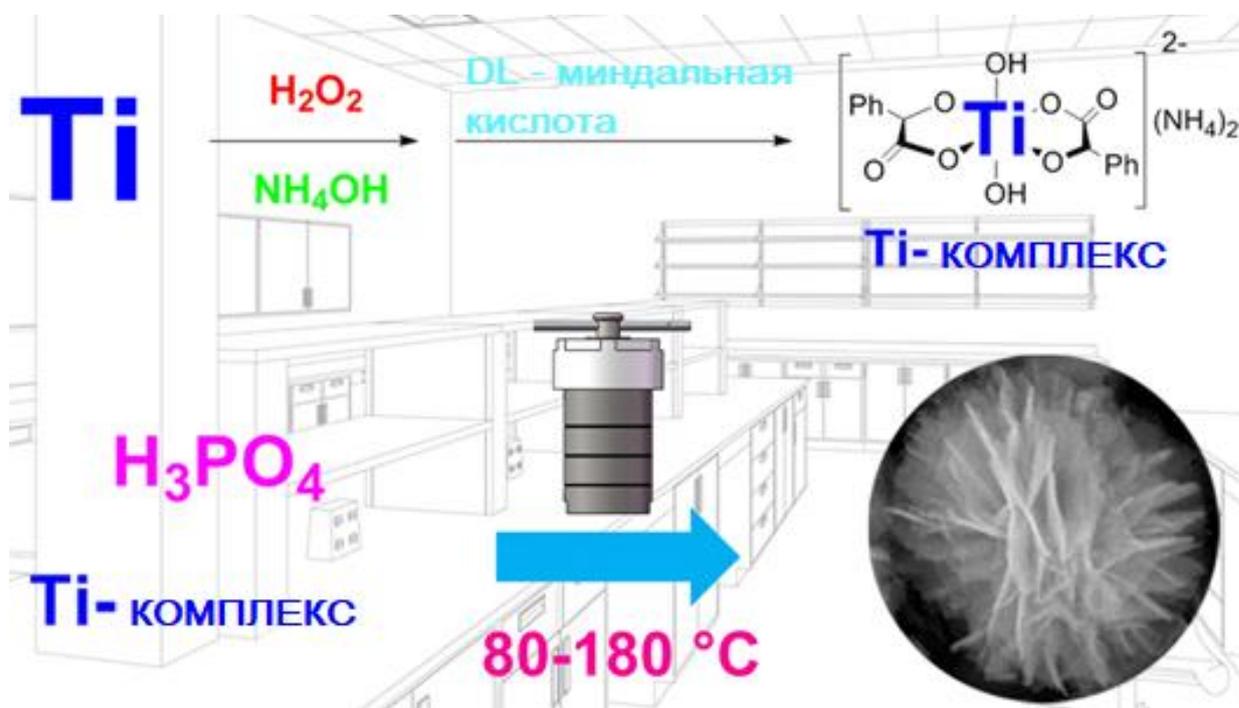


Рисунок 7.1.1-1 – Схема синтеза ДОТФ

Большинство сообщений о синтезе фосфатов титана основаны на использовании чувствительных к влажности, летучих и токсичных производных титана, таких как тетрагидроксид титана [493–497], тетраизопророксид титана [498–500] или тетрабутоксид титана [501–503]. Фосфатирование диоксида титана происходит с помощью фосфорной кислоты или водорастворимых фосфатных солей. В этой работе мы опирались на предыдущие разработки группы Какихана [259,504] по синтезу водорастворимых комплексов и использовали их для получения прекурсора диоксида титана. Этот подход предполагает растворение металлического титана в перекиси водорода с последующей стабилизацией органической кислотой. Некоторые из комплексов были перекристаллизованы и структурно разрешены с помощью монокристаллической рентгеновской дифрактометрии [505]. Полученные комплексы представляют собой нелетучие твердые вещества, которые стабильны в течение длительного времени и могут быть повторно растворены и регенерированы выпариванием из воды без изменения состава. В нашей работе мы стабилизировали титан комплексованием миндальной кислотой и использовали его для гидротермальной обработки в

присутствии фосфорной кислоты, чтобы получить композит из двойного оксида титана и фосфора (Рис. 7.1.1-2).

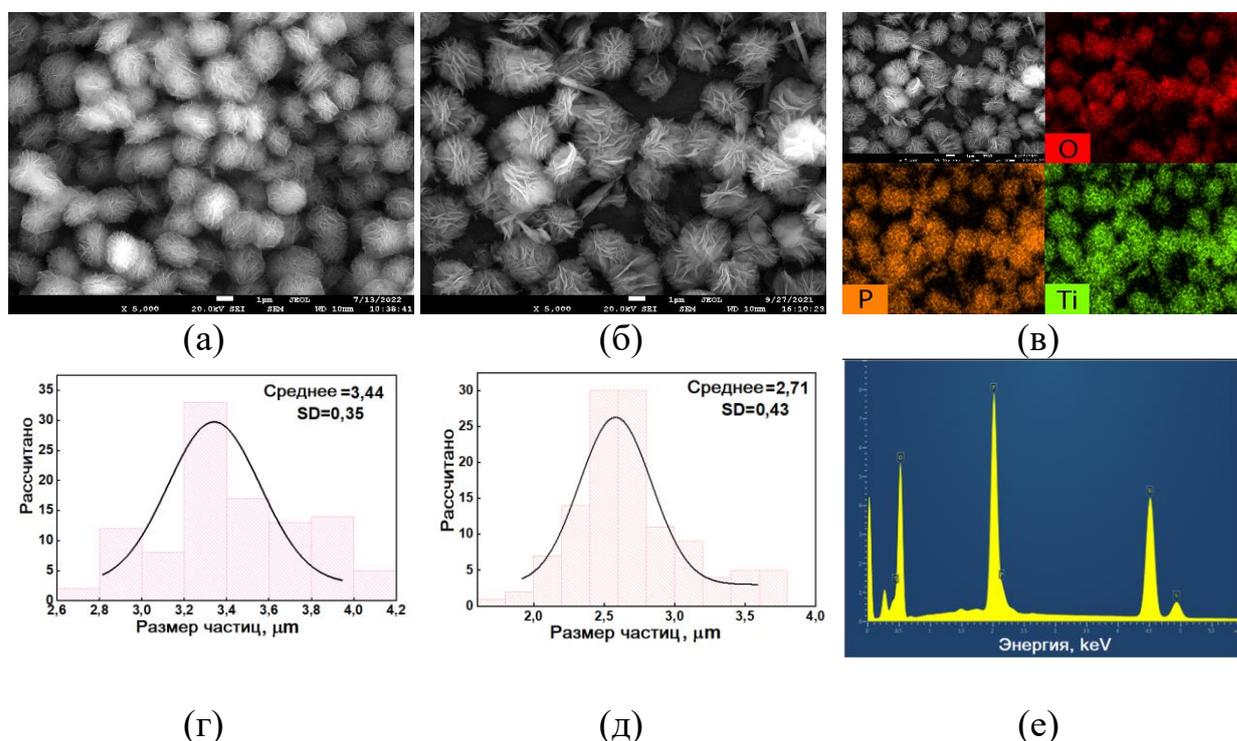
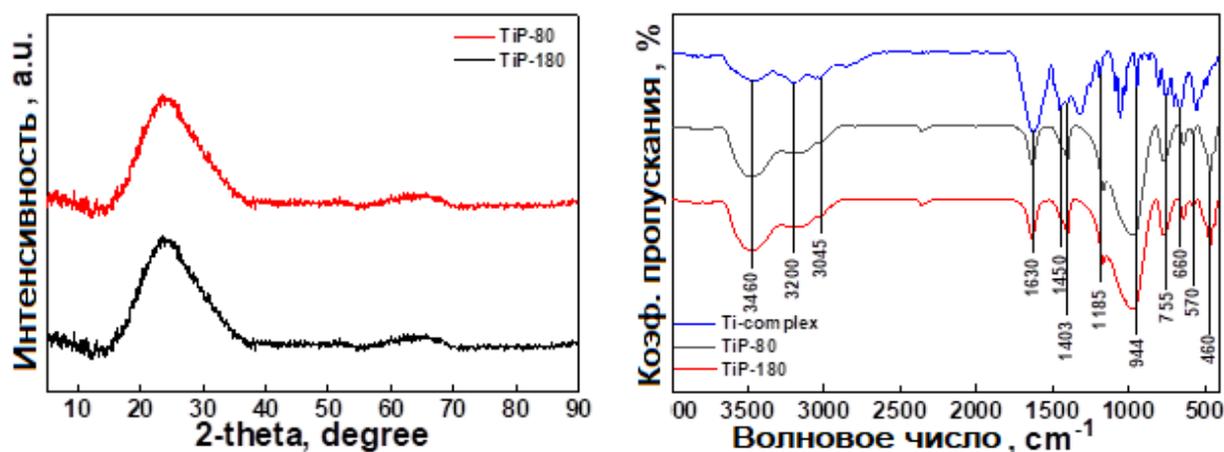


Рисунок 7.1.1-2 – (а) СЭМ-микрофотографии TiP-80; (б) СЭМ-микрофотографии TiP-80; (в) ЭДС-элементное отображение TiP-180; (г) распределение микросфер по размерам TiP-80; (д) распределение микросфер по размерам TiP-180; (е) ЭДС-спектры TiP-180

Было установлено, что эквимольное соотношение Ti и P, а также двух- и трехкратный избыток фосфорной кислоты дают осадки аморфного диоксида титана с небольшим содержанием фосфата. Однако внесение более чем 10-молярного избытка фосфорной кислоты при температуре 180°C в течение 12 часов позволило получить микросферический осадок со сложной структурой. СЭМ-микрофотографии образца приведены на рисунке 7.1.1-2а. Интересно, что такая же морфология фосфатированной окиси титана сохранялась и при более низкой температуре – 80 °C (Рис. 7.1.1-2б). Хотя формирование микроструктуры двойного оксида титана и фосфата не является чем-то новым [485], полученные микросферы были в несколько раз больше по размеру, имели узкое распределение по размерам (Рис. 7.1.1-2г, д), низкую агрегацию и

почти полное отсутствие морфологических нарушений/различий в форме. Очевидно, что микросферы состоят из характерных чешуек, размер которых сопоставим с размером формируемых ими сфер. ЭДС-элементный анализ микросфер показал равномерное распределение титана и фосфора (Рис. 7.1.1-2в) с соотношением элементов Ti:P, равным 0,84 для TiP-80 и 0,76 для TiP-180. Следует отметить, что свежеприготовленный Ti-комплекс без выпаривания, а также Ti-комплекс без стабилизации DL-миндальной кислотой не дают микроструктуры.

Рентгеновская дифрактометрия показывает, что полученные материалы являются аморфными (Рис. 7.1.1-3а). Широкая линия поглощения при 3460 см^{-1} в ИК-спектре (Рис. 7.1.1-3б) образцов соответствует колебаниям растяжения поверхностных гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Асимметричные растягивающие колебания групп NH_4^+ и C–H наблюдаются при волновых числах 3200 см^{-1} и 3045 см^{-1} в органическом комплексе и полученном образце, соответственно [506–508]. Полоса при 1630 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям внутренних связей O–H группы [509,510]. Органические остатки миндальной кислоты остаются встроенными в микроструктуру двойного оксида и имеют характерные полосы при 1450 и 1403 см^{-1} относятся к ножничным колебаниям H–C–O и асимметричным колебаниям растяжения C–O–C. Пики при 1185 см^{-1} и 944 см^{-1} являются общими для всех образцов и относятся к колебаниям C–H связи [508]. Волновые числа 755 , 660 , 570 и 460 см^{-1} относятся к растягивающим колебаниям Ti–O, O–Ti–O, νPO_4 и P–O, соответственно [511–514].



(a)

(б)

Рисунок 7.1.1-3 – (а) Рентгеновская дифрактометрия и (б) ИК-спектры полученных образцов

7.1.2 Электрохимические свойства ДОТФ

Электрокаталитические характеристики материалов были протестированы с использованием ЦВА и ЭИС в стандартной окислительно-восстановительной паре $\text{Fe}^{2+/3+}$, чтобы оценить их способность к переносу электронов и электропроводность. Результаты представлены на рисунке 7.1.2-1. Тестируемыми электродами были обычные УПЭ, ААD66/УПЭ, в которых процентное содержание материала ААD составляло 10 %, и приготовленные таким же образом ААD85/УПЭ. Полученные значения R_{ct} (сопротивление переноса заряда) могут быть отнесены к сопротивлению двойного электрического слоя на границе раздела материал электрода/электролит. Эти значения для всех электродов были рассчитаны с использованием программного обеспечения ZView® Software. Для исследуемых электродов УПЭ, ААD66/УПЭ и ААD85/УПЭ расчетные значения R_{ct} составили 21000 Ом, 700 Ом и 1700 Ом, соответственно (Рис. 7.1.2-1а). По сравнению с другими электродами, ААD66/УПЭ имеет наименьшее значение сопротивления. Эти результаты подтверждают предположение о том, что надлежащим образом подготовленные материалы влияют на электрохимические свойства электрода. Для подтверждения вышеуказанных фактов дополнительно был изучен электрохимический отклик электродов с помощью измерений ЦВА в

том же рабочем растворе (Рис. 7.1.2-1б). Из полученных результатов видно, что оба материала в значительной степени поддерживают диффузионную способность немодифицированного электрода и увеличивают его способность к переносу электронов (Рис. 7.1.2-1в). Более высокая температура обработки получаемого материала повышает эффективность электродов УПЭ с точки зрения электрохимических параметров. Основным морфологическим отличием TiP-180 от низкотемпературного аналога являются хорошо различимые чешуйки, составляющие микросферы. Похоже, что более структурно-дифференцированные чешуйки способствуют повышению электропроводности в TiP-180. Подтвержденное значительное улучшение проводимости TiP-180 дает основания для использования его для модификации электродов и дальнейшего применения в исследованиях электрохимического анализа.

Для детального изучения электрохимических свойств оба модифицированных электрода были протестированы при различных скоростях развертки (от 10 мВ/с до 100 мВ/с) в растворе окислительно-восстановительной пары $Fe^{2+/3+}$. Увеличение скорости развертки сопровождается увеличением токов окисления и восстановления, и это увеличение может быть выражено в виде линейной зависимости тока от квадратного корня скорости развертки (Рис. 7.1.2-1е). Такое поведение является характерным для диффузионно-контролируемых процессов и дополнительным подтверждением большого потенциала полученных материалов для электроаналитического применения. Процесс, контролируемый диффузией, дополнительно подтверждается графиком зависимости $\log(I_{pa})$ от $\log(v)$ для обоих электродов (Рис. 7.1.2-1ж). Результаты электрокаталитического исследования показывают, что микросферический двойной оксид титана и фосфора, обработанный при температуре 180 °С (обозначенный как AAD-66), является перспективным кандидатом для применения в электрохимической сенсорике и дальнейшего анализа образцов в реальных условиях.

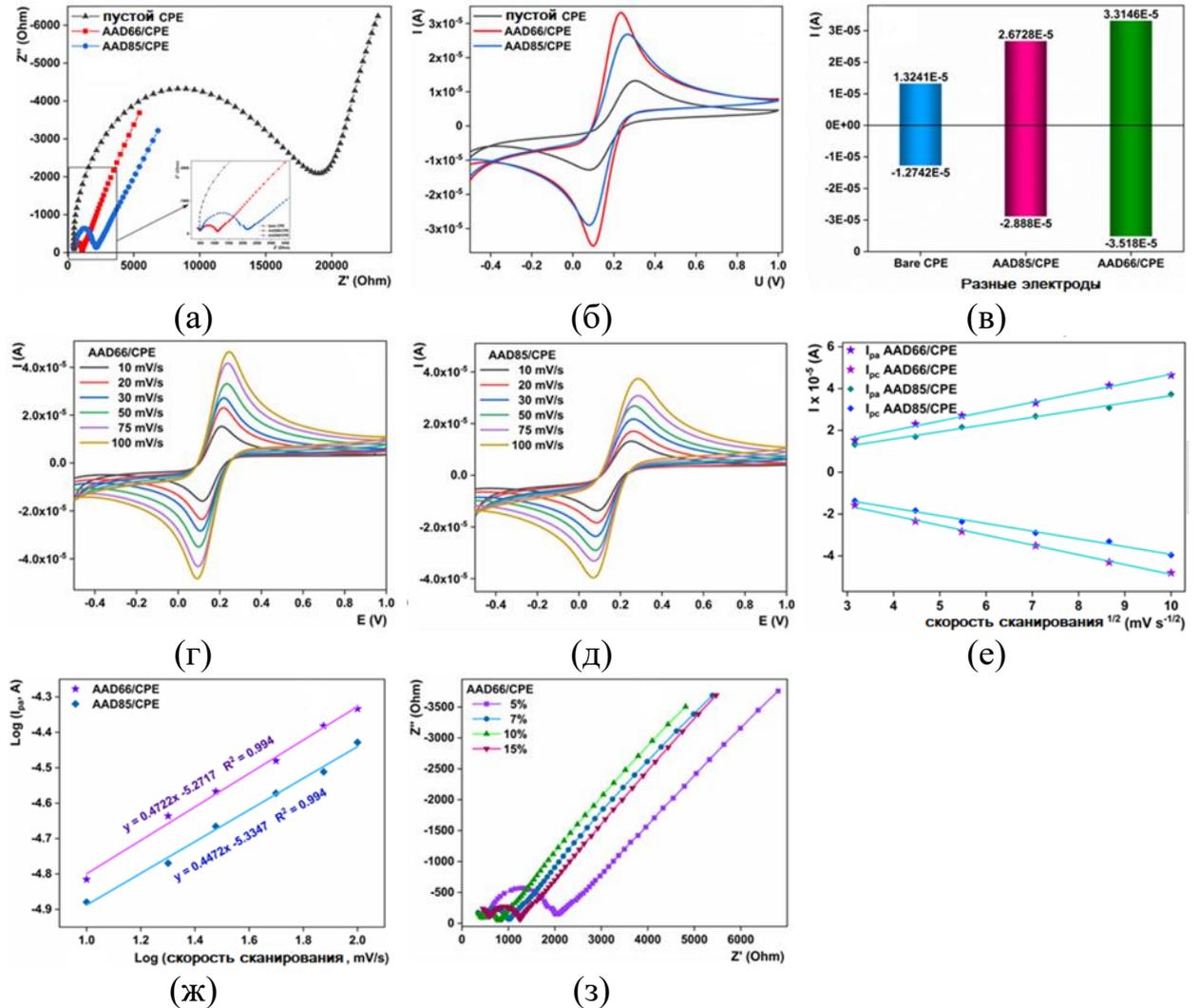


Рисунок 7.1.2-1 – (а) Спектры ЭИС для немодифицированного электрода УПЭ, модифицированных электродов ААD66/УПЭ и ААD85/УПЭ; (б) Кривые ЦВА в растворе окислительно-восстановительной пары $Fe^{2+/3+}$ для немодифицированного электрода УПЭ и модифицированных ААD66/УПЭ, ААD85/УПЭ; (в) Интенсивности тока для немодифицированного электрода УПЭ и модифицированных электродов ААD66/УПЭ, ААD85/УПЭ; (г) ЦВА в растворе окислительно-восстановительной пары $Fe^{2+/3+}$ для ААD66/УПЭ при различных скоростях развертки (10-100 мВ/с); (д) ЦВА в электролите окислительно-восстановительной пары $Fe^{2+/3+}$ для ААD85/УПЭ при различных скоростях развертки (10-100 мВ/с); (е) Зависимость I_{pa} и I_c от скорости сканирования^{1/2} для ААD66/УПЭ и ААD85/УПЭ; (ж) Зависимость логарифма (I_a) от логарифма (скорости сканирования) для ААD66/УПЭ и ААD85/УПЭ; (з) Спектры ЭИС для ААD66/УПЭ при различном содержании ААD66 (5, 7, 10 и 15%) в УПЭ

Для определения оптимального количества модификатора в углеродной пасте, мы провели дополнительные измерения ЭИС в растворе окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ для электродов с различным содержанием AAD66 – 5, 7, 10 и 15 %. Из результатов, представленных на Рис. 7.1.2-1з, следует, что электрод УПЭ с 10 % содержанием AAD66, показал наименьшее значение R_{ct} . Таким образом, для дальнейших экспериментов мы выбрали сенсор AAD66/УПЭ с 10 % содержанием AAD66.

Способность предлагаемых материалов к обнаружению аналитов является одним из важнейших этапов разработки электроаналитического сенсора. Мы использовали ЦВА, чтобы проверить способность синтезированных электрокатализаторов к электрохимическому определению сулкотриона. На рисунке. 7.1.2-2а показаны характеристики электрохимического окисления AAD66/УПЭ и AAD85/УПЭ в растворе сулкотриона (1 ммоль/л) в BRBS при pH6. Рабочая скорость развертки составляла 25 мВ/с, а содержание материала в УПЭ составляло 10 %. Оба электрода в выбранном диапазоне рабочих потенциалов обеспечивают четко выраженный пик окисления овальной формы с максимумом потенциала около 1,2 В. При обратном сканировании сигнала не наблюдалось, что указывает на необратимое окисление сулкотриона при использовании предложенных электрокатализаторов.

Эти результаты четко подтвердили ранее описанные каталитические свойства этих материалов, поскольку AAD66/УПЭ обеспечивает лучшие каталитические свойства в отношении окисления сулкотриона (Рис. 7.1.2-2б). Такое поведение, аналогичное случаю окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$, может быть объяснено лучшей структурой материала, которая коррелирует с большей площадью активной поверхности и синергетическим эффектом титана и фосфора. Основываясь на проведенном исследовании, мы можем резюмировать, что материал AAD66 представляет собой оптимальный материал для модификации УПЭ.

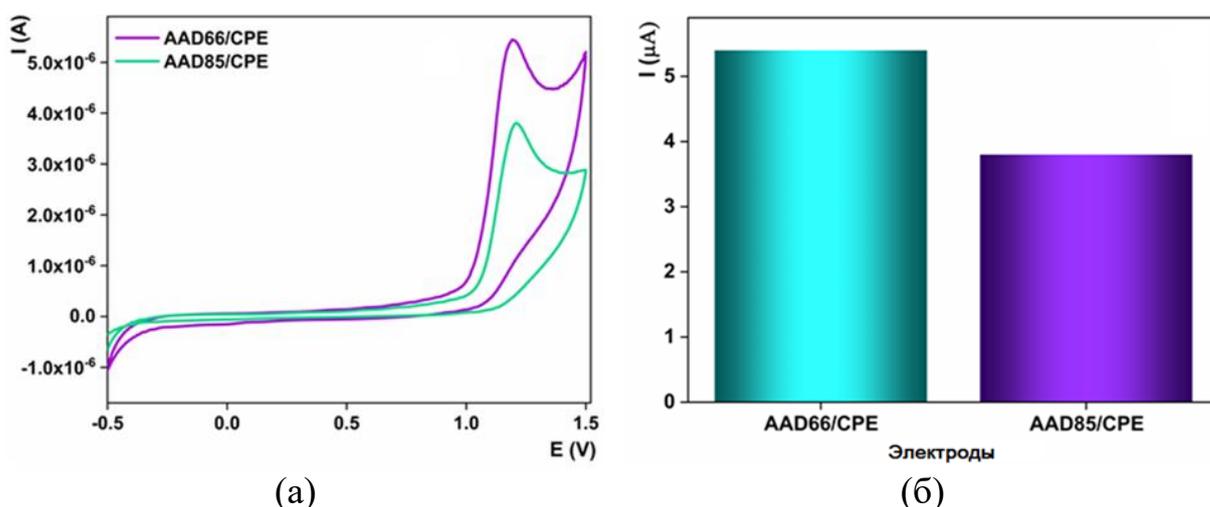


Рисунок 7.1.2-2 – (а) Электрохимический профиль окисления сулкотриона (1 ммоль/л) для AAD66/УПЭ и AAD85/УПЭ; (б) Значения силы тока при окислении сулкотриона (1 ммоль/л) для AAD66/УПЭ и AAD85/УПЭ. Рабочие условия: скорость развертки 25 мВ/с, фоновый электролит BRBS pH6

7.1.3 Влияние различных параметров на определение сулкотриона с помощью AAD66/УПЭ

Для оптимизации условий анализа сулкотриона при помощи УПЭ, модифицированного AAD66 методом ЦВА было изучено влияние pH. Были протестированы различные значения pH в растворе буфера Бриттона-Робинсона (BRBS) в диапазоне от 2 до 12 и скорости развертки 25 мВ/с (Рис. 7.1.3-1а,б). Увеличение тока окисления происходило при увеличении pH с 2 до 6 (Рис. 7.1.3-1в). Начиная с pH7, пиковый ток начинает уменьшаться. При pH выше 8 остаточный ток резко возрастает и вызывает затухание пика окисления (Рис. 7.1.3-1б). Следует подчеркнуть, что наибольший ток окисления был получен при pH 6 на AAD66/УПЭ. Таким образом, дальнейшие электрохимические исследования в проводились при этом pH.

Для выяснения природы реакции на границе раздела фаз использовали ЦВА при различных скоростях развертки потенциала (5 – 200 мВ/с), выполненную с использованием AAD66/CPE в растворе сулкотриона (Рис. 7.1.3-1г). С увеличением скорости развертки было замечено увеличение значений токов окисления (Рис. 7.1.3-1д). Это увеличение было непрерывным и может быть выражено как отношение I_a к квадратному корню скорости

развертки потенциала, где I_a – пик тока окисления. Уравнение регрессии для этой зависимости составляет $I_a = 0,8723 v^{1/2} (\text{мВ/с})^{1/2} - 0,1824$, с коэффициентом регрессии 0,990, что указывает на диффузионно-контролируемый характер электрохимической реакции окисления сулкотриона. Для дальнейшего подтверждения этого была рассчитана зависимость $\log(I_a)$ от $\log(v)$ (Рис. 7.1.3-1е). Уравнение регрессии $\log(I_a) = 0,5043 \log(v) - 0,0812$ имеет линейный вид с коэффициентом регрессии $R^2 = 0,993$. Угловый коэффициент линейной зависимости почти равен идеальному значению 50 мВ, что еще раз подтверждает диффузионный контроль реакции окисления сулкотриона на поверхности рабочего электрода.

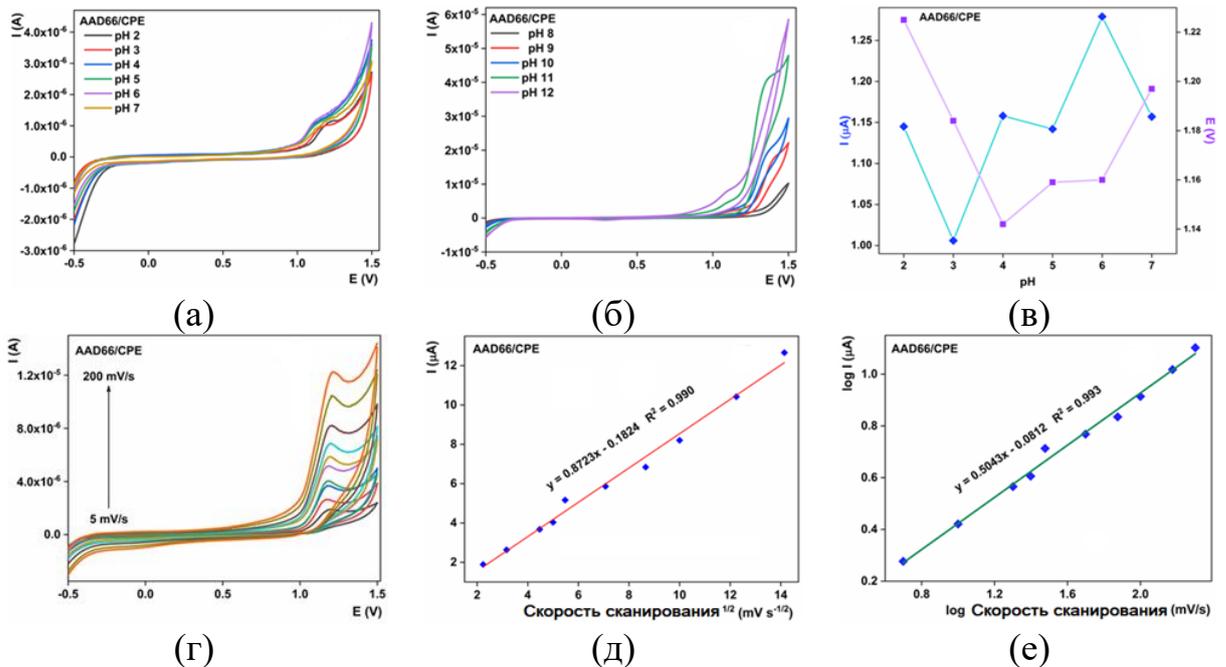


Рисунок 7.1.3-1 – ЦВА окисления сулкотриона (1 ммоль/л) при 25 мВ/с на AAD99/УПЭ в диапазоне pH (а) 2-7; (б) 8-12; (в) Зависимость I_a и E_a от pH; (г) ЦВА при различных скоростях развертки потенциала (5-200 мВ/с) для сулкотриона (1 ммоль/л) в BRBS pH6; (д) Зависимость I_a от квадратного корня скорости развертки потенциала; (е) Зависимость $\log(I_a)$ от $\log(v)$

Дальнейшая оптимизация заключалась в сравнении дифференциально-импульсной (ДИВ) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВ) при определении сулкотриона с помощью AAD66/УПЭ в BRBS при pH 6.

Результаты представлены на рисунке 7.1.3-2а. Оба метода обеспечивают электрохимическое окисление анализируемого вещества, однако при использовании метода КВВ достигается значительно более высокий пик тока окисления (Рис. 7.1.3-2б). Следовательно, был выбран метод КВВ как более подходящий для разработки аналитической методики определения сулкотриона. Были определены оптимальные параметры КВВ: амплитуда импульса (в диапазоне от 10 до 100 мВ), частота (в диапазоне от 10 до 100 Гц) и приращение импульса (в диапазоне от 2 до 16 мВ). При оптимизации одного параметра другие оставались постоянными. Таким образом, мы получили следующие значения: амплитуда импульса – 20 мВ, приращение импульса – 10 мВ и частота – 40 Гц, как оптимальные, и использовали их для дальнейших исследований.

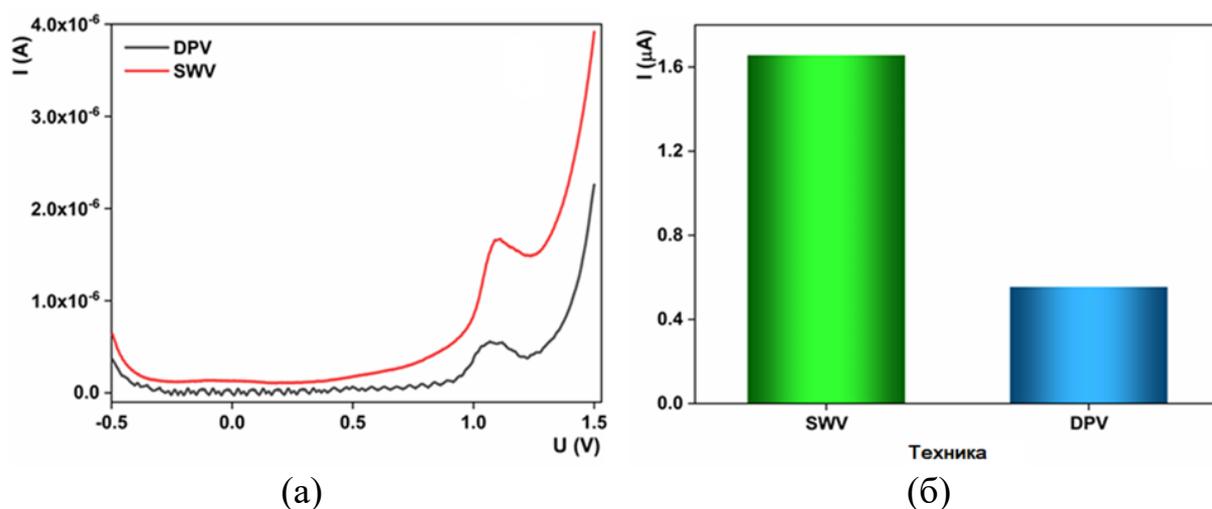


Рисунок 7.1.3-2 – (а) КВВ и ДИВ окисления сулкотриона (1 ммоль/л) на AAD66/УПЭ в BRBS pH6; (б) Интенсивность тока для обоих методов

7.1.4 Разработка аналитического метода

Наиболее важным результатом этого исследования является определение зависимости электрохимического отклика электрода ААD66/УПЭ от концентрации сулкотриона. Все эксперименты проводились в предварительно оптимизированных экспериментальных условиях, а вольтамперограммы регистрировались методом КВВ. Результаты показаны на рисунке 7.1.4-1а, а итоговый график калибровки представлен на рисунке 7.1.4-1б. Из этих результатов видно, что повышение концентрации сулкотриона сопровождается увеличением тока окисления. Это увеличение показывает линейную зависимость тока от концентрации $I_{pa} \text{ (мкА)} = 0,0064 \text{ (мкмоль/л)} + 0,0043$ (в широком диапазоне от 2 до 200 мкмоль/л) с коэффициентом регрессии 0,989. НПО рассчитан как отношение 3σ к углу наклона и составил 0,61 мкмоль/л, а ПКО, рассчитанный как отношение 10σ к углу наклона, составил 1,86 мкмоль/л.

Повторяемость метода была проверена проведением пяти измерений двух концентраций сулкотриона, 20 и 80 мкмоль/л (Рис. 7.1.4-1в,г). Для обеих концентраций относительное стандартное отклонение десяти измерений было ниже 4,5%, что свидетельствует об отличной воспроизводимости выбранного метода. Исследования стабильности проводились в течение одного месяца. В течение этого времени электрод хранился в условиях лаборатории. Тестировали окисление 20 мкмоль/л раствора сулкотриона каждые четыре-пять дней в течение этого периода (Рис. 7.1.4-1г), полученные значения токов окисления имели стандартное отклонение 4,1 %, что указывает на то, что электрод сохранил свои первоначальные электрохимические свойства.

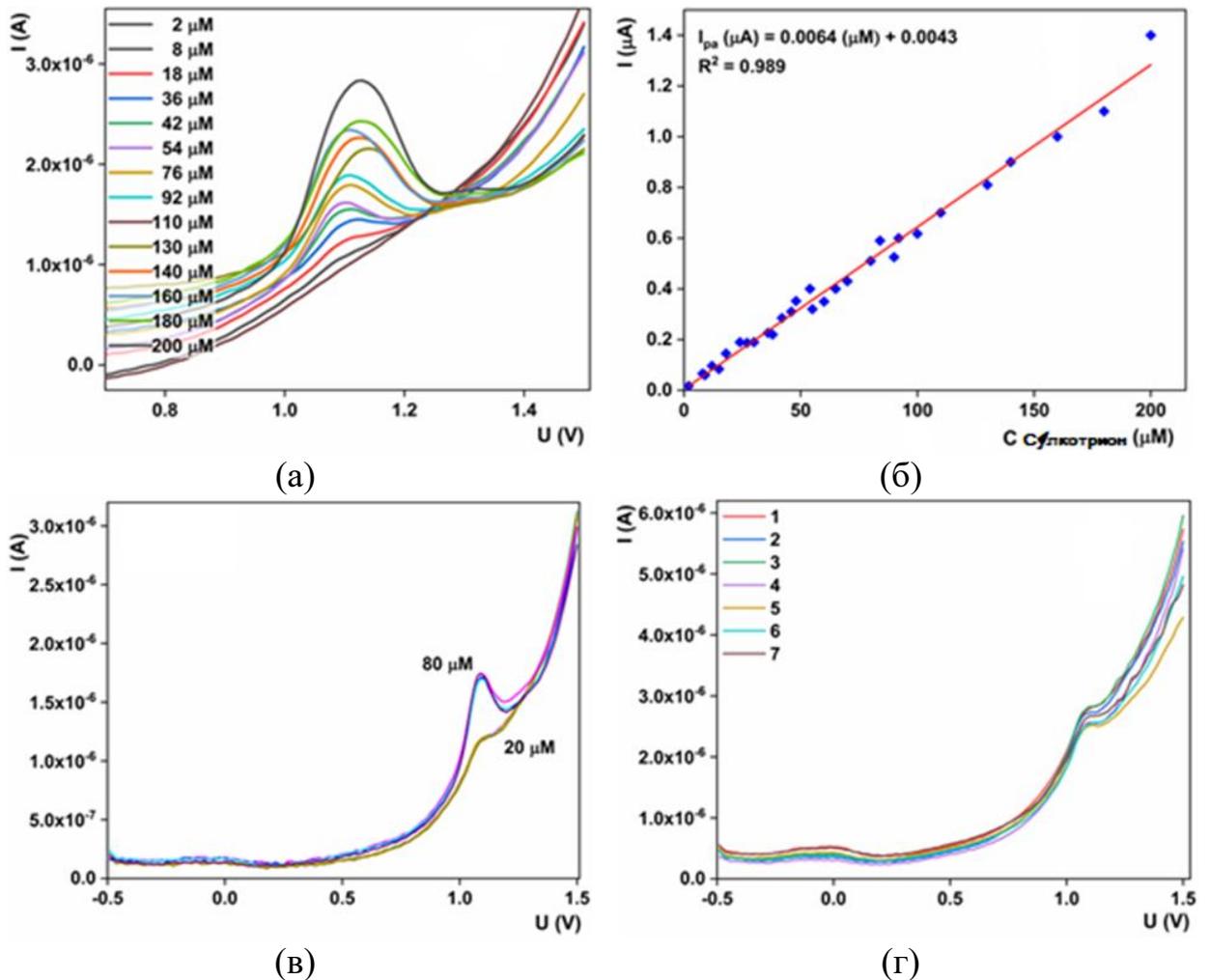


Рисунок 7.1.4-1 – (а) Вольтамперограммы КВВ, полученные для различных концентраций сулкотриона; (б) Калибровочный график; (в) Повторяемость; (г) Исследования стабильности электрода

Селективность является важным параметром для определения эффективности электрохимических сенсоров. С целью изучения селективности сенсора ААD66/УПЭ было исследовано влияние нескольких мешающих агентов, которые можно обнаружить при практическом применении сенсора (Рис. 7.1.4-2). В присутствии обычных и широко распространенных ионов ток окисления оставался неизменным. В присутствии нитрит- и фторид-ионов значения токов окисления сулкотриона резко возрастали. В присутствии органических соединений предлагаемый сенсор продемонстрировал хорошую селективность. Значительные изменения тока были отмечены только в присутствии аналогичного по структуре

пестицида – мезотриона. Поскольку эти два пестицида не имеют общего применения в полевых условиях, мы можем предположить, что их совместное присутствие в воде является маловероятным. На основании проведенных исследований мы можем заключить, что предлагаемый сенсор имеет удовлетворительную селективность и может быть использован на практике.

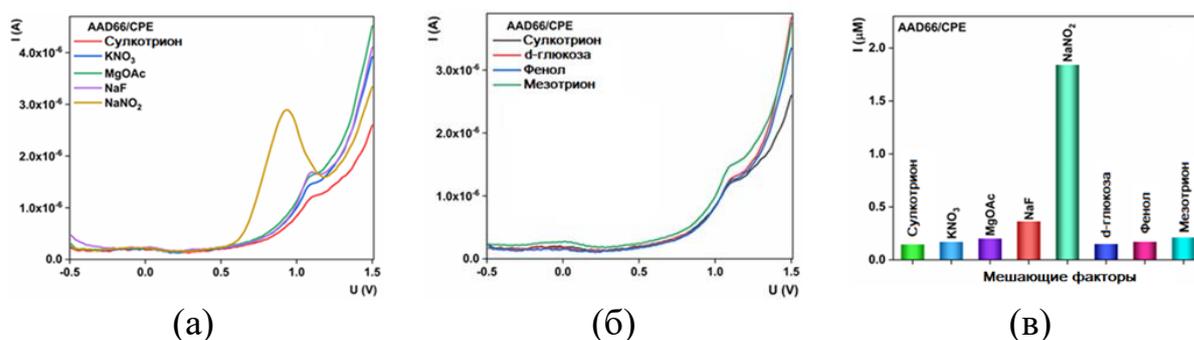


Рисунок 7.1.4-2 – (а) Влияние мешающих ионов на определение сулкотриона с помощью сенсора AAD66/УПЭ; (б) Влияние органических соединений на определение сулкотриона с помощью сенсора AAD66/УПЭ; (в) Значения токов окисления сулкотриона в присутствии и в отсутствие мешающих ионов

Практическое применение сенсора AAD66/УПЭ было проверено при определении концентрации сулкотриона в пробах воды в режиме реального времени. Были отобраны два вида проб – водопроводная вода и сточные воды. Пробы были проанализированы в соответствии с выбранным методом КВВ. Отбор проб производился следующим образом: образцы брались непосредственно из источника, хранились в холодильнике до дня тестирования. В день проведения работ образцы разбавляли раствором BRBS pH 6 в соотношении 1:1. Далее были проведены исследования с использованием метода добавок стандартного раствора сулкотриона. Добавлены были известные количества сулкотриона: 2, 4 и 5 мкмоль/л. Полученные вольтамперограммы приведены на рисунке 7.1.4-3, а результаты, полученные по калибровочной кривой, приведены в таблице 7.1.4-1. Результаты извлечения из реальных образцов были сопоставимы с добавленным количеством сулкотриона, с относительным отклонением в

диапазоне от 95 до 103 %. Эти результаты доказывают, что предлагаемый сенсор может быть успешно применен для мониторинга содержания сулкотриона в соответствующих образцах.

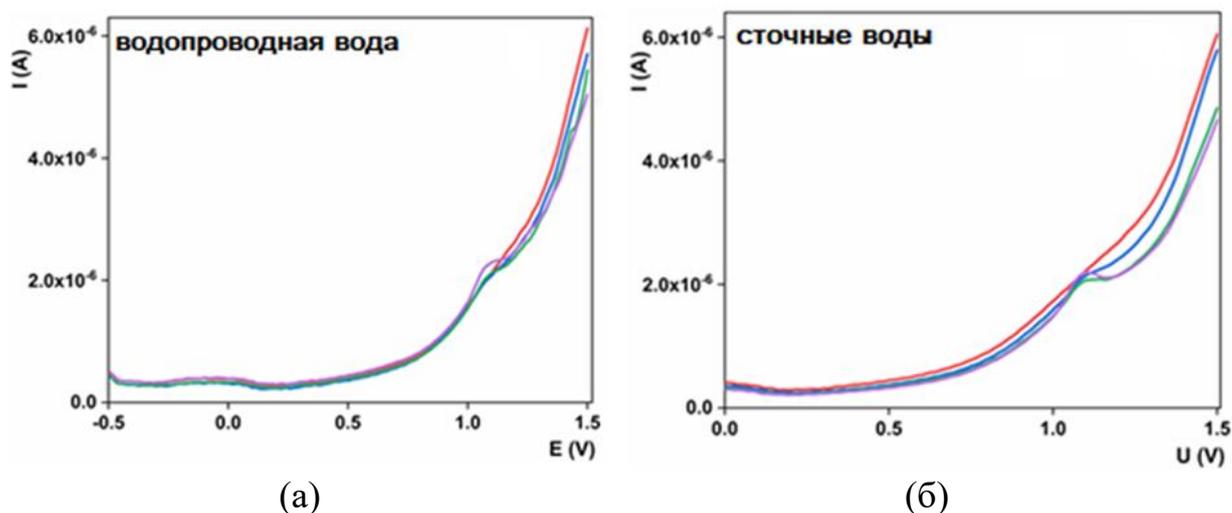


Рисунок 7.1.4-3 – Исследования по обнаружению сулкотриона в пробах (а) водопроводной воды и (б) сточных вод

Таблица 7.1.4-1 – Результаты обнаружения и степени определения сулкотриона в реальных образцах воды

Образец	Введено мкмоль/л	Найдено, мкмоль/л / степень определения, %	Введено мкмоль/л	Найдено, мкмоль/л / степень определения, %	Введено мкмоль/л	Найдено, мкмоль/л / степень определения, %
Водопроводная вода	2,00	1,94/97	2,00	4,04/101	1,00	5,13/103
Сточные воды	2,00	1,98/98	2,00	4,09/102	1,00	5,08/102

7.2 Пористые купраты лантаноидов

Простота приготовления рабочих электродов в электроаналитике позволяет модифицировать их с использованием электроактивных материалов. К электроактивным материалам относятся оксиды переходных металлов [515,516], молекулярно-органические каркасы [517,518], углеродные материалы [519,520], двумерные материалы [521–523], иерархически

структурированные материалы и т.д. Чтобы соответствовать базовым требованиям, предъявляемым к электроактивности, материалы должны иметь низкое удельное сопротивление и улучшенную подвижность носителей заряда. Поверхность электроактивного материала должна способствовать строго специфичным электрокаталитическим реакциям. В целом, проблема разработки новых электроактивных материалов сложна и часто требует нестандартных подходов [524]. Однако ответ часто лежит в смежных областях. Естественно ожидать, что электроактивные материалы, которые широко используются в суперконденсаторах, твердотельных топливных элементах и современных полупроводниках, в конечном счете найдут применение и в качестве электроактивных материалов для сенсорики.

В настоящее время растет интерес к перовскитоподобным смешанным оксидам, имеющим общую формулу $L_nM_xO_y$, где L_n – лантаноид, M – переходный металл [525–527]. Перовскиты, в отличие от чистых оксидов металлов, химически стабильны, имеют высокую электропроводность и хорошие электрохимические характеристики [525,528]. Благодаря вышеуказанным свойствам, перовскиты широко используются в качестве электродов топливных элементов, фотокатализаторов и высокотемпературных сверхпроводящих материалов [527,529,530]. Подгруппа редкоземельных купратов со структурой K_2NiF_4 привлекла широкое внимание как перспективный электрокатализатор благодаря своей высокой электронной проводимости и выдающимся электрохимическим свойствам [530–533].

Купраты РЗЭ хорошо известны как высокотемпературные сверхпроводники [534,535]. Их свойства обусловлены сильной антиферромагнитной связью между двумя катионами через немагнитный анион [536]. Их уникальные магнитные свойства находят множество применений, таких как сети, которые могут передавать энергию без потерь, сверхбыстрые левитирующие поезда (МАГЛЕВ), которые передвигаются на магнитах без трения, и квантовые вычислительные устройства, которые используют суперпозицию и квантовую запутанность для выполнения

вычислений [537,538].

Купраты лантаноидов нашли применение в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [539–542], фотокатализаторов для разложения воды [543,544], катализаторов для основного органического синтеза [328,545,546], электроактивных материалов реакций восстановления кислорода [527,547]. В недавних публикациях описывается их применение в качестве газовых сенсоров оксидов азота и монооксида углерода [548,549]. На данный момент известно только два сообщения об использовании купратов лантаноидов в электрохимической сенсокрике. Наночастицы La_2CuO_4 были успешно применены для селективного обнаружения нитритов [550] и пероксида водорода [551]. Разработанные сенсоры продемонстрировали впечатляюще низкий предел обнаружения и широкий диапазон линейности. В связи с этим мы рассмотрели возможность дальнейшего изучения этого класса соединений в качестве электроактивных материалов для определения биологически активных соединений.

7.2.1 Купрат самария как электроактивная добавка для определения малеата эналаприла

Гипертония – хроническое заболевание, связанное с повышением артериального давления [552]. Гипертония является основным фактором развития сердечно-сосудистых заболеваний, таких как ишемическая болезнь сердца и инфаркт миокарда, а также является причиной нарушений мозгового кровообращения, в том числе инсультов [553]. Малеат эналаприла, [(S)-1-[N-[1-(этоксикарбонил)-3-фенилпропил]-L-аланил]-L-пролин], является эффективным и безопасным антигипертензивным лекарством [554], которое быстро всасывается после перорального приема внутрь. Под действием печеночных эстераз в печени малеат эналаприла гидролизуеться до активного соединения эналаприлата, который является высокоспецифичным ингибитором ангиотензинпревращающего фермента [482,555–557]. Выведение из организма происходит через почки, при этом 40 % дозы

выводится с мочой в виде эналаприлата, остальная часть дозы выводится в виде эналаприла [552]. Учитывая его высокую фармакологическую значимость, для установления эффективного лечения артериальной гипертонии необходим контроль концентрации малеата эналаприла в организме человека при анализе мочи [553].

Аналитические методы определения малеата эналаприла в лекарственных препаратах и биологических жидкостях включают высокоэффективную жидкостную хроматографию [481,558], колориметрию [555] и спектрофотометрию [482]. Эти методы имеют высокую точность, но требуют дорогостоящего оборудования, длительной подготовки проб и увеличенной продолжительности времени анализа. Наиболее практичными в сенсорике электродами являются угольно-пастовые из-за их стабильности и чувствительности, пористой и воспроизводимой поверхности [559,560]. Электрод можно легко получить, смешав графитовый порошок и парафиновое масло. Тем не менее, электрод из чистой углеродной пасты имеет низкую поверхностную проводимость и не может обнаруживать аналиты на необходимых уровнях [481,559]. Внесение электроактивных модификаторов в угольно-пастовые электроды повышает селективность и чувствительность разрабатываемых сенсоров [560].

Предыдущие сообщения о купратах редкоземельных элементов [531,550] как электрохимических сенсорах стимулировали нашу группу к дальнейшему изучению этого перовскитоподобного класса соединений. Производные самария представляют собой класс полупроводников с успешным применением в солнечных элементах, биохимических сенсорах и наномагнитах [561–564] благодаря высокой активности самария и его уникальной электронной конфигурации $[Xe] 6s^2 4f^6$ [565–567]. Разработанный сенсор показал многообещающую активность на реальных образцах, низкие пределы обнаружения и возможность его использования в значительно более широком концентрационном диапазоне анализа. В этой работе купрат самария был протестирован в качестве модификатора угольно-пастового электрода при

электрохимическом определении медицински значимого антигипертензивного пролекарства малеата эналаприла.

7.2.1.1 Морфологический и физико-химический анализ Sm_2CuO_4

Морфология и картирование по элементам для образца Sm_2CuO_4 представлены на рисунке 7.2.1.1-1а-д. Результаты СЭМ показывают губчатую форму неправильной формы с множеством пор микронного размера. Такая морфология характерна для перовскитов, полученных методом прокаливания с предварительным таблетированием [527,568]. Размер пор колебался от 0,1 до 10 микрон. Подобная морфология может быть перспективна для фото- и электрокатализа, поскольку за счет большого количества пор увеличивается площадь активной поверхности. Элементный анализ ЭДС купрата самария показал равномерное распределение элементов (Рис. 7.2.1.1-1б-д). Это свидетельствует об образовании монофазного материала. Расчетное соотношение элементов O : Sm : Cu составило 4,34 : 1,98 : 1, что соответствует заданному фазовому составу. На рисунке 7.2.1.1-1ж показаны ПЭМ-изображения Sm_2CuO_4 . Измерить межплоскостное расстояние не удалось из-за большого размера агрегатов.

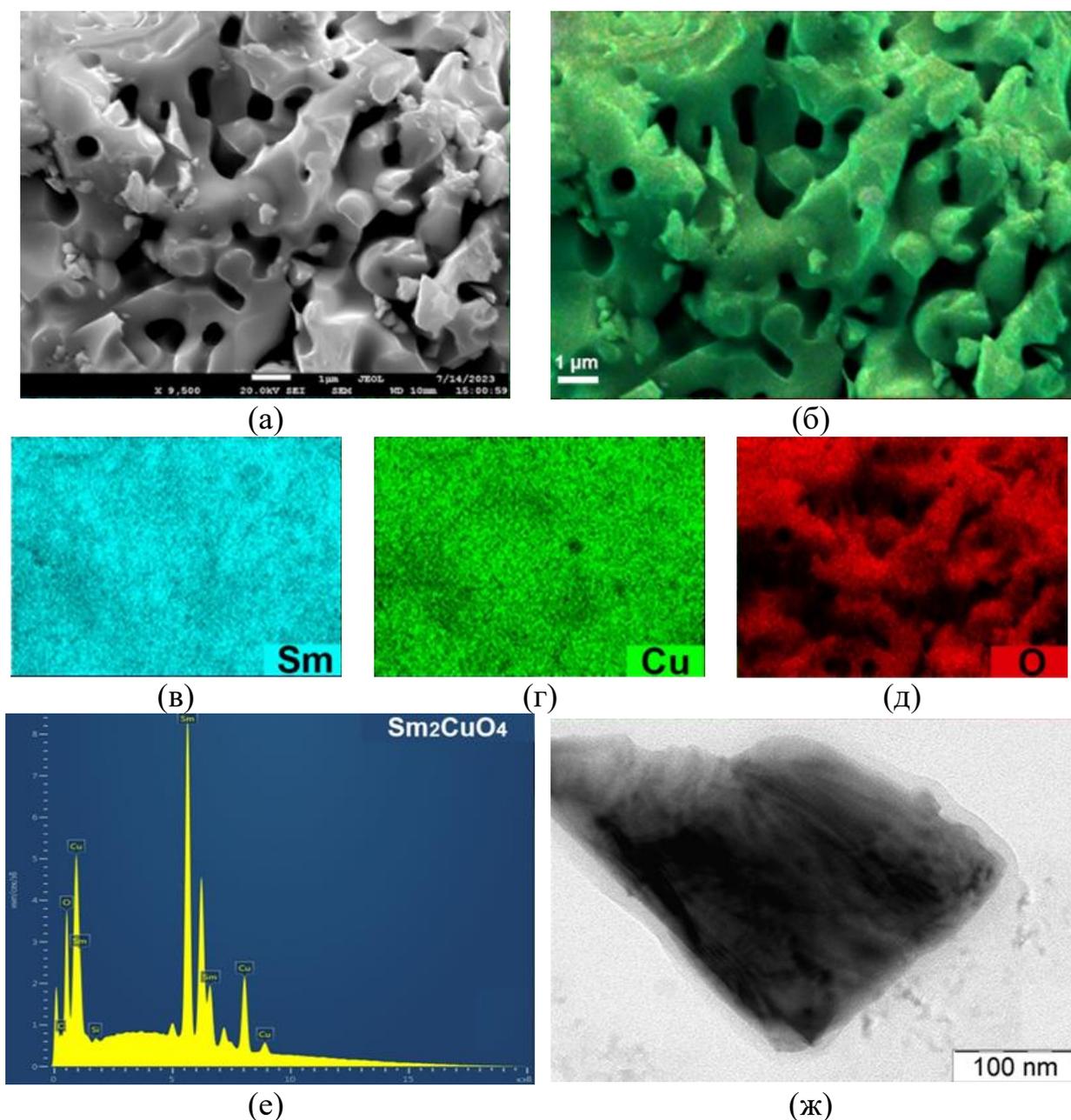


Рисунок 7.2.1.1-1 – (а) СЭМ-микрофотография Sm_2CuO_4 ; (б) – ЭДС-элементное картирование Sm_2CuO_4 ; (в) отдельно для Sm, (г) Cu, (д) O; (е) – ЭДС-спектр Sm_2CuO_4 ; (ж) ПЭМ-микрофотография Sm_2CuO_4

Кристалличность купрата самария подтверждается данными рентгеновской дифракции (Рис. 7.2.1.1-2а). По данным рентгеноструктурного анализа купрат самария имеет чистую фазу с основными рефлексами при $24,3^\circ$, $31,8^\circ$, $44,9^\circ$, $45,9^\circ$, $46,5^\circ$, $57,6^\circ$, соответствующим (101), (103), (114), (006), (200) и (213) плоскостям. Средний размер кристаллитов рассчитан по методу Гельдера-Вагнера и составляет $796(21) \text{ \AA}$. Дифракционный профиль

отнесен к слоистому оксиду перовскита со структурой K_2NiF_4 с параметрами элементарной ячейки $a = 3,887(11) \text{ \AA}$, $b = 3,887(11) \text{ \AA}$, $c = 11,893(5) \text{ \AA}$.

ИК-спектр Sm_2CuO_4 изображен на Рис. 7.2.1.1-2б. Интенсивная полоса поглощения при 536 см^{-1} относится к валентным и деформационным колебаниям связей $Cu-O$ и $RE-O$. Широкие полосы поглощения в диапазоне от 1800 до 1300 см^{-1} относятся к гидроксильной группе воды, адсорбированной на поверхности Sm_2CuO_4 [568–571].

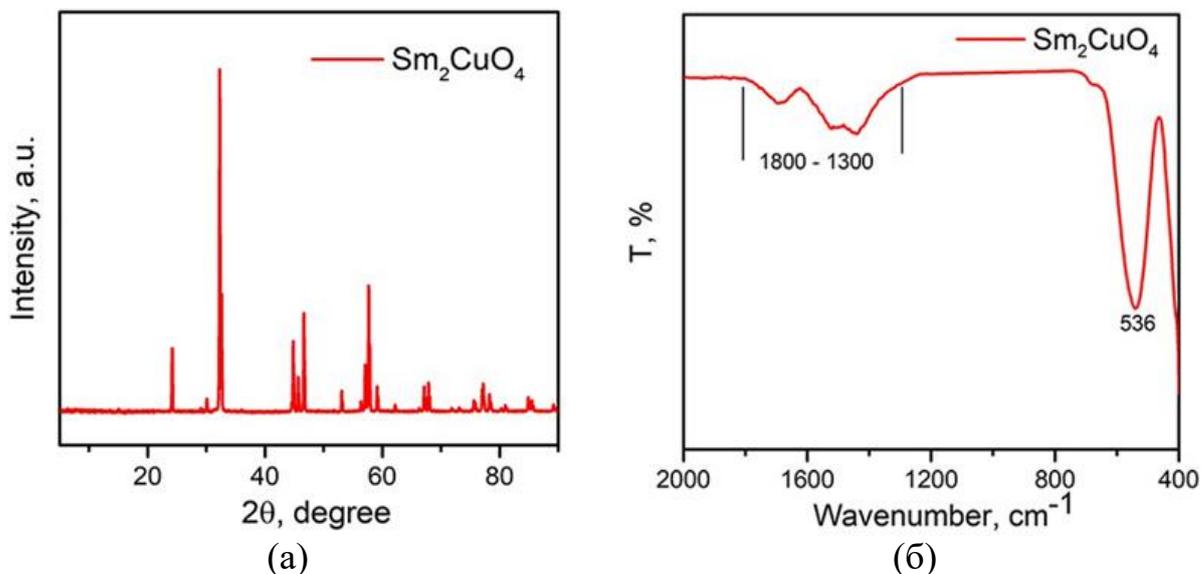


Рисунок 7.2.1.1-2 – (а) Рентгеновская дифрактограмма образцов Sm_2CuO_4 ; (б) ИК-спектр образца Sm_2CuO_4

7.2.1.2 Электрохимические свойства Sm_2CuO_4

Поверхности немодифицированных и модифицированных УПЭ исследовали методами электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Немодифицированный и модифицированный Sm_2CuO_4 электроды помещали в трехэлектродную химическую ячейку с 5 ммоль/л раствором из окислительно-восстановительной пары $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ и $0,1 \text{ моль/л}$ хлорида калия. На рисунке 7.2.1.2-1а показаны спектры ЭИС для немодифицированного УПЭ и $Sm_2CuO_4/УПЭ$ (содержание Sm_2CuO_4 составляло 5, 7, 10 и 15 вес.%). На вставке в рисунке 7.2.1.2-1 представлена схема Рэндлса, которая состоит из электрических элементов: R_s – сопротивление раствора, УПЭ1 – элемент

постоянной фазы, несовершенный конденсатор для моделирования поведения двойного слоя, R_p – сопротивление переноса заряда и $Ws1$ – элемент Варбурга, который используется для моделирования диффузионных процессов в электрохимических системах. Сопротивление переноса заряда (R_p) было выбрано в качестве параметра для исследования модифицированных угольно-пастовых электродов для дальнейших исследований сенсора. Графики Найквиста для каждого модифицированного электрода показали полукруглые и линейные области, которые связаны с сопротивлением переноса электронов (R_p) и диффузионными процессами, соответственно. Рассчитанные значения R_p для немодифицированного УПЭ и 5, 7, 10 и 15 вес.% Sm_2CuO_4 /УПЭ составили 3280, 14350, 13350, 1040 и 19200 Ом, соответственно.

Электрохимические свойства полученных электродов определяли сравнением значений токов окисления/восстановления в системе редокс-пары $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (5 ммоль/л) в 0,1 моль/л KCl в диапазоне потенциалов от 0,35 В до +0,55 В при скорости развёртки потенциала в 10 мВ/с. Токи окисления для немодифицированного УПЭ и 5, 7, 10 и 15 вес.% Sm_2CuO_4 /УПЭ составили 120, 120, 110, 130 и 90 мкА, соответственно (Рис. 7.2.1.2-1б). На основании полученных электрохимических свойств двойного электрического слоя для дальнейших исследований был выбран электрод, содержащий 10 вес.% купрата самария в углеродной пасте, так как этот материал имеет наименьшее сопротивление (1040 Ом) и максимальный ток окисления (130 мкА).

Электроактивные площади поверхности немодифицированного УПЭ и 10 % вес. Sm_2CuO_4 /УПЭ были рассчитаны из данных ЦВА при различных скоростях развертки от 10 до 85 мВ/с. I_{pa} повышается по мере увеличения скорости развертки.

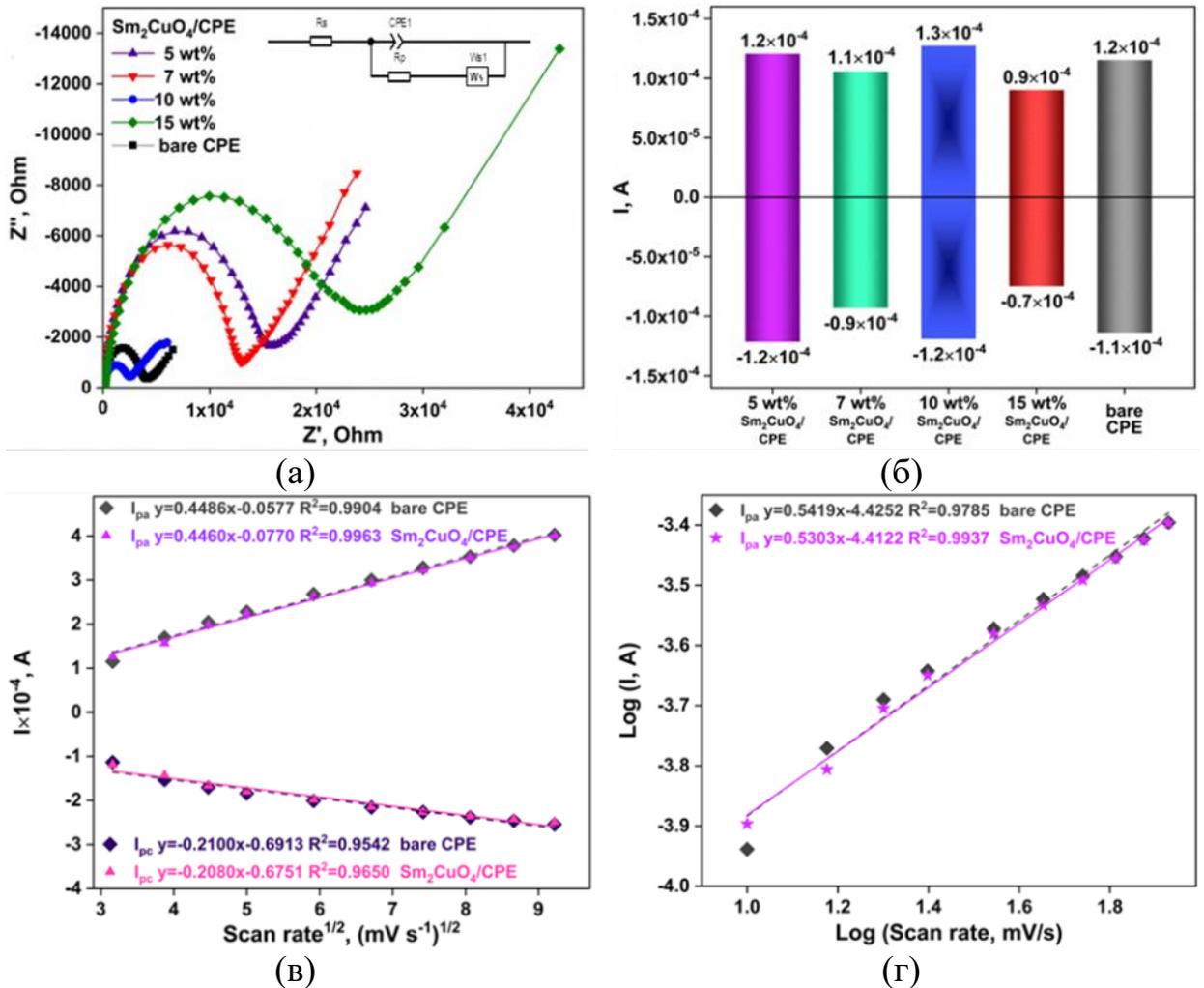


Рисунок 7.2.1.2-1 – (а) Годографы импеданса в координатах Найквиста для немодифицированного УПЭ и $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ с 5, 7, 10 и 15 вес.% Sm_2CuO_4 ;

(б) Гистограмма, отображающая наибольшие значения окислительно-восстановительных токов для немодифицированного и модифицированного УПЭ;

(в) Зависимости I_{pa} , I_{pc} от квадратного корня значений скорости развертки для немодифицированного и модифицированного УПЭ; (г) График зависимости $\text{Log}(I_{pa})$ от $\text{Log}(\text{скорость развертки})$ для немодифицированного УПЭ и 10% вес. $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$

Из данных ЦВА была вычислена линейная зависимость между током электрокаталитического окисления и квадратным корнем скорости развертки $v^{1/2}$ для немодифицированного УПЭ и 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ с коэффициентами корреляции (R^2), равными 0,9904 и 0,9963, соответственно (Рис. 7.2.1.2-1в). Полученные данные указывают на то, что

электрокаталитическое окисление немодифицированного УПЭ и 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ представляет собой диффузионно-контролируемый процесс. Используя угловой коэффициент зависимостей I_{pa} от $v^{1/2}$, по формуле 7.2.1.2-1 рассчитывали коэффициент диффузии для каждого УПЭ [572,573].

$$D^{1/2} = \frac{b}{26900n^{3/2}Sc}, \quad (7.2.1.2-1)$$

где b – это угловой коэффициент зависимости I_{pa} от $v^{1/2}$, S это площадь электрода = $\pi r^2 = 3,14 \times (0,15)^2 = 0,07065 \text{ см}^2$, C – концентрация электролита (5×10^{-6} моль/ см^3).

Площадь электроактивной поверхности A рассчитывали по уравнению Рэндлса-Шевчика (7.2.1.2-2) [572–574]:

$$A = \frac{I_{pa}}{269000n^{3/2}D^{1/2}Cv^{1/2}}, \quad (7.2.1.2-2)$$

где I_{pa} – значение анодного тока (А), n – количество переданных электронов (для окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ $n = 1$), A – площадь электроактивной поверхности (см^2), D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$), C – концентрация электролита (5×10^{-6} моль/ см^3), v – скорость развёртки потенциала (В/с).

Результаты расчетов представлены в таблице 7.2.1.2-1. Площадь электроактивной поверхности немодифицированного электрода и модифицированного 10 вес.% Sm_2CuO_4 составила 0,0529 и 0,0636 см^2 , соответственно. Это доказывает, что модифицированный электрод имеет более активную поверхность, чем немодифицированный электрод.

Таблица 7.2.1.2-1 – Коэффициенты диффузии и площади электроактивной поверхности для УПЭ и $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$

Электрод	$D, \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$	$A, \text{ см}^2$
Немодифицированный УПЭ	5,1159	0,0529
10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$	4,6911	0,0636

Кроме того, для дальнейшего исследования электрохимических свойств поверхности немодифицированного УПЭ и 10% вес. $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ был

построен график зависимости логарифма тока пика окисления ($\text{Log } I_{pa}$) от логарифма скорости развертки ($\text{Log } \nu$), как указано на рисунке 7.2.1.2-1г. Значения углового коэффициента зависимостей между пиком тока окисления и логарифмами скоростей развертки близки к 0,5, что указывает на диффузионно-контролируемые электрохимические реакции в двойном слое на границе раздела материал электрода/электролит.

7.2.1.3 Оптимизация условий определения малеата эналаприла

Реакцию окисления малеата эналаприла (раствор 10^{-4} моль/л) исследовали с помощью 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ в буферных растворах BRBS при значениях pH от 2 до 11 (Рис. 7.2.1.3-1а,б) методом ЦВА. На графиках зависимости I от U видны пики токов окисления (начиная с pH 4) и отсутствие пиков восстановления малеата эналаприла.

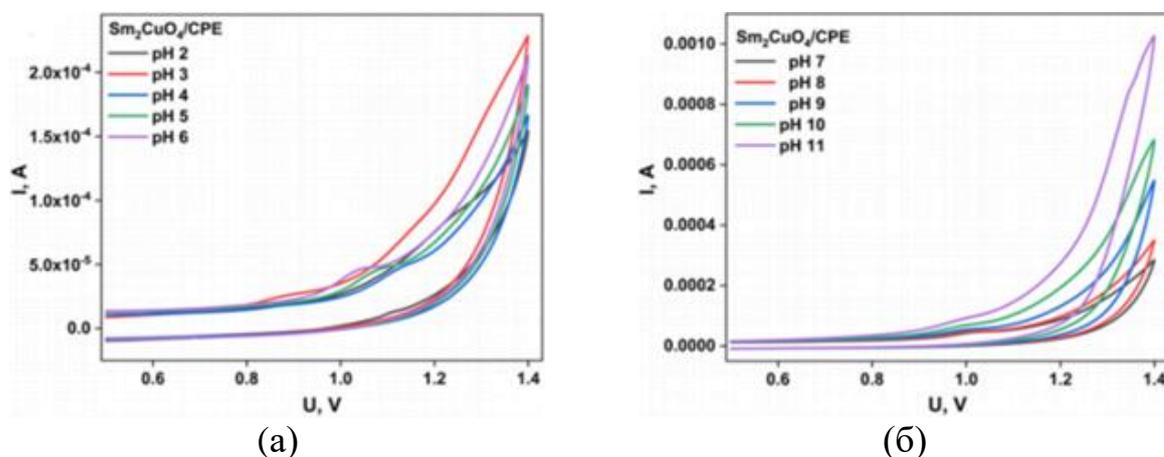


Рисунок 7.2.1.3-1 – Окисление малеата эналаприла (10^{-4} моль/л) функционализированным 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ в буферном растворе BRBS при различных значениях pH от 2 до 6 (а) и от 7 до 11 (б)

Анодные токи увеличивались при повышении pH от 4 до 6, за которым следовало снижение значений тока окисления в диапазоне pH от 8 до 11 (Рис. 7.2.1.3-2а). Все дальнейшие электрохимические измерения проводились при pH 6, поскольку при этом pH наблюдалось максимальное значение тока окисления эналаприла малеата (Рис. 7.2.1.3-2а,б).

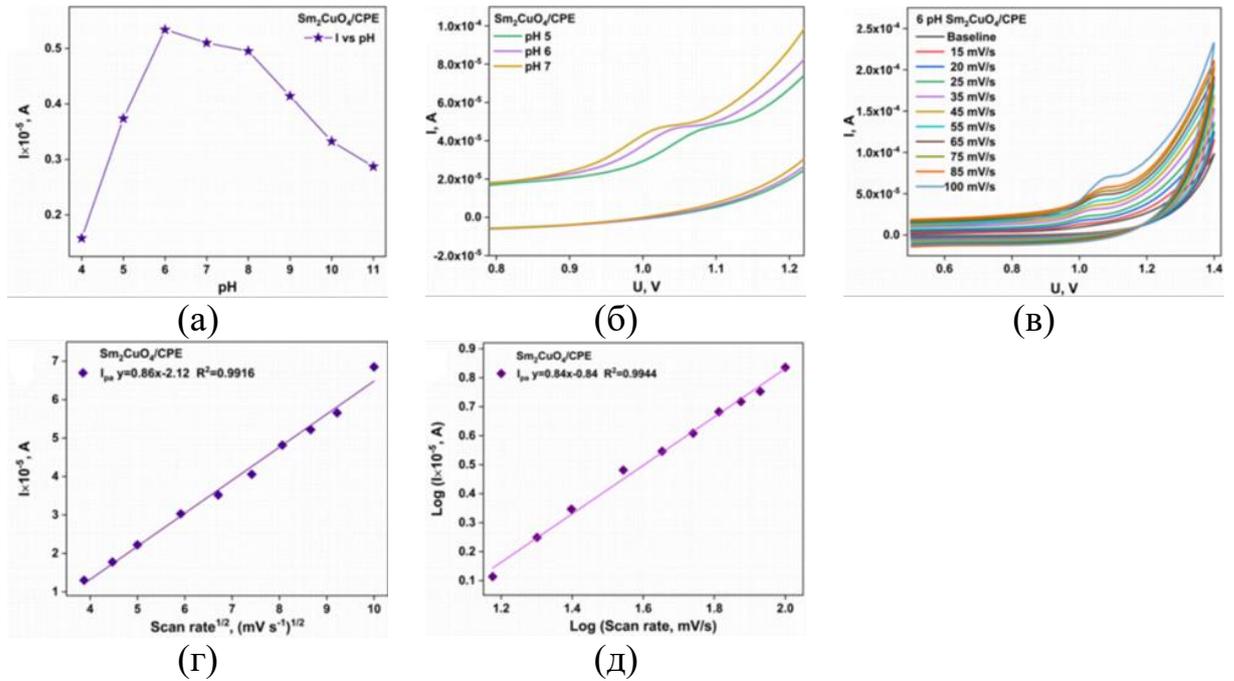


Рисунок 7.2.1.3-2 – (а) Положения пиков анодных токов малеата эналаприла (10^{-4} моль/л) в BRBS в зависимости от pH; (б) Форма пиков окисления малеата эналаприла (10^{-4} моль/л) при pH 5, 6 и 7; (в) Циклические вольтамперограммы для малеата эналаприла (10^{-4} моль/л) в BRBS при pH 6 с использованием 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ при различных скоростях развертки 15-100 мВ/с; (г) Зависимости I_{pa} от $(\text{скорости развертки})^{1/2}$ и (д) $\text{Log}(I_{pa})$ от $\text{Log}(\text{скорости развертки})$

Эналаприл, являющийся *N*-модифицированным дипептидом Ala-Pro, может подвергаться нескольким типам анодного электроокисления. По данным литературы, олигопептиды подвергаются либо окислительному декарбоксилированию [575,576], либо образованию имидазолидин-4-он-2-карбоксилатов [577,578]. Максимальный ток окисления наблюдается при pH, очень близком к изоэлектрической точке дипептидов [579], при котором как карбоксильные, так и аминогруппы взаимно компенсированы по заряду, то есть их участие в окислении минимально. Основной анодный процесс дает имидазолидинон А (Рис. 7.2.1.3-3).

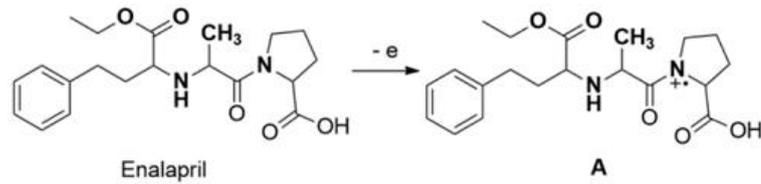


Рисунок 7.2.1.3-3 – Схема электроокисления эналаприла до соответствующего катион-радикала **A** при pH 6

На рисунке 7.2.1.3-2 в представлены данные ЦВА окисления малеата эналаприла (10^{-4} моль/л) в BRBS при pH 6 с использованием 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ при различных скоростях развертки 15 – 100 мВ/с. Процесс окисления представляет собой процесс, контролируемый диффузией и адсорбцией, что определяется угловым коэффициентом зависимости I_{pa} от скорости развертки^{1/2} и $\text{Log}(I_{pa})$ от $\text{Log}(\text{скорости развертки})$, которые составили 0,86 и 0,84, соответственно (Рис. 7.2.1.3-2г,д) [580].

Методы дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВ) были использованы для изучения обнаружения малеата эналаприла в BRBS при pH 6 с использованием 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ (Рис. 7.2.1.3-4а,б). Максимальное значение тока окисления для малеата эналаприла (8×10^{-6} моль/л) наблюдалось при использовании метода КВВ (Рис. 7.2.1.3-4в), равное 8,81 мкА.

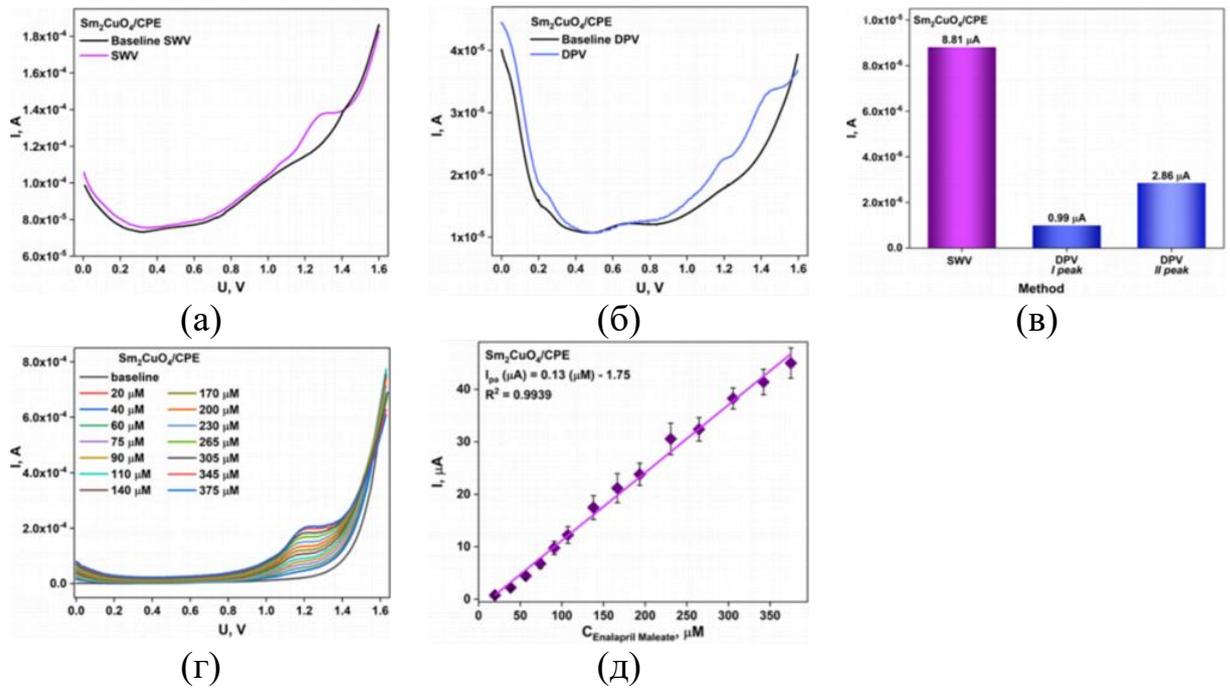


Рисунок 7.2.1.3-4 – (а) Форма кривых КВВ и (б) ДИВ для 80 мкмоль/л малеата эналаприла; (в) Гистограмма зависимости отклика I_{pa} для $Sm_2CuO_4/УПЭ$ при различных электрохимических методах; (г) Кривые КВВ для 10 вес.% $Sm_2CuO_4/УПЭ$ для различных концентраций малеата эналаприла в присутствии BRBS при pH 6; (д) Линейный график зависимости изменения концентрации эналаприла малеата от I_{pa}

Чтобы оптимизировать работу предложенного метода КВВ, были проведены измерения при различных параметрах, таких как амплитуда, частота и приращение потенциала (Рис. 7.2.1.3-5 а, б, в). Максимальные значения токов окисления составили $2,58 \times 10^{-5}$ А, $3,30 \times 10^{-5}$ А и $3,62 \times 10^{-6}$ А при параметрах метода КВВ 80 мВ, 20 Гц и 10 мВ соответственно.

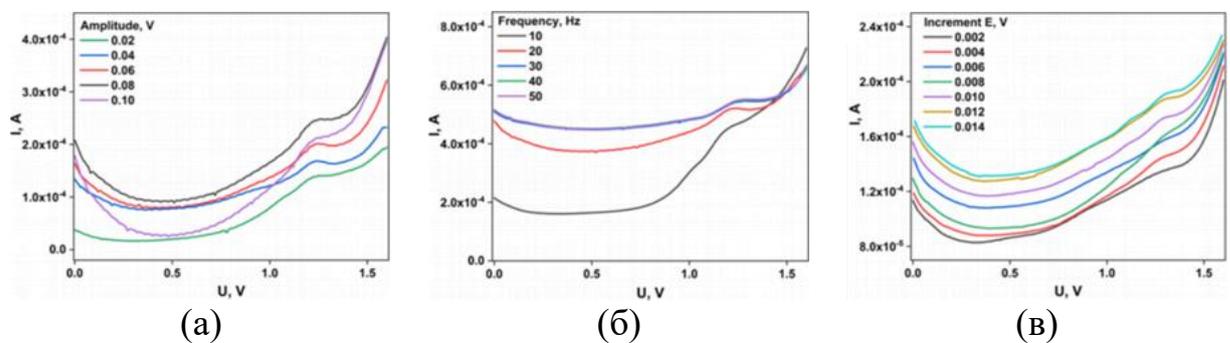


Рисунок 7.2.1.3-5 – Выбор параметров для электрохимических измерений методом КВВ: амплитуда (а), частота (б) и приращение потенциала (в)

Кривые КВВ для 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ для различных концентраций аналита в диапазоне от 20 до 375 мкмоль/л показаны на рисунке 7.2.1.3-4г. Увеличение концентрации приводило к повышению анодного тока (I_{pa}). График зависимости I_{pa} от концентрации малеата эналаприл (Рис. 7.2.1.3-4д) представляет собой линейную регрессию $I_{\text{pa}} = 0,13 \text{ мкмоль/л} - 1,75$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9939$. Нижний предел обнаружения (НПО) и предел количественного определения (ПКО) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\text{НПО} = \frac{3.3S_a}{b}, \quad (7.2.1.3-1)$$

$$\text{ПКО} = \frac{10S_a}{b}, \quad (7.2.1.3-2)$$

где S_a – стандартное отклонение, а b – угловой коэффициент линейной регрессии $I_{\text{pa}} = 0,13 \text{ мкмоль/л} - 1,75$. Рассчитанные значения НПО и ПКО составили 20,86 мкмоль/л и 5,97 мкмоль/л для 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$. Чувствительность сенсора составила 1,83 мкА/(мкмоль/л см^2). В таблице 7.2.1.3-1 представлено сравнение значений НПО для 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ и других сенсоров, которые были использованы для обнаружения малеата эналаприла в других опубликованных материалах.

Таблица 7.2.1.3-1 – Сравнение различных материалов, использованных для определения малеата эналаприла

Модификация электрода	Электрохимический метод	НПО, мкмоль/л	Линейный диапазон	Ссылка
GCE	КВВ	183	0,4-2,0 мг/мл	[581]
PVC мембрана: Ионная пара/PVC/o-NPPE = 7/31/62 w/w/w %	Прямая потенциометрия	1	$1,0 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$ моль/л	[582]
MWCNT/УПЭ, GCE	КВВ	0,81	2,0 – 57 мкмоль/л	[555]
DBP-ENM-PTA and DBP-ENM-PMA	Потенциометрия	0,13-0,42	$0,1 \times 10^{-5}$ моль/л	[583]
MWCNT/GC MWCNT/УПЭ	КВВ	0,014	$5,0 \times 10^{-6} - 8,3 \times 10^{-5}$ моль/л	[482]
немодифицированный SPE	Амперометрия	0,9	2,5 – 90 мкмоль/л	[584]

Модификация электрода	Электрохимический метод	НПО, мкмоль/л	Линейный диапазон	Ссылка
10 wt% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$	<i>KBB</i>	21	20 – 375 мкмоль/л	<i>Это исследование</i>

Мешающие агенты, стабильность, повторяемость и исследования на реальных образцах

Специфичность обнаружения малеата эналаприл с помощью 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ оценивали в присутствии интерферирующих (мешающих) веществ: хлорида кальция (CaCl_2), нитрата калия (KNO_3), фторида натрия (NaF), нитрита натрия (NaNO_2), ацетата магния ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), D(+)-глюкозы и фенола. Влияние на ток окисления малеата эналаприла (100 мкмоль/л) тестировали в присутствии каждого вещества с концентрацией 10 ммоль/л. Полученные кривые *KBB* изображены на Рис. 7.2.1.3-6а. Изменение пика тока окисления малеата эналаприла вследствие добавления интерферентов было незначительным в присутствии CaCl_2 , KNO_3 , NaF , D(+)-глюкозы и $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в отличие от NaNO_2 и фенола (Рис. 7.2.1.3-6б). Было обнаружено, что большинство интерферентов не оказывают влияния на определение эналаприла малеата. Эти результаты подтвердили приемлемую селективность предложенного модифицированного Sm_2CuO_4 электрода.

Испытания на стабильность электрода $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ с концентрацией 10 вес.% проводились в присутствии 100 мкмоль/л малеата эналаприла в 5 мл раствора BRBS, где пять разных электродов использовались для записи квадратно-волновых вольтамперограмм (Рис. 7.2.1.3-6в). Было обнаружено, что токи окисления демонстрируют минимальные изменения с относительным стандартным отклонением (стандартное отклонение) в 3,05 %. Через три недели были проведены повторные измерения с использованием трех отдельных электродов. В результате стандартное отклонение составило 3,13 %, то есть полученное отклонение не превысило 2,56 % по сравнению с исходными измерениями.

Чтобы оценить повторяемость изготовленного электрода $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ с концентрацией 10 вес.%, было проведено пять параллельных измерений окисления с концентрациями аналита 100 мкмоль/л и 200 мкмоль/л

(Рис. 7.2.1.3-6г). Вычисленные относительные стандартные отклонения составили 3,77 и 2,72 % соответственно, что указывает на весьма удовлетворительную повторяемость. Таким образом, полученный сенсор продемонстрировал хорошую стабильность, повторяемость и селективность.

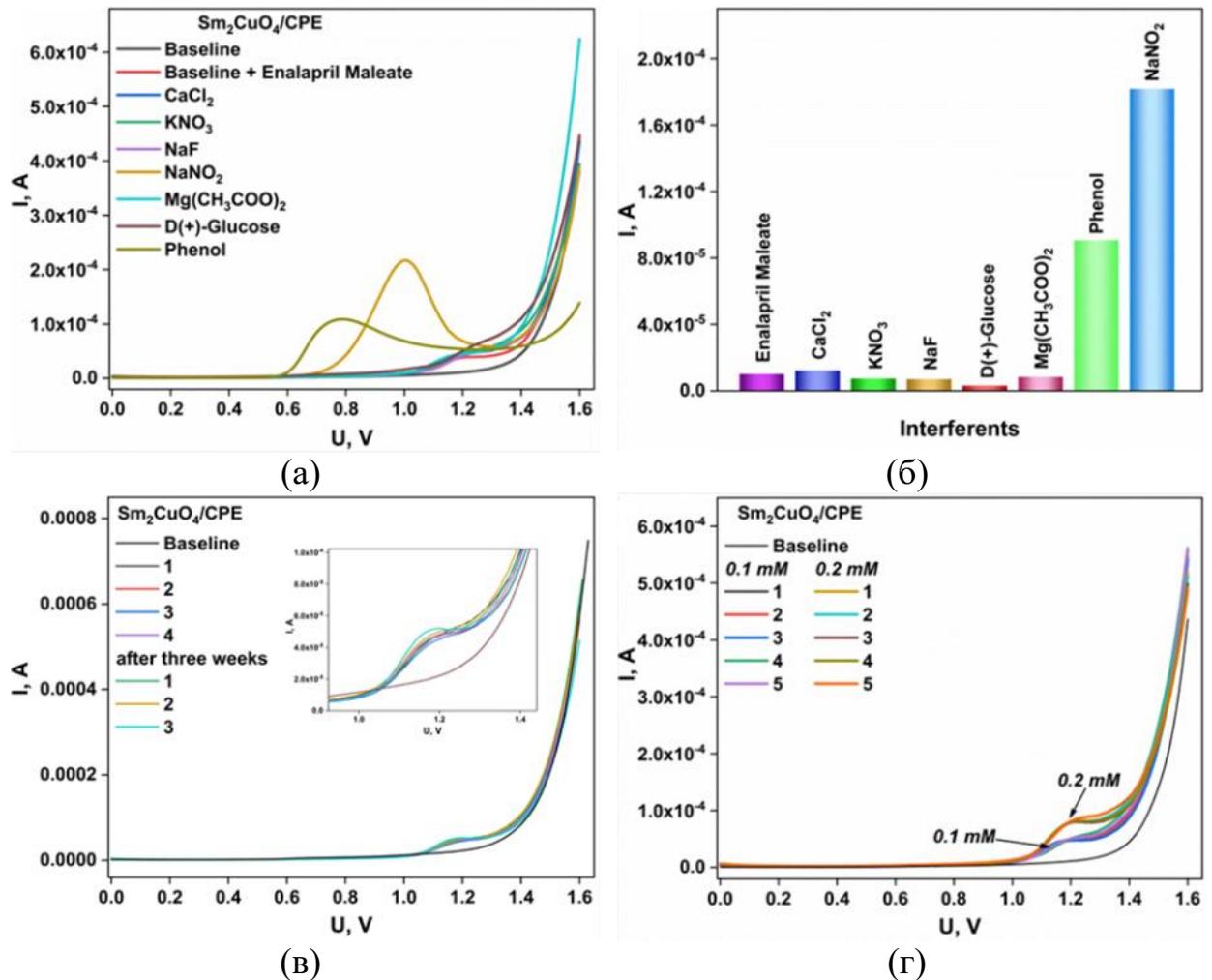


Рисунок 7.2.1.3-6 – (а) Квадратно-волновой вольтамперметрический отклик интерференционного исследования окисления малеата эналаприла (100 мкмоль/л) с различными интерферентами; (б) Гистограмма пиков тока окисления малеата эналаприла с различными интерферирующими веществами; (в) Стабильность и (д) повторяемость для 10 вес.% Sm₂CuO₄/УПЭ

7.2.1.4 Анализ малеата эналаприл в реальных образцах

Аналитические характеристики предлагаемого сенсора исследовались на реальных образцах: водопроводной воде и растворе искусственной мочи. Трубопроводную воду использовали без предварительной очистки.

Искусственная моча состояла из NaCl (7,5 г/л), KCl (4,5 г/л), динатрийфосфата (4,8 г/л) и мочевины (18,2 г/л), с рН, доведенным до значения 6. Для определения концентрации малеата эналаприла использовали стандартный метод добавок. Результаты, показанные на рисунке 7.2.1.4-1а,б, демонстрируют степень извлечения от 96,6 до 102,3 % для водопроводной воды и искусственной мочи, соответственно (Табл. 7.2.1.4-1). Эти результаты показывают, что предложенный сенсор $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ с концентрацией 10 вес.% оказался работоспособным для обнаружения малеата эналаприла в реальных образцах.

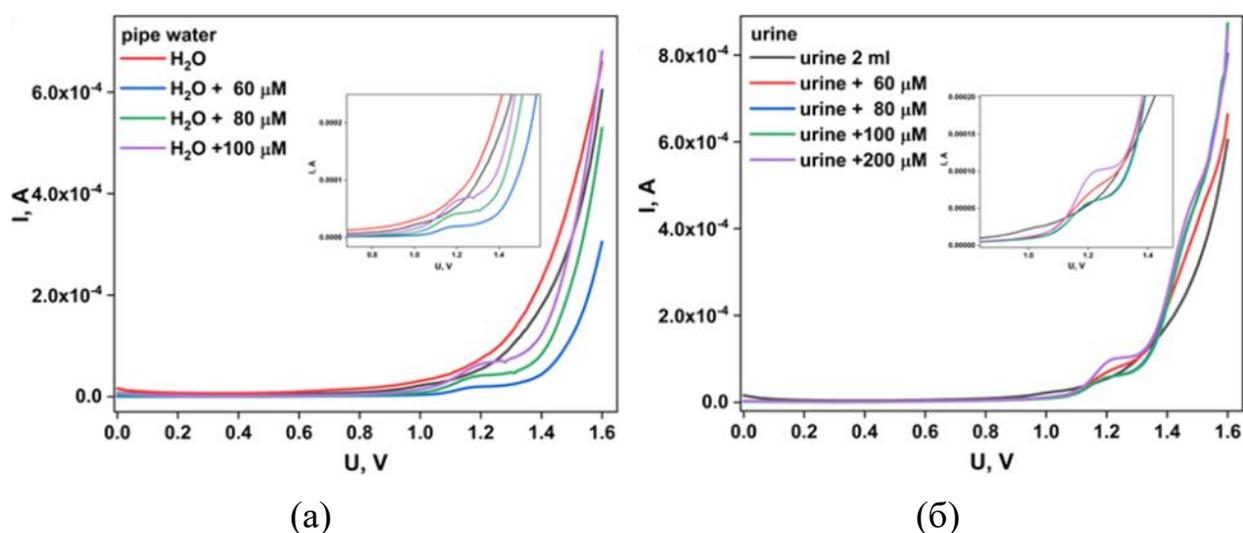


Рисунок 7.2.1.4-1 – (а) Характеристики КВВ готового сенсора 10 вес.% $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ для обнаружения малеата эналаприла в водопроводной воде и (б) в растворе искусственной мочи

Таблица 7.2.1.4-1 – Определение малеата эналаприла методом стандартных добавок

Образец	Введено, мкмоль/л	Определено, мкмоль/л	Степень определения, %
H ₂ O	60	58.35	97.3
	80	81.46	101.8
	100	102.24	102.2
Раствор искусственной мочи	60	61.00	101.7
	80	79.55	99.4
	100	99.74	99.7

7.2.2 Купрат лантана как электроактивная добавка для электрохимического определения адреналина

Адреналин (АД) – гормон, вырабатываемый надпочечниками при остром стрессе или гипогликемии, и относится к группе катехоламиновых нейромедиаторов [585]. Адреналин – это соединение, представляющее большой интерес с биомедицинской точки зрения, играющее решающую роль в метаболизме человека. Физиологической реакцией на адреналин являются тахикардия, сокращение кровеносных сосудов и расширение дыхательных путей. Нарушение регуляции выработки адреналина связано с тяжелыми формами заболеваний [586]. Избыточное количество адреналина в организме влияет на кровяное давление, учащение сердцебиения, расщепление жиров и иммунную систему. Чрезмерное употребление адреналина может привести к некоторым побочным эффектам, таким как дрожь, беспокойство и потливость [587]. Есть некоторые свидетельства того, что у пациентов с болезнью Паркинсона снижен уровень адреналина. Его назначают в качестве неотложного средства при лечении инфаркта миокарда, эмфиземы, бронхиальной астмы, глаукомы, бронхита и других аллергических заболеваний. АД также назначают для лечения гипертонии, остановки сердца и кардиохирургических вмешательств из-за его симпатомиметических свойств [588,589]. Учитывая высокую физиологическую важность этого гормона, его мониторинг с помощью надежных и доступных аналитических средств имеет большое значение.

7.2.2.1 Характеристика материала

СЭМ-микротография купрата лантана показана на рисунке 7.2.2.1-1б. Морфология образца представлена агрегатами неправильной формы размером до нескольких микрометров. Каждая частица является пористой, размер макропор составляет от 400 до 700 нм. Полученный макропористый «губчатый» вид купрата лантана является общей чертой редкоземельных купратов [527,548,550,590].

ЭДС-элементный анализ La_2CuO_4 , представленный на рисунке 7.2.2.1-1в,г, показал равномерное распределение кислорода, меди и лантана, что указывает на образование однородной и непрерывной фазы. Расчетное соотношение элементов O : La : Cu составило 4.27 : 2.06 : 1, что соответствует целевому фазовому составу. На рисунке 7.2.2.1-1а показаны ПЭМ-изображения La_2CuO_4 . Зафиксированный межплоскостной интервал в 0,29 нм относится к (113) грани, а межплоскостной интервал в 0,37 нм относится к (111) грани La_2CuO_4 [591].

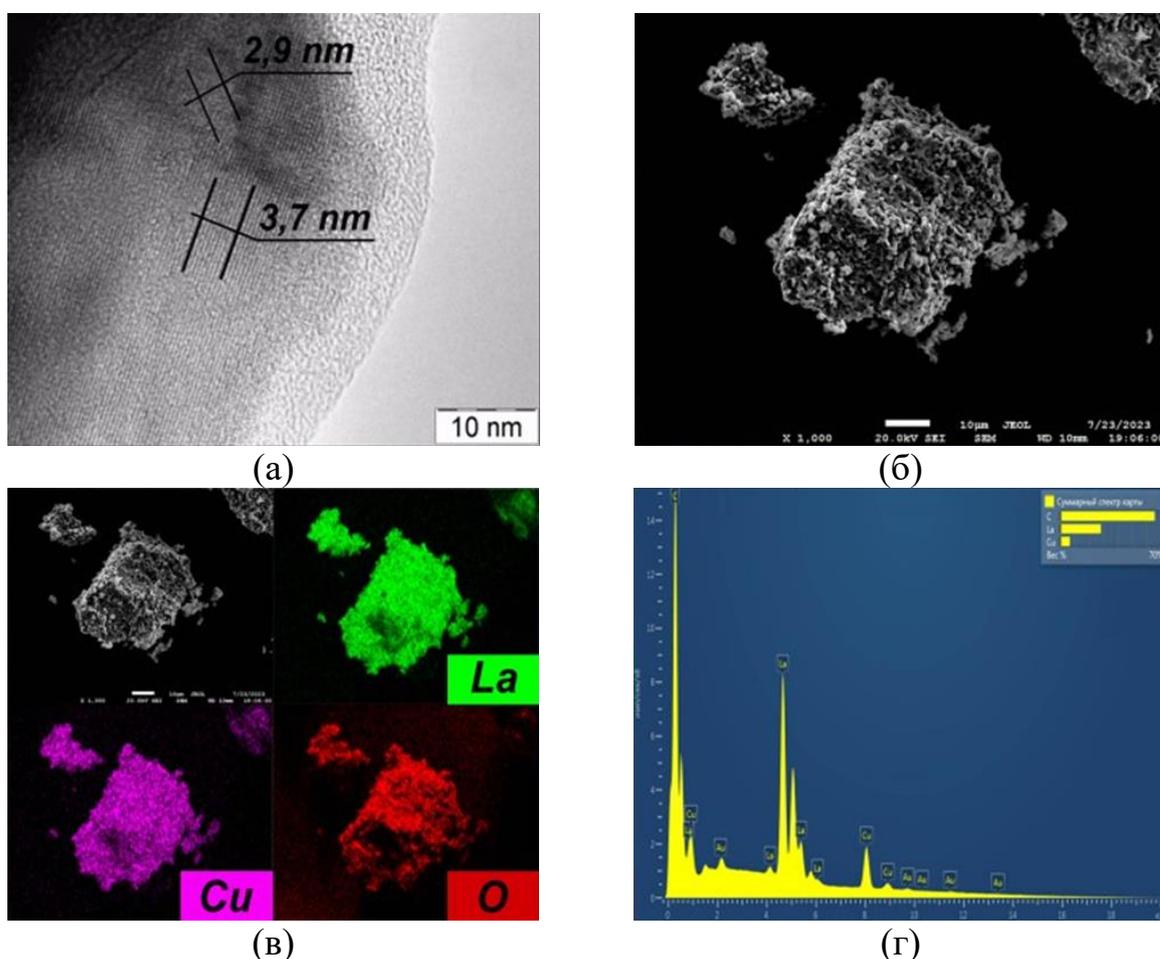


Рисунок 7.2.2.1-1 – (а) ПЭМ-микрофотографии La_2CuO_4 ; (б) СЭМ-микрофотографии La_2CuO_4 ; (в) ЭДС-элементное отображение La_2CuO_4 ; (г) ЭДС-спектры La_2CuO_4

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (Рис. 7.2.2.1-2а) после спекания при 950 °С образовалась фаза чистого купрата лантана (La_2CuO_4). Полученный образец имеет профиль PXRD 24.3°, 31.3°, 33.4°, 48.0°

соответствующий плоскостям купрата лантана (111), (113), (200), и (220). Размер кристаллитов рассчитан по методу Холдера-Вагнера равен 655(94) Å [527,591]. Дифракционный профиль соответствует структуре перовскита со структурой K_2NiF_4 и параметрам элементарной ячейки $a = 5.363(5)$ Å, $b = 5.409(5)$ Å, $c = 13.17(1)$ Å.

Инфракрасный спектр (Рис. 7.2.2.1-2б) образца показывает наличие нескольких основных полос поглощения. Широкая полоса в диапазоне до 475 см^{-1} обусловлена характерными колебаниями при растяжении связи La–O. Пики при 520 см^{-1} и 670 см^{-1} соответствуют колебаниям O–Cu–O и Cu–O в плоскости октаэдров CuO_6 в структуре La_2CuO_4 . Полоса поглощения с длиной волны 930 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям растяжения металл–кислород в Cu–O, наблюдаемым в диапазоне $600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ [570,592].

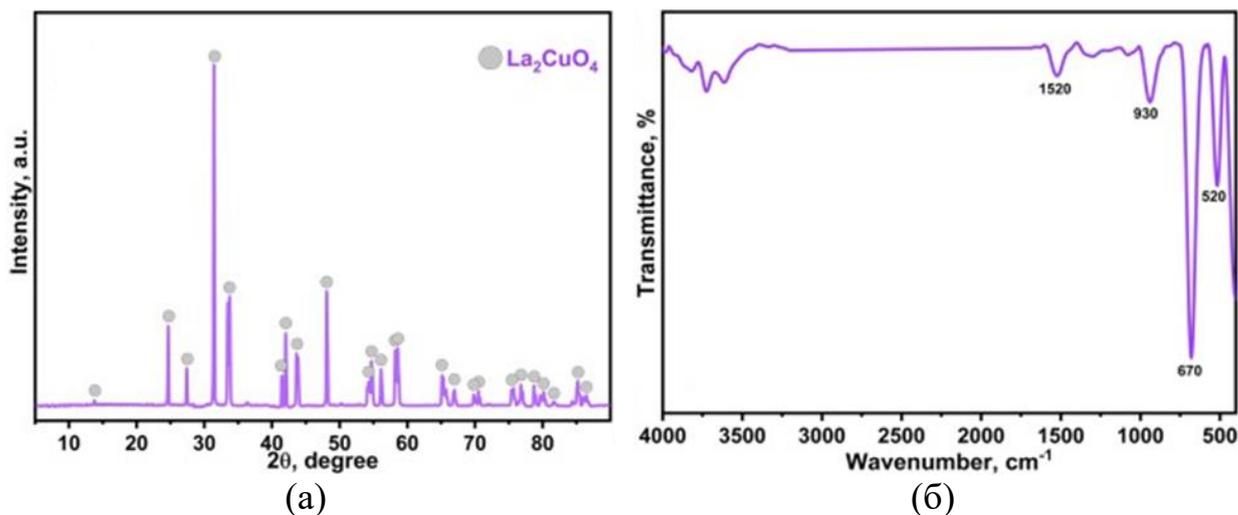


Рисунок 7.2.2.1-2 – (а) Рентгеновская дифрактометрия образцов La_2CuO_4 ; (б)

ИК-спектр La_2CuO_4

7.2.2.2 Электрохимические свойства La_2CuO_4

Угольно-пастовый электрод, модифицированный купратом лантана исследовали в растворе 5 мМ $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ и 0.1 М КСl. Для измерения сопротивления переноса электронов электрода использовали электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС). Диаграмма Найквиста для модифицированных (La_2CuO_4 /УПЭ) и немодифицированных

(УПЭ) электродов представлена на рисунке 7.2.2.2-1а. Во вставке приведена схема эквивалентной электрической цепи, полученная с помощью программного обеспечения ZView[®]. График Найквиста соответствует эквивалентной электрической схеме Рэндлса, которая содержит как полукруглую, так и прямолинейную части. Полукруглая часть отображает процесс переноса заряда электрона. Согласно полученным данным ЭИС, сопротивление переноса заряда для чистого УПЭ и La₂CuO₄/УПЭ составляет 3351,3 и 2128,5 Ом, соответственно. Окислительно-восстановительная реакция для немодифицированного УПЭ и La₂CuO₄/УПЭ показана на Рис. 7.2.2.2-1б. Судя по графику ЦВА, модифицированный La₂CuO₄ электрод имеет более сильный окислительно-восстановительный ток (I_p) по сравнению с немодифицированным УПЭ (Рис. 7.2.2.2-1б,в). В целом, модификация УПЭ с помощью La₂CuO₄ снижает сопротивление переноса заряда и увеличивает значение тока окисления адреналина.

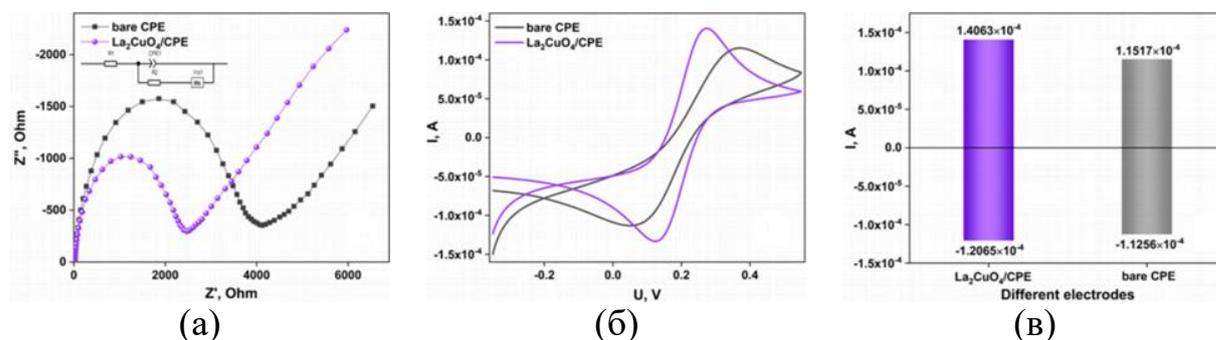


Рисунок 7.2.2.2-1 – (а) График Найквиста для чистого УПЭ и La₂CuO₄/УПЭ, полученный в электролите 5 ммоль/л [Fe(CN)₆]^{3-/4-} и 0.1 моль/л раствора KCl (вставка: эквивалентная электрическая схема Рэндлса); (б) кривые ЦВА для чистого УПЭ и La₂CuO₄/УПЭ при скорости развертки потенциала 10 мВ/с; (в) Интенсивности тока для немодифицированного и модифицированного УПЭ

С помощью ЦВА и ЭИС были исследованы электрохимические свойства электродов с различным содержанием катализатора 5, 7, 10 и 15 вес.% La₂CuO₄ в УПЭ в растворе окислительно-восстановительной пары Fe^{2+/3+}. Значения сопротивления переноса заряда для 5, 7, 10 и 15 вес.% La₂CuO₄/УПЭ составили 5997,8, 8272,9, 2128,5 и 8618,0 Ом, соответственно (Рис. 7.2.2.2-2а). В то же

время окислительно-восстановительные токи при 5, 7, 10 и 15 вес.% La_2CuO_4 /УПЭ составили 92,5, 136, 141 и 102 мкА, соответственно (Рис. 7.2.2.2-2б). Содержание La_2CuO_4 в УПЭ менее 10 вес.% недостаточно для того, чтобы в полной мере использовать сенсор. Низкое содержание материала в углеродной пасте сенсора ограничивает количество электрохимически активных центров для окислительно-восстановительных реакций. По мере увеличения содержания La_2CuO_4 становится доступным большее количество активных центров, что приводит к увеличению значений токов окислительно-восстановительных реакций. Однако при содержании La_2CuO_4 , более 10 вес.% частицы катализатора могут образовывать агрегаты. Это уменьшает площадь открытой поверхности катализатора и ограничивает доступ электролита к активным участкам. Это видно из данных, полученных нами для материала с высоким содержанием катализатора в 15 вес.%. Кроме того, электропроводность электрода может быть снижена при высоком содержании агрегированных частиц катализатора, что видно из данных ЭИС. Таким образом, 10 вес.% La_2CuO_4 обеспечивают оптимальный баланс между увеличением количества активных центров и уменьшением нежелательных эффектов агрегации частиц катализатора. Поэтому электрод с содержанием 10 вес.% катализатора, имеющий максимальные значения токов окисления/восстановления и низкое сопротивление, является перспективным материалом для дальнейших электрохимических исследований.

Электрокинетические свойства La_2CuO_4 /УПЭ были оценены с помощью ЦВА-исследований при различных скоростях развертки потенциала (Рис. 7.2.2.2-2в). Значения токов окислительно-восстановительной реакции увеличивались с увеличением скорости развертки потенциала, так что токи пиков окисления смещались в сторону положительных значений напряжения, а токи пиков восстановления смещались в сторону отрицательных значений напряжения. Зависимости окислительно-восстановительных токов от квадратного корня скоростей развертки потенциала (Рис. 7.2.2.2-2г) являются линейными, т.е. процесс на поверхности электрода, модифицированного

La_2CuO_4 , является диффузионно-контролируемым. Значения коэффициентов корреляции составляют 0,9942 и 0,9809 для процессов окисления и восстановления, соответственно. Установленная линейная зависимость между значениями логарифмов токов окисления и скоростями развертки потенциала: $\text{Log}(I_{pa}, \text{мкА}) = 0,4508 \text{ Log}(\text{скорость развертки потенциала, мВ/с}) - 4,2751$ ($R^2 = 0,9922$). Угловой коэффициент регрессии, равный 0,4508, близок к теоретическому значению 0,5, что подтверждает диффузионно-контролируемый процесс на границе раздела фаз материал электрода/электролит (Рис. 7.2.2.2-2д).

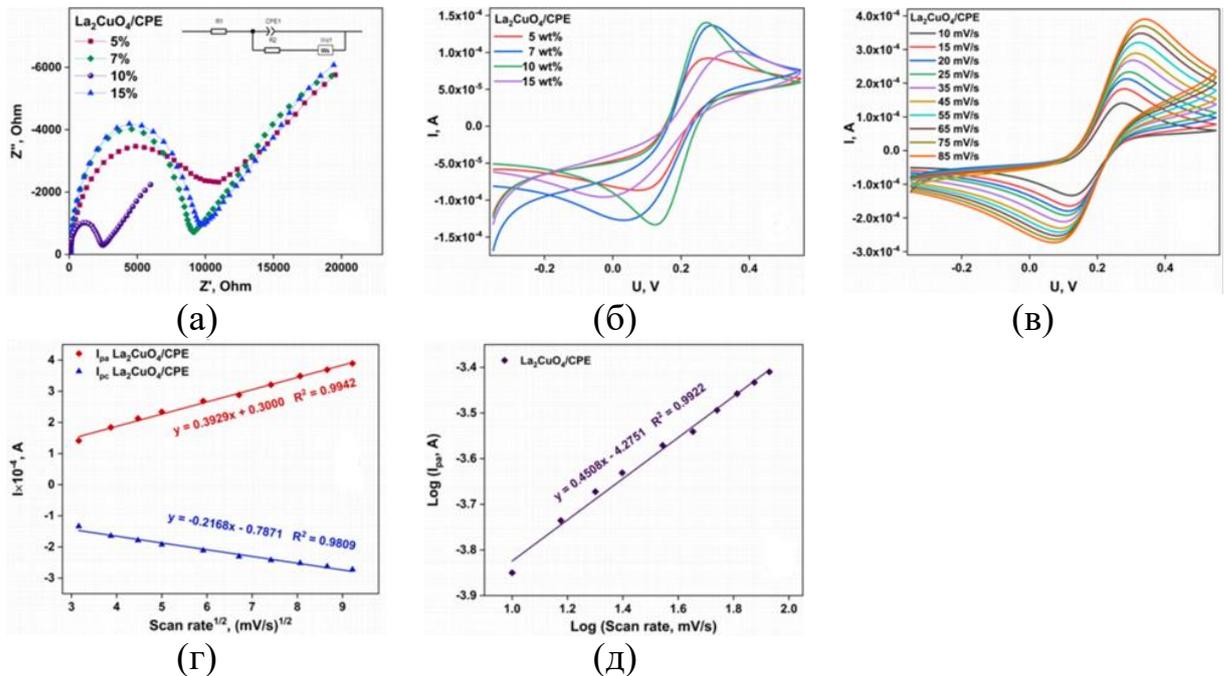


Рисунок 7.2.2.2-2 – (а) ЭИС спектры для $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ с различным содержанием La_2CuO_4 : 5, 7, 10 и 15 мас.%; (б) кривые ЦВА в растворе окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ для 5, 7, 10 и 15 вес.% $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ при скорости развертки потенциала в 10 мВ/с; (в) Электрохимическая кинетика: скорость развертки потенциала от 20 до 85 мВ/с для 10 вес.% $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ в 5 ммоль/л растворе окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$; (г) Зависимость токов окисления и восстановления от квадратного корня скорости развертки; (д) Зависимость логарифма тока окисления от логарифма скорости развертки

7.2.2.3 Разработка аналитического метода с использованием $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$

Основной процесс электрохимического окисления адреналина заключается в переносе двух электронов и двух протонов (Рис. 7.2.2.3-1). Это делает электроанализ сильно зависимым от pH, и поэтому кислотность среды играет важную роль в работе сенсора. Влияние pH на электрохимическое окисление адреналина (10^{-4} моль/л) с использованием $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ в буферном растворе Бриттона-Робинсона (BRBS) было протестировано при значениях pH от 2 до 10 (Рис. 7.2.2.3-2а,б). Максимальное значение тока окисления адреналина наблюдается при pH 4 и составляет 9,51 мкА. От pH 4 до pH 10 пики окисления адреналина значительно снижаются (Рис. 7.2.2.3-2в). Доведение до необходимого pH имеет решающее значение для оптимизации процессов окисления адреналина. Окисление адреналина в значительной степени зависит от pH, поскольку это влияет на степень протонирования адреналина, а также на кинетику электрохимической реакции. При более низких значениях pH, ниже 4, большая доля молекул адреналина будет находиться в протонированной катионной форме. Это затрудняет окисление адреналина на поверхности электрода, поскольку катион окисляется с меньшей легкостью по сравнению с нейтральной молекулой адреналина.

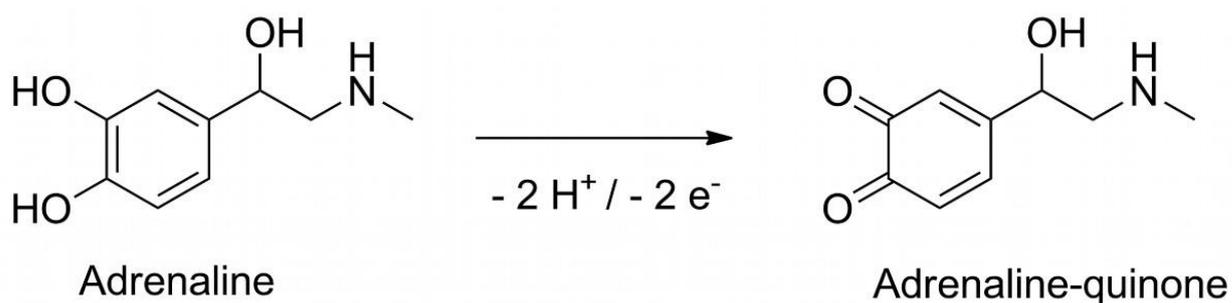


Рисунок 7.2.2.3-1 – Схема электрохимического окисления адреналина

Однако при значениях pH выше 4 процесс окисления адреналина также может стать неблагоприятным. В более щелочных условиях адреналин и продукты его окисления могут адсорбироваться на поверхности электрода,

снижая измеряемый ток окисления. Кроме того, кинетика реакции окисления адреналина замедляется в щелочных условиях [593,594]. Таким образом, pH 4 ускоряет окисление адреналина, предотвращает значительное загрязнение электродов и поддерживает адреналин в его оптимально нейтральной форме, что приводит к самым высоким наблюдаемым токам электрохимического окисления. Более того, кислая среда является часто используемой средой для электрохимического обнаружения адреналина [585,595–599]. Поэтому для всех исследований электрохимического определения адреналина с использованием $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ был выбран pH электролита, равный 4.

На рисунке 7.2.2.3-2г, д, е представлены кривые ЦВА электрокаталитических кинетических характеристик двойного электрического слоя на границе поверхности $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ при различных скоростях развертки при pH 4. При увеличении скорости развертки с 10 до 150 мВ/с значения анодного тока также увеличиваются. Такое поведение связано с необратимым окислением адреналина (Рис. 7.2.2.3-2г). Линейные графики на рисунке 7.2.2.3-2д,е, а также значение углового коэффициента 0,4567 на рисунке 7.2.2.3-2е указывают на то, что электроокисление адреналина на поверхности $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ контролируется процессом диффузии.

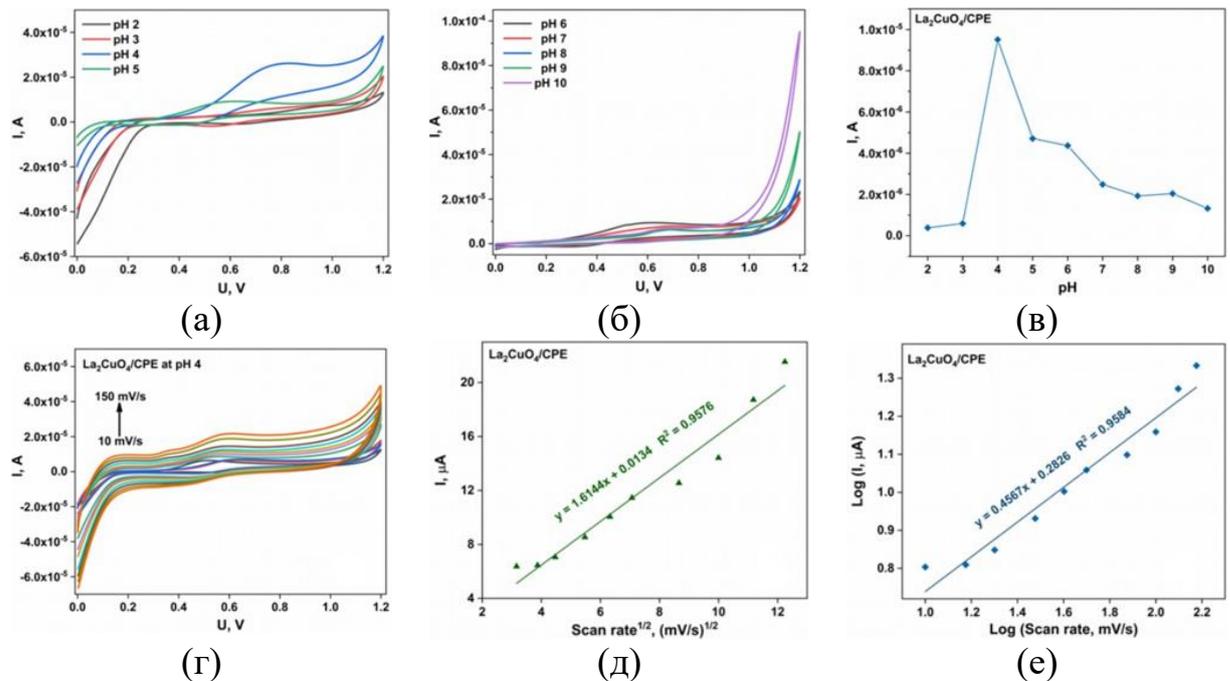


Рисунок 7.2.2.3-2 – Кривые ЦВА окисления адреналина (10^{-4} моль/л) в диапазоне рН: 2 – 5 (а) и 6 – 10 (б) при скорости развертки потенциала 25 мВ/с в BRBS; (в) График зависимости рН раствора от тока окисления (I_{pa}) адреналина; (г) ЦВА $La_2CuO_4/УПЭ$ при различных скоростях развертки потенциала от 10 до 150 мВ/с в растворе адреналина (10^{-4} моль/л) в BRBS при рН4; (д) Зависимость квадратного корня скорости развертки потенциала от I_{pa} ; (е) График зависимости логарифма скорости развертки потенциала от логарифма I_{pa}

Для определения адреналина использовали методы дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ) и прямоугольной вольтамперометрии (КВВ) в BRBS при рН 4 (Рис. 7.2.2.3-3а). Метод ДИВ был выбран для электрохимического определения адреналина, поскольку при нем фиксировался более высокое значение тока окисления адреналина (10^{-4} моль/л) (Рис. 7.2.2.3б). Оптимизация метода анализа ДИВ включала изучение влияния потенциала приращения импульса (от 2 до 1,2 мВ с шагом в 2 мВ) и амплитуды импульса напряжения (от 10 до 70 мВ с шагом в 10 мВ) в присутствии адреналина (10^{-4} моль/л). Для дальнейших исследований мы использовали потенциал приращения 0,006 В и амплитуду импульса 0,03 В. Кривые ДИВ для различных концентраций адреналина показаны на рисунке 7.2.2.3в. Можно наблюдать постепенное увеличение значений токов

окисления адреналина по мере увеличения концентрации адреналина с 16 до 380 мкмоль/л. Калибровочный график зависимости концентрации адреналина от токов окисления описывается линейной регрессией: $I_{pa}(\mu\text{A}) = 0,005 C [\text{мкмоль/л}] - 0,147$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9925$ (Рис. 7.2.2.3Г). Предел обнаружения (НПО) $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{УПЭ}$ адреналина был рассчитан по формуле $\text{НПО} = 3\sigma/b$, где σ – стандартное отклонение отклика, а b – значение углового коэффициента из калибровочного графика. Полученные параметры разработанного метода приведены в таблице 7.2.2.3-1.

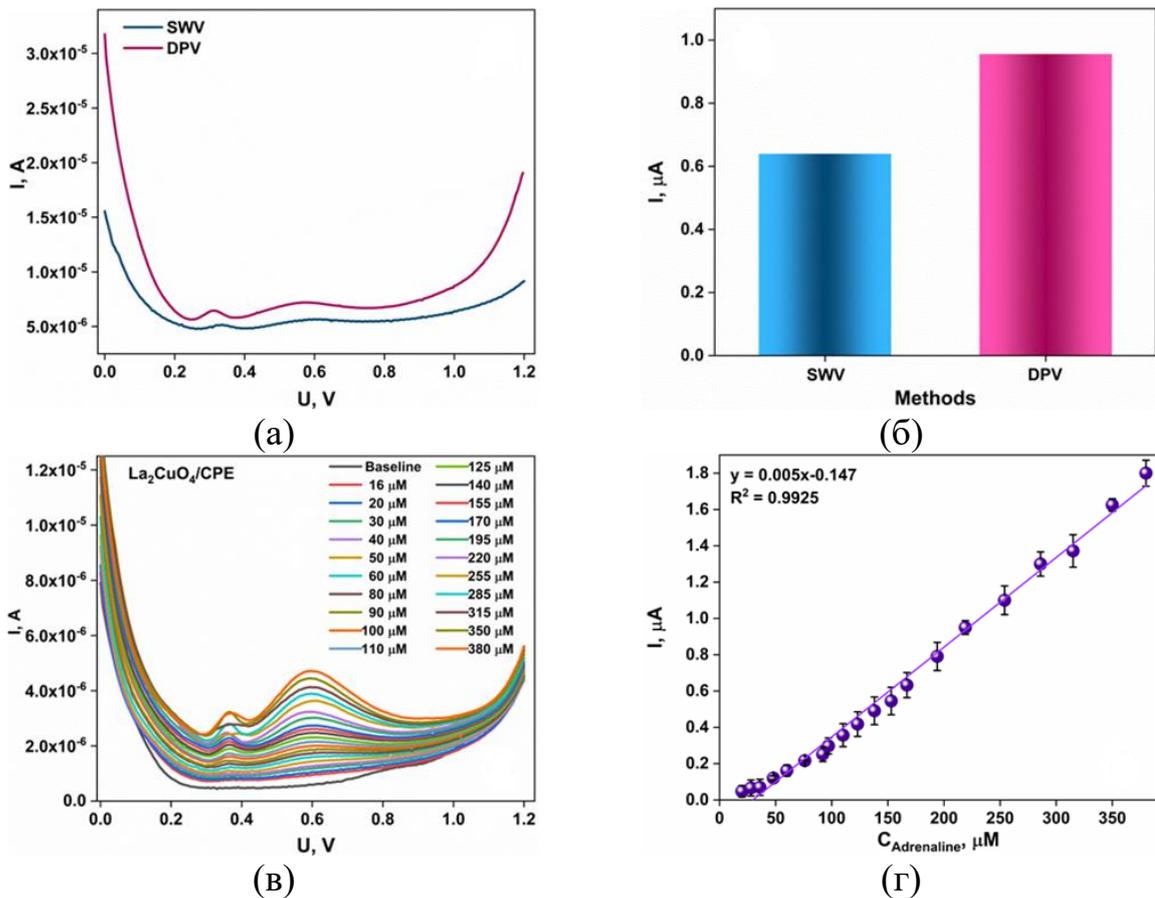


Рисунок 7.2.2.3-3 – (а) Дифференциально-импульсная и квадратно-волновая вольтамперограммы для определения адреналина (10^{-4} моль/л) в BRBS при pH4; (б) Сравнение анодных пиков интенсивности, полученных методами ДИВА и КВВ; (в) Кривые ДИВ для различных концентраций адреналина в BRBS при pH4; (г) Калибровочный график зависимости тока (I_{pa}) от концентрации адреналина

Таблица 7.2.2.3-1 – Последние разработки сенсоров на основе УПЭ для определения адреналина

Материал	Линейный диапазон, мкмоль/л	НПО, мкмоль/л	Образец	Ссылка
CQDs	0,1 – 10	0,006	-	[600]
Модифицированный 2-гидроксibenзимид азолом электрод	10 – 70	3,0	Коммерческий образец для инъекций	[601]
Поли (ванилин)	10 – 60	5,4	-	[602]
Электрод из пасты из углеродных нанотрубок, модифицированной полиоксалево́й кислотой	10 – 110	0,03	Образец крови	[585]
Наночастицы MgO	10 – 100	8,4	-	[603]
Поликристаллический фиолетовый (ЦВА)	10 – 100	2,9	Коммерческий образец для инъекций	[604]
Ti ₃ C ₂ Tx MXene/азотом восстановленный оксид графена, легированный	0,01 – 90	0,003	Образцы мочи	[605]
Ni _{3-x} Te ₂ нанокристаллический композит	4,0 – 31	0,15	-	[606]
УПЭ модифицирован оксидом графена	1,5 – 600	0,65	Раствор сыворотки крови человека	[607]
La ₂ CuO ₄ /УПЭ	16 – 380	19,0	-	Эта работа

Повторяемость сенсора La₂CuO₄/УПЭ была подтверждена четырьмя последовательными экспериментами для двух концентраций адреналина. Относительные стандартные отклонения результатов испытаний на повторяемость растворов адреналина с концентрациями 80 и 160 мкмоль/л составили 3,3 и 4,0 %, соответственно (Рис. 7.2.2.3-4а). Исследования ДИВ с использованием La₂CuO₄/УПЭ при 25 мВ/с и рН4 с добавлением адреналина (10⁻⁴ моль/л) проводились в рамках пяти непрерывных анализов с одинаковыми параметрами. Кривые ДИВ показали превосходную

стабильность пиков окисления адреналина (Рис. 7.2.2.3-4б). Стабильность изменилась после 1 месяца хранения электродного материала, наблюдалось снижение отклика по току на 10 % (Рис. 7.2.2.3-4в). На рисунке 7.2.2.3-4г,д представлен анализ воздействия мешающих реагентов NaF, CaCl₂, Mg(CH₃COO)₂, KNO₃, NaNO₂, фенол и D(+)-глюкоза на электрохимическое определение адреналина. Мешающие ионы F⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃⁻ не влияли на обнаружение адреналина, в то время как присутствие фенола и NaNO₂ увеличивало пики окисления адреналина.

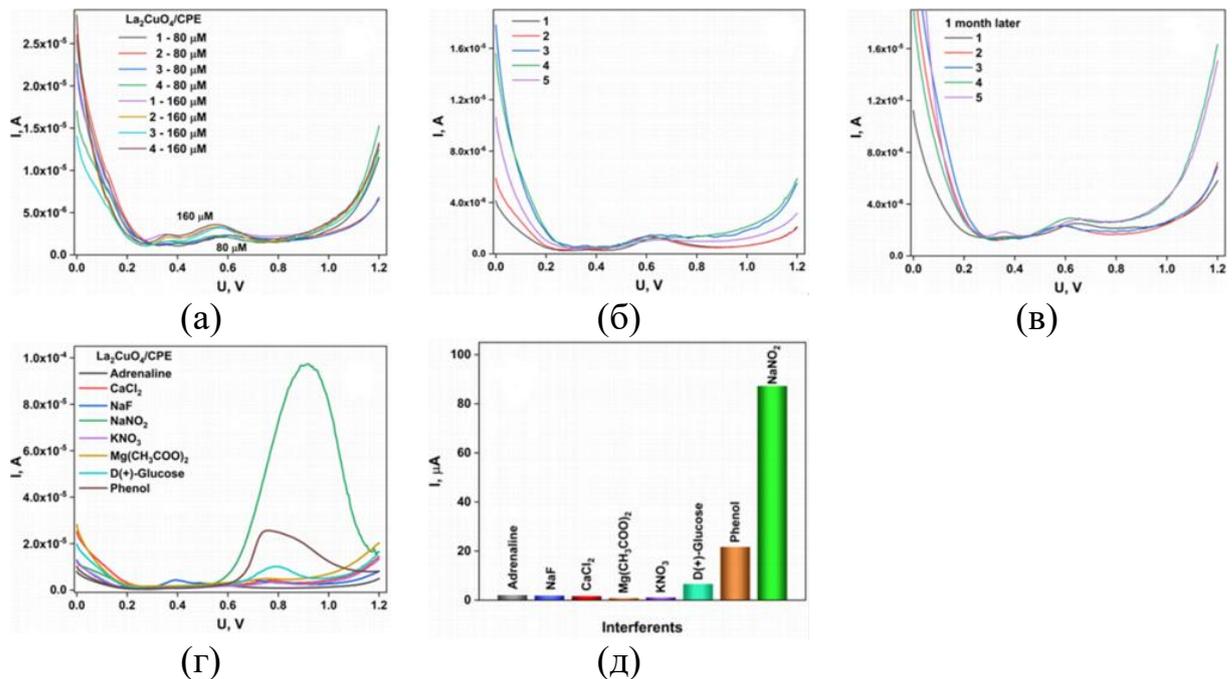


Рисунок 7.2.2.3-4 – (а) Исследования повторяемости измерений для La₂CuO₄/УПЭ; (б) изучение стабильности сенсора при определении 10 мкмоль/л адреналина; (в) Стабильность сенсора при определении 10 мкмоль/л адреналина спустя месяц; (г) влияние мешающих веществ F⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, фенола и D(+)-глюкозы при анализе 10 мкмоль/л раствора адреналина при рН 4

7.2.2.4 Анализ реальных образцов

Предложенный электрохимический метод с использованием сенсора La₂CuO₄/УПЭ был использован для анализа реальных проб воды: водопроводная вода (Рис. 7.2.2.4-1а), раствор искусственной мочи объемом 1 мл и 2 мл (Рис. 7.2.2.4-1б,в, соответственно). Образцы искусственной мочи

состояли из мочевины (8 г/л), NaCl (7,5 г/л), KCl (4,5 г/л) и Na₃PO₄ (4,5 г/л). Анализ образцов проводили методом добавок путем добавления раствора адреналина с концентрациями 30, 50 и 80 мкмоль/л.

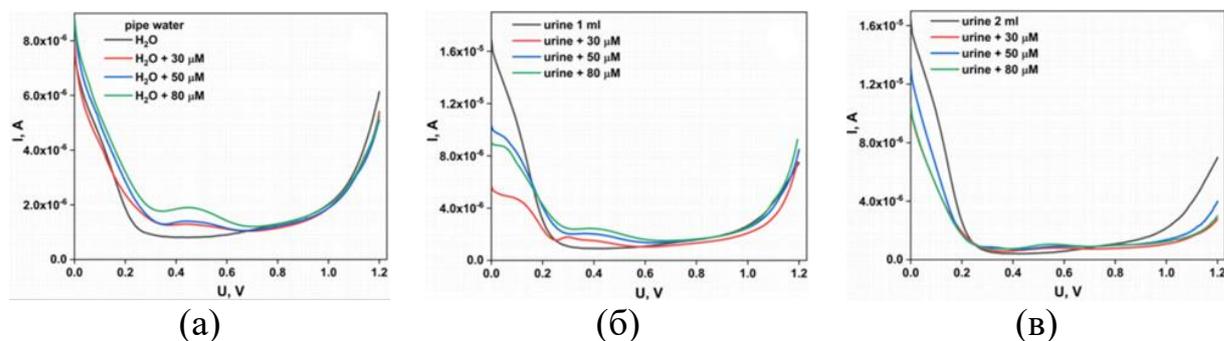


Рисунок 7.2.2.4-1 – Анализ реальных образцов с использованием (а) водопроводной воды, раствора искусственной мочи объемом 1 мл (б) и 2 мл (в) с помощью сенсора La₂CuO₄/УПЭ

Анодный ток окисления адреналина увеличивался с увеличением концентрации адреналина с 30 мкмоль/л до 80 мкмоль/л. Степени определения для сенсора La₂CuO₄/УПЭ в реальных образцах приведены в таблице 7.2.2.4-1. Разработанный сенсор демонстрирует улучшенную чувствительность по току со степенью определения около 95 – 105 %. Эти данные свидетельствуют о том, что предлагаемый материал La₂CuO₄ подходит для изготовления сенсора и может быть использован для электрохимического определения адреналина.

Таблица 7.2.2.4-1 – Результаты степени определения адреналина в реальных образцах

Образец	Введено, мкмоль/л	Найдено, мкмоль/л	Степень определения, %
Трубопроводная вода	30	31,4	104,7
	50	51,7	103,4
	80	83,2	104,0
Моча 1 мл	30	29,4	98,0
	50	52,6	105,2
	80	79,6	99,4

Образец	Введено, мкмоль/л	Найдено, мкмоль/л	Степень определения, %
Моча 2 мл	30	30,8	102,6
	50	49,4	98,8
	80	78,7	98,4

Заключение к главе

В этой главе представлены результаты применения материалов на основе двойных оксидов с развитой поверхностью за счет формирования иерархической-структуры или микроразмерной пористости. В обоих случаях полученные материалы оказались электроактивными субстратами для УПЭ существенно повышающими электрохимический отклик по сравнению с немодифицированным УПЭ. На примере двойного оксида титана фосфора было показано как структура, полученная при более высокой температуре обработки, обладает не только более выраженной морфлогией, но и лучшей проводимостью. Это позволило разработать электрохимического сенсор для анализа сулкотриона в воде.

Двойные оксиды РЗЭ и меди полученные спеканием характеризуются высокоразвитой пористой морфологией, сохраняемой вплоть до 1000 °С, без сплавления в единый монолит. Данная морфология, гарантирующая высокую удельную площадь поверхности электроактивного материала особенно важна с точки зрения обеспечения высокого числа поверхностных реакционных центров. Оба синтезированных купрата самария и лантана оказались весьма эффективными в анализе важных с медицинской точки зрения аналитов – адреналина и малеата эналаприла. Стабильная химическая структура купратов РЗЭ и их химическая стойкость обеспечили высокую воспроизводимость результатов во времени и от электрода к электроду.

ГЛАВА 8 ВНЕДРЕНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОПМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СЕНСОРИКИ

8.1 Механохимическая активация смеси оксидов европия и меди для электрохимического определения бентазона

Чистые оксиды редкоземельных элементов редко используются в разработке сенсоров. Для этого используют сочетания с различными модификаторами, например, углеродные материалы, наночастицы металлов и другими оксидами металлов, которые обеспечивают эффективность для аналитических целей [608]. Один из наиболее широко используемых оксидов переходных металлов для модификации электрохимических сенсоров – оксид меди (II). Будучи полупроводником p-типа (ширина запрещенной зоны $\approx 1,2$ эВ), данный оксид обладает превосходными окислительно-восстановительными способностями и стабильной структурой [609]. Вследствие своего высокого электрохимического потенциала для прямого окисления аналитов, доступности и низкой токсичности, оксид меди является перспективным электрокатализатором, который хорошо интегрируется с другими материалами [610]. Для повышения аналитических характеристик оксидов металлов в качестве электрохимических сенсоров были предприняты значительные усилия по увеличению удельной поверхности и взаимного межфазового взаимодействия. В качестве методов синтеза были исследованы такие как: электрохимическое осаждение [611] пиролиз распылением [612], золь-гель синтез [613–617], и гидротермальный синтез [618]. В данных методах задействованы опасные химические вещества, применяются жесткие условия, что в конечном итоге приводит к образованию токсичных и трудно перерабатываемых отходов.

В настоящее время приготовление функциональных материалов адаптирует экологически чистые методы в соответствии с требованиями устойчивого развития. Механохимический синтез является отличным примером экологически чистого типа химического превращения, который не

требует нагревания, растворителей и основан на взаимном химическом взаимодействии между твердыми веществами. Механохимический синтез возникает в результате стохастически возникающих точек чрезвычайно высокого давления, которые деформируют, растрескивают и расплавляют твердую фазу, преобразуя механическое напряжение в разрыв связи [619]. Первоначально механохимический синтез представлял из себя простое измельчение в ступке и оставался в такой форме до широкого использования фрезерных машин, способных автоматизировать и контролировать параметры процесса. Хотя измельчение в ступке и является примитивным методом модификации, оно обладает потенциалом для глубокого преобразования неорганических материалов. Локальные точки давления не менее 15000 бар способны значительно модифицировать структуру, например, привести к образованию дефектов решетки, полиморфному фазовому превращению и, наконец, межфазным химическим реакциям [620,621].

В качестве основного метода получения модификаторов в настоящей работе был выбран простой и эффективный метод измельчения в ступке. Данный подход широко применяется при создании электрохимически активных смешанных оксидов [622,623]. В рамках исследования были применены экологические принципы безотходного получения материалов для разработки и изготовления модифицированного угольно-пастового электрода с целью определения бентазона в водных растворах. Были проведены оценки аналитических возможностей электрода для количественного определения бентазона. В завершение, новый электрохимический сенсор был протестирован на реальных образцах.

8.1.1 Изготовление УПЭ-электродов на основе смешанных оксидов

Процесс изготовления электродов с использованием коммерчески доступных оксидов CuO и Eu_2O_3 представлен ниже на рисунке 8.1.1-1. В начале эквимольные количества оксидов CuO и Eu_2O_3 тщательно измельчали в керамической ступке. Полученную порошковую смесь анализировали и

сравнивали с исходными оксидами. Далее был приготовлен угольно-пастовый электрод добавлением смешанных оксидов к угольному порошку с парафиновым маслом.



Рисунок 8.1.1-1 – Схема изготовления УПЭ-электродов на основе смешанных оксидов

8.1.2 Физико-химическая характеристика электродов

Эффективность электрохимического материала, полученного путем смешения различных фаз, напрямую зависит от степени их взаимодействия, таким образом, позволяя модифицировать электронную структуру материала и влиять на такие важные параметры как ширина запрещенной зоны, положение уровня Ферми и свойства переноса заряда [624]. Электронная микроскопия предоставляет мощный инструмент для оценки степени смешения оксидных фаз. На рисунке 8.1.2-1а представлена электронно-растровое изображение эквимолярной смеси CuO и Eu_2O_3 . Можем наблюдать, что образец демонстрирует морфологию, состоящую из микрохлопьев, агрегированных в гладкую консистенцию. Элементное картирование четко выделяет изолированные домены меди размером до 40 мкм, что характерно для механической смеси. Присутствие более мелких доменов меди, равномерно распределенных по поверхности, рисунок 8.1.2-1б, указывает на эффективное измельчение образца.

Набор дифракционных максимумов оксидов меди и европия, а также их смеси представлены на рисунке 8.1.2-1в. Так, дифракционный профиль коммерчески доступного оксида меди представлен набором максимумов при

32,5°, 35,5°, 38,7°, 48,8°, 58,3°, 61,5°, 65,8°, 66,2°, которые соответствуют *HKL* плоскостям (110), (-111), (200), (-202), (202), (-113), (022), (-311), соответственно [625]. Максимумы, наблюдаемые при 36,4°, 42,3°, соответствующие плоскостям (111), (200) относятся к примесной фазе CuO (I). Набор дифракционных максимумов при 20,0°, 28,3°, 32,9°, 47,2°, 56,0°, в соответствии с плоскостями (211), (222), (400), (440), (622), соответственно, относится к монофазе оксида европия [626,627]. Набор дифракционных максимумов смешанных оксидов представляет собой совокупность фаз CuO и Eu₂O₃. Наблюдается смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов. Наиболее интенсивные рефлексы, соответствующие плоскостям (222), (400) сместились с 28,3 до 28,2 Θ и с 32,9 до 32,7 Θ, соответственно. Данное явление указывает на искажение кристаллической решетки вследствие межфазового взаимодействия частиц меди с оксидом европия. Ранее такое явление со смещением максимумов в сторону меньших углов упоминалось для химического допирования оксидов редкоземельных элементов [628–630].

На рисунке 8.1.2-1г представлены результаты ИК-спектроскопии оксидов CuO, Eu₂O₃ и Eu₂O₃-CuO. Так, ИК-спектры оксида европия и смешанного оксида практически не отличаются друг от друга. Наблюдаются два интенсивных характеристических максимума при 534 см⁻¹ и > 500 см⁻¹, которые соответствуют асимметричному и симметричному растяжению связи Eu-O [631,632]. Также наблюдаются полосы поглощения при 3700-3100 см⁻¹, которые соответствуют растяжению связи O-H и деформационными колебаниями связи H-O-H при 1635 см⁻¹, соответствующие адсорбированным молекулам воды на поверхности оксидов. Интенсивные полосы поглощения при 1398 см⁻¹ и 1509 см⁻¹ соответствуют симметричными и ассиметричными, соответственно, колебаниям карбоксилатных групп [631], возникающих на сильно-основных участках поверхности оксидов редкоземельных элементов при адсорбции атмосферного углекислого газа [633].

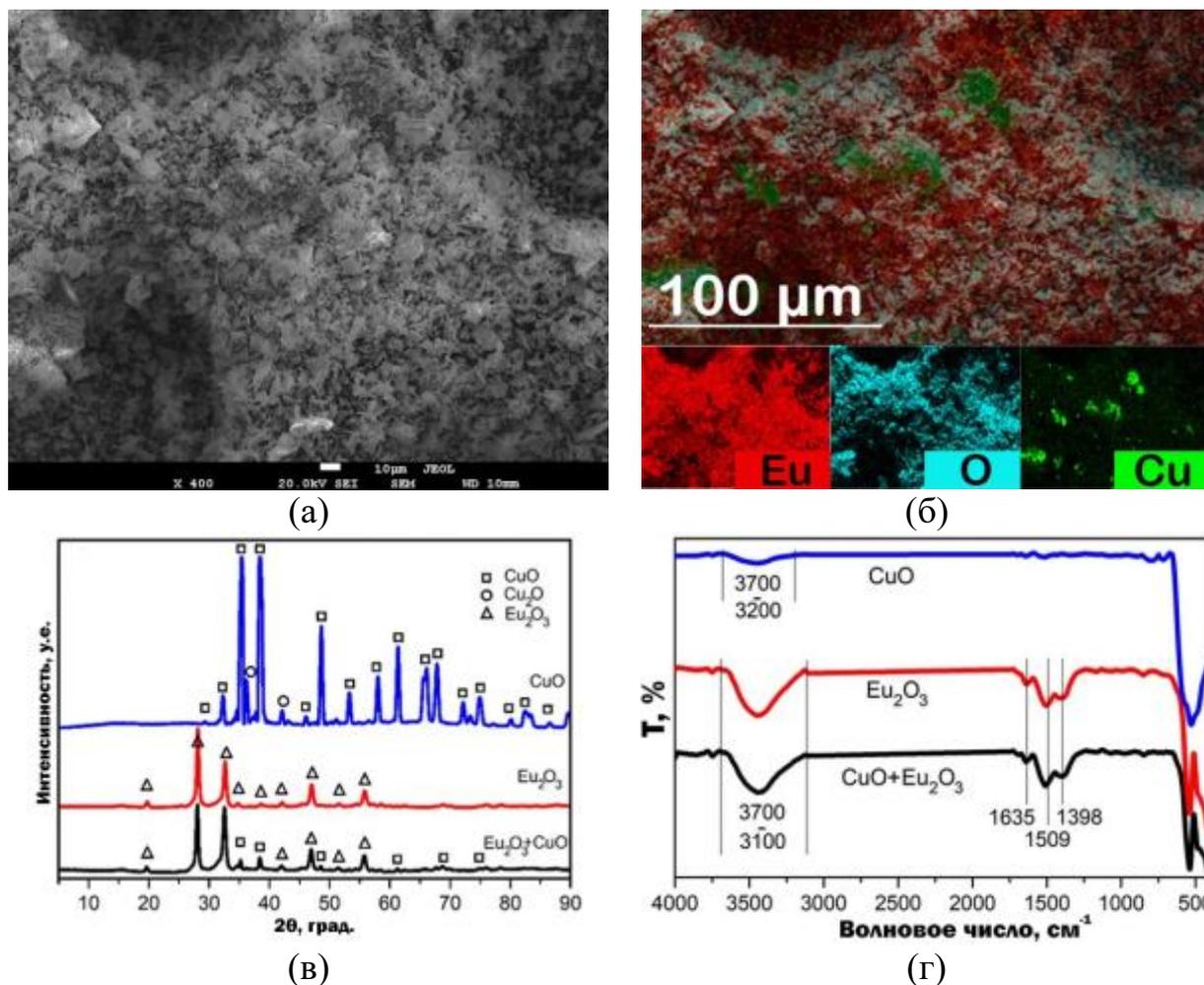


Рисунок 8.1.2-1 – (а) Электронно-растровые изображения смеси CuO и Eu₂O₃; (б) ЭДС-элементное картирование смеси CuO и Eu₂O₃; (в) Фрагменты рентгенограмм образцов; (г) ИК-спектроскопия чистых и смешанных оксидов

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и спектры Eu3d и O1s представлены на рисунке 8.1.2-2. Преобладающее состояние Eu³⁺ в чистом оксиде европия проявляется в виде основного максимума Eu 3d_{5/2} при 1134,5 эВ и второстепенного Eu 3d_{3/2} при 1164,4 эВ [634–637]. Максимумы при 1124,7 и 1154,5 эВ характеризуются состоянием Eu²⁺. Конфигурация металла со смешанной валентностью возникает вследствие «поверхностного валентного перехода» и наблюдается во многих соединениях редкоземельных элементов [638]. При анализе смешанного оксида обнаружилось, что происходит смещение спектрального профиля европия в область более высоких энергий на 0,3 эВ, вследствие отвода электронной плотности к фазе

оксида меди. Аналогичное явление было также описано ранее при модификации Li_5AlO_4 оксидом европия [639].

На спектрах $\text{O}1s$ оксида CuO можно наблюдать основной подпик при 529,7 эВ и второстепенный подпик при 531,5 эВ, которые соответствуют кислороду в кристаллической решетке и гидроксильному кислороду, соответственно. [443]. На спектрах $\text{O}1s$ оксида Eu_2O_3 наблюдается второстепенный подпик при 529,3 эВ, соответствующий кислороду в кристаллической решетке оксида, и основной пик при 531,5 эВ, соответствующий гидроксильному кислороду [637,638]. Анализ спектра смешанного оксида выявил все три формы кислорода со значительным сдвигом подпика при 528,6 эВ, который соответствует кислороду в решетке оксида европия.

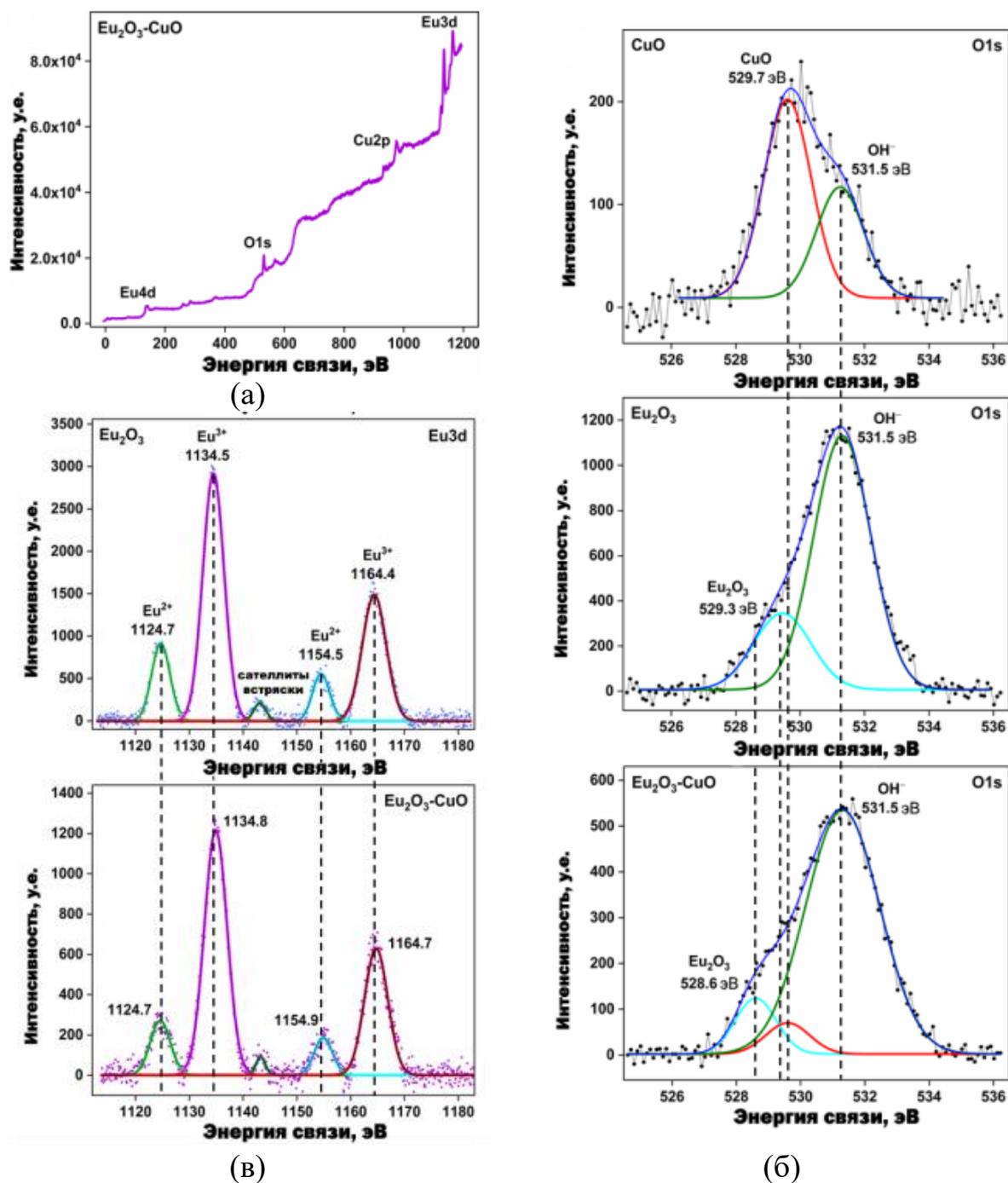


Рисунок 8.1.2-2 – (а) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ (А); основной уровень $\text{Eu}3d$ образцов Eu_2O_3 и $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ (Б); Спектры $\text{O}1s$ оксидов CuO , Eu_2O_3 и $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ (В) с учетом вычета нулевой линии

8.1.3 Электрохимическая характеристика электродов, модифицированных смесью $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO}$

Электрохимическое поведение немодифицированного и модифицированного УПЭ исследовалось с помощью электрохимической

импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА) в 5 ммоль/л растворе $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ (1:1) и KCl (0,1 моль/л, в качестве фонового электролита). Результаты импедансной спектроскопии в координатах Найквиста представлены на рисунке 8.1.3-1а. Полученные зависимости хорошо согласуются с моделью эквивалентной электрической схемы Рэндлса, представленной на рисунке 8.1.3-1а. Данная схема включает в себя сопротивление электрического двойного слоя на границе раздела фаз электродный материал/электролит и складывается из сопротивления переноса заряда R_{ct} и импеданса Варбурга [640–642]. Значение R_{ct} для $Eu_2O_3-CuO/УПЭ$ (10 вес.% Eu_2O_3-CuO) является наименьшим по сравнению с другими электродными материалами. Данное явление согласуется со сдвигами в профиле фотоэлектронного спектра европия в сторону более высоких энергий на 0,3 эВ в смеси Eu_2O_3-CuO (из обзора РФЭС на рисунке 8.1.2-2, что указывает на улучшение зонной структуры, ускоряющему перенос электронов. Сопротивления переноса заряда, полученное из модели данных в эквивалентной электрической схеме Рэндлса для немодифицированного УПЭ, $CuO/УПЭ$, $Eu_2O_3/УПЭ$ и $Eu_2O_3-CuO/УПЭ$ (содержание модификатора в УПЭ составляет 10 масс.%), равны 3571, 2652, 2846 и 2295 Ом, соответственно.

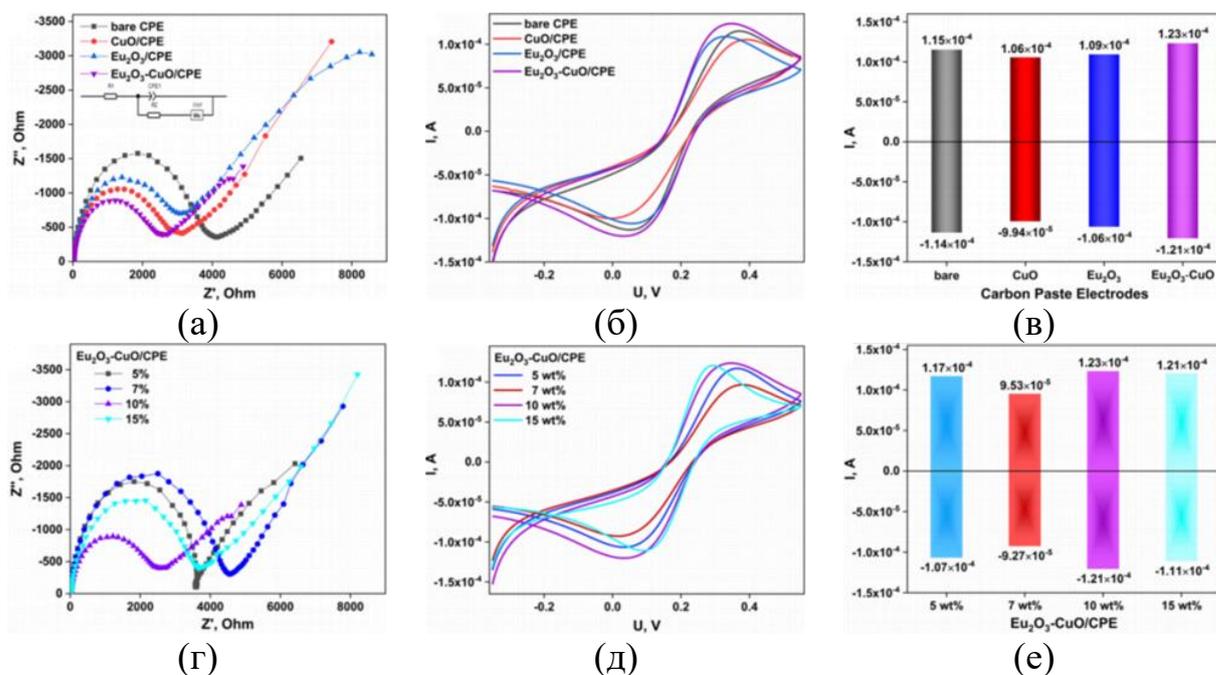


Рисунок 8.1.3-1 – (а) Диаграмма Найквиста импедансной спектроскопии образцов для УПЭ, CuO/УПЭ, Eu_2O_3 /УПЭ и Eu_2O_3 -CuO/УПЭ; (б) Циклическая вольтамперометрия при 10 мВ/с образцов УПЭ, CuO/УПЭ, Eu_2O_3 /УПЭ и Eu_2O_3 -CuO/УПЭ; (в) Гистограмма с максимальными значениями окислительно-восстановительных токов для немодифицированных и модифицированных электродов; Импедансная спектроскопия (г) и Циклическая вольтамперометрия (д) образцов УПЭ с различным содержанием оксидов Eu_2O_3 -CuO в УПЭ; (е) Максимальные окислительно-восстановительные токи образцов Eu_2O_3 -CuO/УПЭ с содержанием смешанного оксида Eu_2O_3 -CuO в соотношении 5, 7, 10 и 15 вес.%

Электрокаталитическое окислительно-восстановительное поведение немодифицированных и модифицированных электродов исследовалось с помощью циклической вольтамперометрии (Рис. 8.1.3-2а-е). Пики потенциалов окислительно-восстановительных процессов для всех исследованных электродов находятся значительно дальше друг от друга ($\Delta E_p > 60$ мВ), означающие, что система имеет квазиобратимое поведение. Пиковые токи, построенные в зависимости от квадратных корней из скоростей развертки, являются линейными для анодных и катодных участков, что свидетельствует о том, что процесс контролируется диффузией. Электроактивная площадь поверхности A была рассчитана по уравнению Рэндлса-Шевчика [572–574] (формула 8.1.3-1) в растворах при 293 К:

$$A = \frac{I_{pa}}{269000n^{3/2}D^{1/2}Cv^{1/2}}, \quad (8.1.3-1)$$

где I_{pa} – ток анодного пика (А), n – количество электронов (для окислительно-восстановительной пары $Fe^{2+/3+}$ параметр $n = 1$), A – электро-активная площадь поверхности (cm^2), D – диффузионный коэффициент (cm^2/c), C – концентрация электролита (5×10^{-6} моль/ cm^3), v – скорость развертки потенциалов (В/с).

Диффузионный коэффициент был рассчитан по уравнению (8.1.3-2):

$$D = \left(\frac{b}{269000n^{3/2}SC} \right)^2, \quad (8.1.3-2)$$

где b – наклон кривой зависимости I_{pa} от $v^{1/2}$, S – площадь электрода = $\pi r^2 = 3,14 \times (0,15)^2 = 0,07065$ cm^2 [572–574].

Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в интервале потенциалов от -0,35 до +0,55 В при постоянной скорости развертки 10 мВ/с для немодифицированного УПЭ, CuO/УПЭ, Eu₂O₃/УПЭ и Eu₂O₃-CuO/УПЭ, показаны на рисунке 8.1.3-1б. Окислительно-восстановительные токи для Eu₂O₃-CuO/УПЭ ($I_{pa} = 1,23 \times 10^{-4}$ А и $I_{pc} = -1,21 \times 10^{-4}$ А) выше, чем окислительно-восстановительные токи у немодифицированного УПЭ, CuO/УПЭ и Eu₂O₃/УПЭ (Рис. 8.1.3-1в). Значения наклона зависимостей между током пика окисления и логарифмами скорости развертки близки к значению равное 0,5, что связано с электрохимическими реакциями, контролируемые диффузией. Из данных импедансной спектроскопии и ЦВА Eu₂O₃-CuO/УПЭ был выбран в качестве рабочего электрода для дальнейших измерений.

Влияние различного содержания Eu₂O₃-CuO в Eu₂O₃-CuO/УПЭ показано на рисунке 8.1.3-2г-е. Сопротивления переноса заряда для 5, 7, 10 и 15 вес.% Eu₂O₃-CuO в Eu₂O₃-CuO/УПЭ составляют 3672, 4240, 2295 и 3474 Ом, соответственно. Наивысший окислительно-восстановительный ток был зарегистрирован при 10 вес.% Eu₂O₃-CuO в Eu₂O₃-CuO/УПЭ. Исходя из этого, электрод Eu₂O₃-CuO/УПЭ (10/90 масс.%) был выбран в качестве электрода для определения бентазона в образцах воды различного происхождения.

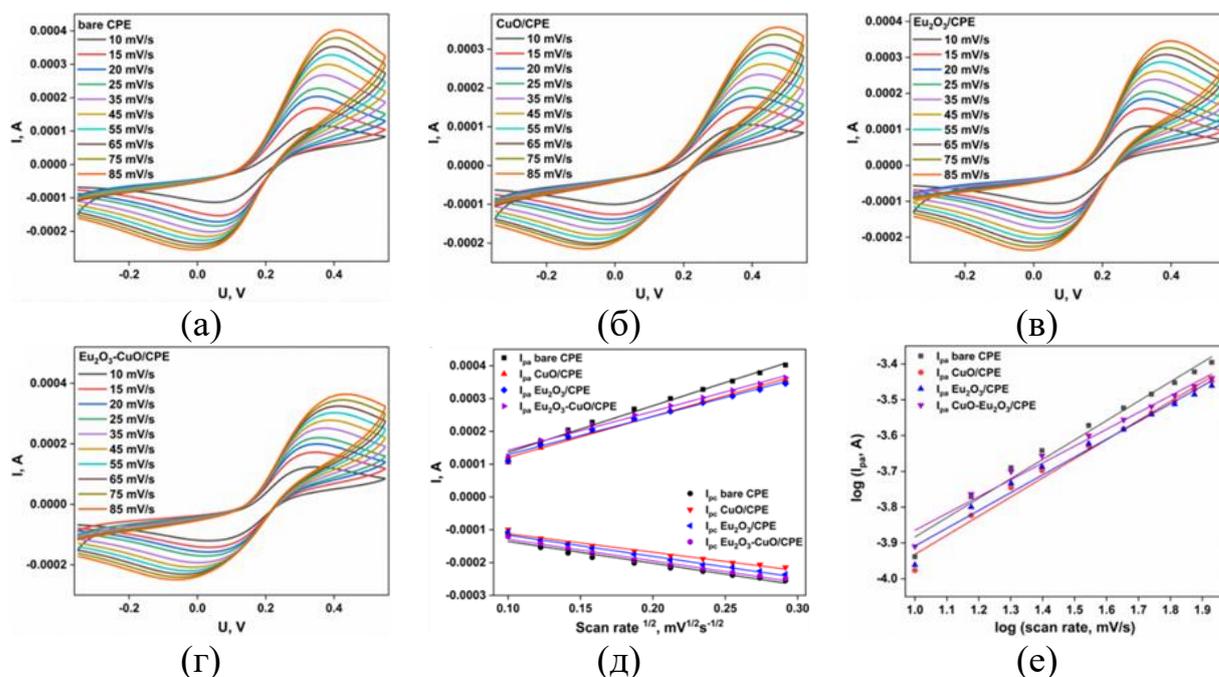


Рис. 8.1.3-2 – Циклические вольтамперограммы при скоростях сканирования от 10 до 85 мВ/с для (а) немодифицированного УПЭ, (б) CuO/УПЭ, (в) Eu_2O_3 /УПЭ и (г) Eu_2O_3 -CuO/CPE; (д) Зависимости Рэндлса-Шевчика I_{pa} , I_{pc} от квадратного корня скоростей сканирования для немодифицированного и модифицированных УПЭ; (е) График зависимостей $\log(I_{pa})$ vs $\log(\text{скорость сканирования})$ для исследуемых электродов

Влияние pH на ток окисления бентазона (10^{-4} моль/л) на электродах УПЭ, CuO/УПЭ, Eu_2O_3 /УПЭ и Eu_2O_3 -CuO/УПЭ изучалось методом ЦВА (Рис. 8.1.3-3а-в). Вольтамперограммы регистрировались в диапазоне потенциалов от 0,2 до 1,3 В при скорости развертки потенциала 25 мВ/с. Изучение электрохимического окисления бентазона в буферном растворе Бриттона-Робинсона при pH 6 подтвердило преимущество электрода Eu_2O_3 -CuO/УПЭ среди остальных (Рис. 8.1.3-3а). Окисление бентазона было исследовано с помощью ЦВА при различных значениях pH (pH = 2 – 12) в растворах, содержащих 10^{-4} моль/л бентазона, при скорости развертки 25 мВ/с (Рис. 8.1.3-3б,в). Из анализа пиков тока окисления в зависимости от pH, Рис. 8.1.3-3г, pH 5 был выбран в качестве оптимального для дальнейшего исследования, поскольку обеспечивал наивысший анодный пиковый ток 1.25×10^{-5} А. Выбор pH может быть обоснован значением pK_a бентазона. Бентазон проявляет

свойства слабой кислоты с pK_a 3,3; таким образом, существует преимущественно в анионной форме при рН, близком к нейтральному. Согласно константе диссоциации, нейтральная молекула является основной формой в растворе при рН 2, составляя 95 мол.%. Превращение бентазона в его анионную форму происходит в диапазоне рН 4 – 6. Эти анионные частицы бентазона, по-видимому, обладают более благоприятными термодинамическими условиями для осуществления реакции окисления. Увеличение концентрации легко окисляемого аниона феноксида достигается при рН 5. При показателе выше рН 5, с учетом присутствия большого количества анионного субстрата, кинетические или термодинамические факторы могут также влиять на механизм, вызывая снижение анодного тока окисления. Например, изменение электрического двойного слоя, изменение динамики адсорбции на поверхности или изменение скорости определяющего переходного состояния.

Влияние скорости развертки на значение тока окисления бентазона исследовалось при рН 5 в буферном растворе Бриттона-Робинсона (Рис. 8.1.3-3д). С увеличением скорости развертки интенсивность тока окисления бентазона неуклонно росла. Пик тока окисления линейно увеличивается с квадратным корнем из скорости развертки в диапазоне 10 – 75 мВ/с в соответствии с уравнением $I(\text{мкА}) = 1,73v^{1/2} + 0,79$ с линейным коэффициентом корреляции, равным 0,9745, что подтверждает процесс, контролируемый диффузией. Кроме того, билогарифмическое соотношение пикового тока и скорости развертки является линейным уравнением $\log(I_{pa}) = 0,45 \log(\text{скорость развертки}) + 0,35$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9758$ и критерием Семерано, равным 0,45, близким к теоретическому значению 0,5, что также указывает на процесс окисления бентазона, контролируемый диффузией.

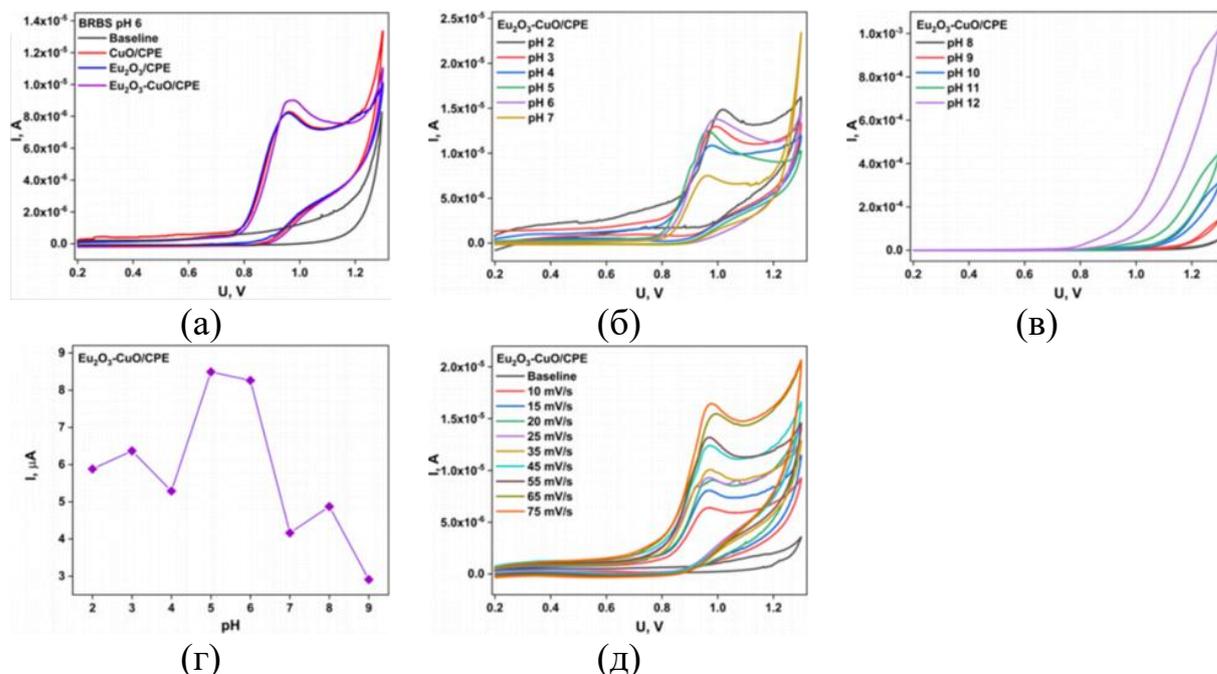


Рисунок 8.1.3-3 – (а) Влияние рН на токи окисления бентазона при рН5 в буферном растворе образцов УПЭ, CuO/УПЭ, Eu_2O_3 /УПЭ и Eu_2O_3 -CuO/УПЭ; (б) Циклическая вольтамперометрия образцов Eu_2O_3 -CuO/УПЭ в растворе бентазона (10^{-4} М) в диапазоне рН от 2 до 7; (в) в диапазоне рН от 8 до 12; (г) Кривые токов окисления бентазона в зависимости от рН; (д) Циклическая вольтамперометрия окисления бентазона при рН 5 и различных скоростях сканирования

8.1.4 Методика обнаружения бентазона

Аналитические характеристики Eu_2O_3 -CuO/УПЭ для электрохимического определения бентазона были исследованы с использованием дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВ). На рисунке 8.1.4-1а наблюдаются электрохимические отклики пиков тока окисления бентазона (10 ммоль/л в буферном растворе). Метод КВВ оказался более подходящим для анализа бентазона модифицированным электродом Eu_2O_3 -CuO/УПЭ с током окисления 3,35 мкА против 1,85 мкА при использовании метода ДИВ. Оптимизация условий для измерений с использованием метода КВВ привела к следующим параметрам: приращение потенциала 6 мВ, амплитуда импульса потенциала 30 мВ и частота 20 Гц. Токовые отклики модифицированного электрода Eu_2O_3 -CuO/УПЭ на различную концентрацию бентазона от 1 до 45 мкмоль/л приведены на рисунке 8.1.4-1б. При добавлении различных

концентраций бентазона отклик анодного тока постепенно увеличивался. Взаимосвязь между концентрацией бентазона и током окисления бентазона описывается линейным уравнением регрессии $I_{pa} = 0,0373 \text{ (мкмоль/л)} + 0,0926$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9810$ (Рис. 8.1.4-1в). Нижний предел обнаружения (НПО) и предел количественного определения (ПКО) были рассчитаны по калибровочной кривой на основе стандартного отклонения (S_a) токового отклика и наклона (b), по уравнениям (8.1.4-1) и (8.1.4-2):

$$\text{НПО} = \frac{3S_a}{b}, \quad (8.1.4-1)$$

$$\text{ПКО} = \frac{10S_a}{b}, \quad (8.1.4-2)$$

Значения НПО и ПКО были равны 0,40 мкмоль/л и 1,33 мкмоль/л для бентазона, соответственно. Чувствительность электрода $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ была рассчитана с помощью уравнения (8.1.4-3):

$$\text{Чувствительность} = \frac{\text{Значение наклона калибровочного графика}}{\text{Активная поверхность электрода}} \quad (8.1.4-3)$$

и равна 0,55 мкА/(мкмоль/л см²). Аналитические характеристики $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ по сравнению с другими описанными сенсорами бентазона представлены в таблице 8.1.4-1.

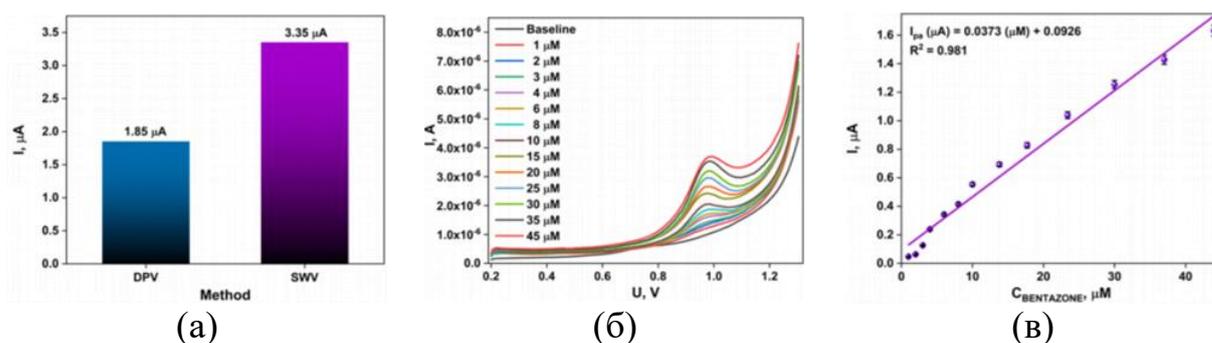


Рисунок 8.1.4-1 – (а) Гистограмма зависимости I_{pa} для электрода $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ от метода электрохимического анализа; (б) Кривая тока окисления квадратно-волновой вольтамперометрии $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ при различных концентрациях бентазона (1 – 45 мкмоль/л) в буферном растворе при pH 5; (в) Линейный график зависимости I_{pa} от концентрации бентазона

Таблица 8.1.4-1 – Сравнительная характеристика электродов $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ с ранее полученными электродами для электрохимического определения бентазона

Электрокатализатор	Предел обнаружения, мкмоль/л	Линейный диапазон, мкмоль/л	Литература
Стеклоуглеродный электрод (СУЭ)	> 1,0	2,5 – 50	[643]
MWCNT-IL/RGO/SiC/CILE	0,25 нмоль/л	1 – 150 нМ	[644]
Немодифицированный алмазный электрод, допированный бором	0,50	1 – 100	[645]
Углеродные нанотрубки/ β -Циклодекстрин, модифицированные СУЭ	1,60	10 – 80	[646]
Стеклоуглеродный электрод (СУЭ)	10	–	[647]
Электроды с трафаретной печатью	0,034	0,19 – 50	[648]
Поли-ацетат Mn-октадиэтиламино-этантитофталоцианин /СУЭ	0,25	50 – 750	[649]
Нано-пористый ZnFe_2O_4 /восстановленный оксид графена/УПЭ	0,07	0,1 – 20	[650]
Алмазный электрод, допированный бором (ДБА)/УПЭ	4,95	9,9 – 91,0	[651]
Графитовый- C_3N_4 /УПЭ	0,20	0,2 – 16,0	[652]
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$	0,4	1 – 45	Данное исследование

Влияние интерферирующих веществ на обнаружение целевых аналитов является одним из важных характеристик электрохимических сенсоров. В исследовании были изучены эффекты влияния различных органических и неорганических химических веществ: NaF, NaNO_2 , KNO_3 , CaCl_2 , фенол, D(+)-глюкоза и $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с концентрацией 10 ммоль/л с помощью метода квадратно-волновой вольтамперометрии в растворе бентазона с концентрацией 10^{-4} моль/л при pH 5. Так, на рисунке 8.1.4-2 а можем наблюдать, что NaF, KNO_3 , CaCl_2 , D(+)-глюкоза и $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ практически

не изменяют интенсивность пика окисления бентазона, в отличие от присутствия NaNO_2 и фенола в растворе. С целью изучения сходимости результатов электрод $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ был протестирован в присутствии бентазона в количествах 10 мкмоль/л и 40 мкмоль/л по трем параллелям для каждой из концентраций (Рис. 8.1.4-2б). Значения относительного стандартного отклонения составили 2,5 % и 1,5 %, соответственно.

С целью исследования стабильности электродов были изготовлены шесть различных электродов $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ и проанализированы в присутствии 30 мкмоль/л бентазона в буферном растворе при рН 5 (Рис. 8.1.4-2в). Относительное стандартное отклонение, регистрируемое по пику тока окисления для шести отдельных электродов, составило 2,1 %. Для подтверждения результатов были построены три калибровочные кривые с использованием модифицированного электрода с интервалом 7 дней. Полученное отклонение параметров калибровки не превышало 5 % по сравнению с начальными измерениями.

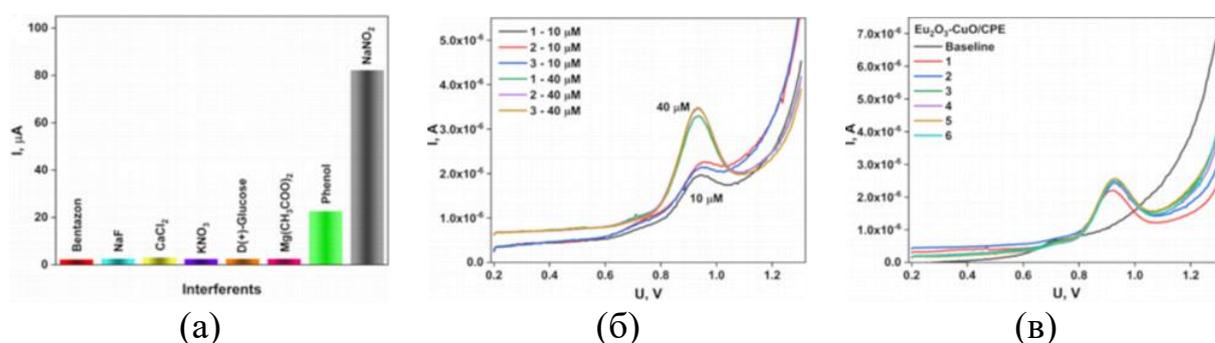


Рисунок 8.1.4-2 – (а) Влияние различных мешающих ионов на определение бентазона; (б) Результаты сходимости электрода $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$; (в) Исследование стабильности сенсора в присутствии 10^{-4} моль/л бентазона

Характеристики модифицированного $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ в реальных условиях исследовались с использованием различных образцов воды, таких как водопроводная вода, аквариумная вода и речная вода. Известную концентрацию бентазона добавляли в образец исследуемой воды и определяли токи окисления методом квадратно-волновой вольтамперометрии (Рис. 8.1.4-

За-в). В таблице 8.1.4-2 сведены полученные результаты. Разработанный сенсор показал высокую степень определения, около 104 %, что позволяет сделать вывод, что электрод $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ можно использовать для экспрессного и качественного определения бентазона в воде в реальном времени.

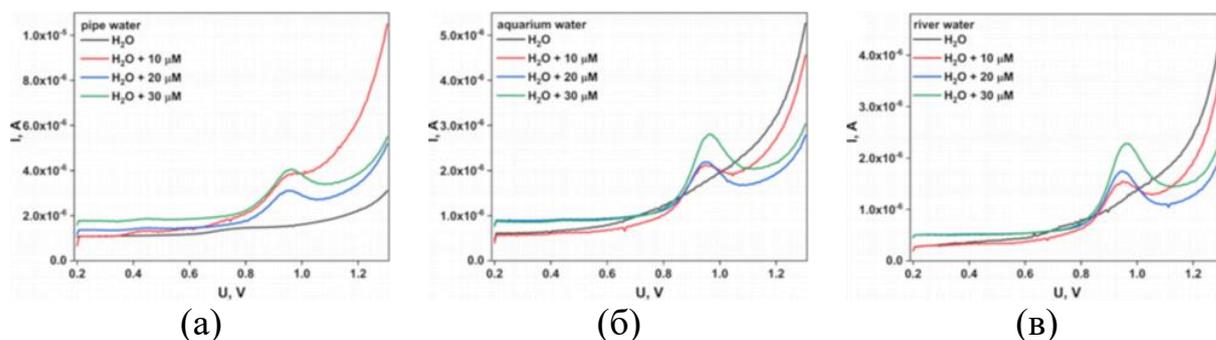


Рисунок 8.1.4-3 – Квадратно-волновая вольтамперметрия электрода $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO/УПЭ}$ в различных пробах воды: водопроводная вода (а), аквариумная вода (б) и речная вода (в)

Таблица 8.1.4-2 – Определение бентазона в различных водах с использованием УПЭ-электродов, модифицированных смешанными оксидами $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CuO}$

Образец	Кол-во введенного бентазона, мкмоль/л	Кол-во обнаруженного бентазона, мкмоль/л	Степень определения, %
Трубопроводная вода	10	10,18	101,8
	20	20,17	100,9
	30	30,82	102,7
Аквариумная вода	10	9,90	99,0
	20	19,75	98,8
	30	30,25	100,8
Речная вода	10	9,77	97,7
	20	20,99	104,0
	30	30,21	100,7

8.2 Электроактивный композит на основе TiO_2 и ПТИ

В этом разделе сообщается о гидротермальном синтезе субмикроструктурированного композита $\text{TiO}_2\text{/ПТИ}$, который действует как

высокоэффективный электрокатализатор для электрохимического определения фипронила и его метаболита фипронил-сульфона. Полученный композит обладает удивительно узким распределением по размерам и хорошей морфологической однородностью. Этот уникальный композит продемонстрировал значительную электрокаталитическую способность, превосходные показатели чувствительности, хорошую стабильность и четко выраженные пики окисления для двух анализируемых веществ. Это первое исследование, посвященное одновременному электрохимическому обнаружению как фипронила, так и его метаболита фипронил-сульфона.

8.2.1 Гидротермальный синтез композита TiO_2 /ПТИ

В качестве прекурсора фазы TiO_2 был получен комплекс Ti-пероксо. Для этого к 15 мл раствора, содержащего 0,4 г TiOSO_4 , добавили 5 мл водного раствора аммиака. Полученный коллоидный TiO_2 затем центрифугировали, 8 раз промывали деионизированной водой и повторно растворяли в 4 мл H_2O_2 . рН раствора довели до 9 с помощью нашатырного спирта, а объем довели водой до 20 мл. Затем этот раствор помещали в автоклав объемом 40 мл с облицовкой из ПТФЭ, содержащий 100 мг ранее приготовленного порошка ПТИ. Автоклав нагревали при температуре 180°C в течение 72 часов. После охлаждения полученное твердое вещество несколько раз промывали, сушили под вакуумом при температуре 100°C и измельчали.

8.2.1.1 Описание композита

СЭМ-микрофотография TiO_2 /ПТИ (Рис. 8.2.1.1-1а) показывает, что материал представлен частицами рисоподобных зерен длиной 300 ± 60 нм с узким распределением по размерам. Других отличительных частиц, отличающихся по морфологии обнаружено не было, что подтверждает высокую однородность композита. Форма рисовых зерен частиц TiO_2 является известной, но необычной морфологией, о которой в литературе упоминается немного [653,654]. СЭМ-микрофотографии исходных образцов TiO_2 и ПТИ

(Рис. 8.2.1.1-1б,в) изображают типичную аморфную однородную фазу без четких форм и структур. СЭМ-элементное картирование из $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ подтверждает равномерное распределение элементов по образцу.

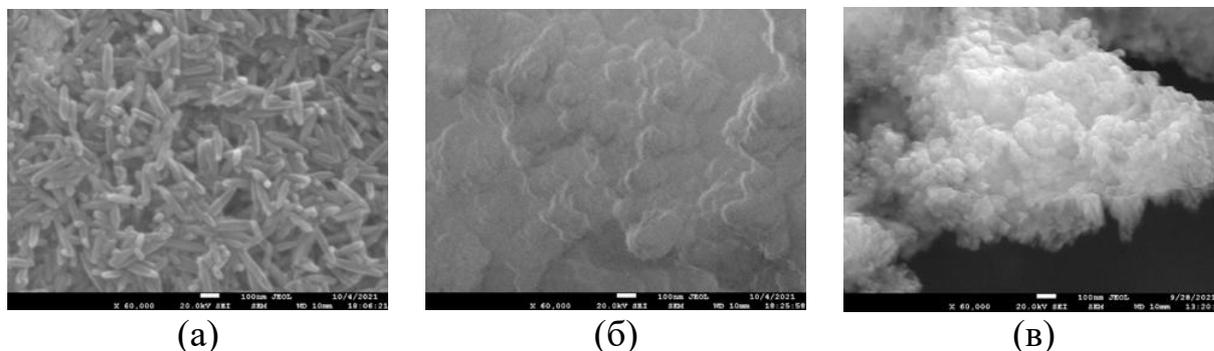


Рисунок 8.2.1.1-1 – СЭМ-микрофотографии (а) $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$; (б) TiO_2 и (в) ПТИ

Рентгенофазовый анализ был проведен для ПТИ, TiO_2 и $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$, полученные рентгенограммы представлены на рисунке 8.2.1.1-2а. Четкие рефлексы однозначно идентифицируют ПТИ [655] и анатазные [656] фазы, входящие в состав композита. Наиболее выраженные пики в образце ПТИ связаны с плоскостным углом (12°) и межплоскостным расстоянием ($27,5^\circ$), рассчитанными длинами 0,733 нм и 0,322 нм [655]. Ряд слабоинтенсивных дифракционных пиков с 2θ при $20,9^\circ$, $29,3^\circ$ и $32,2^\circ$, $42,9^\circ$, $44,7^\circ$, которые могут быть отнесены к фазе поли(триазинимида) (ПТИ) (т.е. CN на основе триазина), с (110), (102), (210), (220) и (310) плоскостями, соответственно [657]. Характерные пики при $13,1^\circ$ и $27,3^\circ$, относящиеся к плоскостям дифракции (100) и (002) типичного рисунка $g\text{-C}_3\text{N}_4$, состоящего из структурных блоков три-s-триазина, обнаружены не были [445]. Слабые рефлексы ПТИ говорят о его равномерном распределении в композите без образования крупных агрегатов.

Инфракрасный спектр поглощения ПТИ и спектр композита (Рис. 8.2.1.1-2б) показывают широкую и интенсивную полосу при $3300 - 3600 \text{ см}^{-1}$, связанную с колебаниями N-H связи. Несколько интенсивных пиков при $1200 - 1700 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям растяжения углерод-азотных связей в триазиновом кольце [658]. TiO_2 и спектры композита демонстрируют широкие полосы при $3000 - 3400 \text{ см}^{-1}$ и $400 - 900 \text{ см}^{-1}$, что указывает на растяжение O-

Н и колебания решетки Ti-O-Ti [659]. В спектре ПТИ наблюдаются сильные пики поглощения при 811, 643 и 983 см^{-1} . Первый из них обусловлен характерными деформационными колебаниями триазиновых циклов и присущ всем полиморфам нитрида углерода [660]. Два других значения 643 и 983 см^{-1} характерны только для ПТИ [660]. В ИК-спектрах полученного нитрида углерода и его композита отсутствует характерная полоса g- C_3N_4 при 887 см^{-1} , связанная с изгибными колебаниями звеньев три-s-триазина [655].

Термоаналитическое исследование $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ на воздухе показало, что термическое разложение протекает в три стадии (Рис. 8.2.1.1-2в). Первая стадия связана с десорбцией физически сорбированной воды до 200 $^\circ\text{C}$. Вторая стадия проходит при температуре от 200 $^\circ\text{C}$ до 400 $^\circ\text{C}$. На этой стадии потери веса наблюдается небольшой экзотермический эффект, обусловленный окислением органических веществ. Конечная стадия начинается при температуре выше 500 $^\circ\text{C}$ и связана со сгоранием ПТИ. Следует отметить, что первоначальное сгорание ПТИ начинается при температуре 600 $^\circ\text{C}$. Это существенное различие в характеристиках горения ПТИ-фазы в чистом и смешанном виде напоминает низкотемпературный сдвиг в разложении фазы g- C_3N_4 на составные части [661,662]. Таким образом, мы предполагаем, что формирование композита происходит путем тонкого измельчения ПТИ в TiO_2 -матрице.

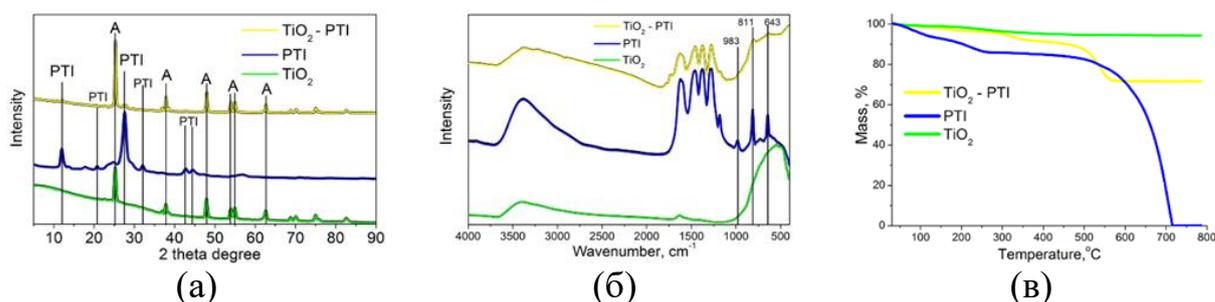


Рисунок 8.2.1.1-2 – (а) Рентгенограммы, (б) ИК-спектры и (в) термический анализ $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$, ПТИ и TiO_2

Деконволюционированные РФЭС спектры композита $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ и ссылки на него показаны на рисунке 8.2.1.1-3. Основной пик С 1S при энергии связи 287,2 – 287,7 эВ относится к связи C=N [663]. Четыре незначительных пика,

выявленных при энергиях связи 284,5, 285,7 – 286,0, 292,6 и 288,1 – 288,8 эВ, соответствуют неизбежным побочным связям углерода, С-О связям [660], π -возбуждению [664] и С=О двойным связям [665], соответственно. Спектры азота 1S ПТИ и композита показывают сходство двух основных пиков при энергиях связи 397,9 – 398,4 и 399,40 – 399,9 эВ, соответствующих sp^2 -гибризованному азоту триазинового кольца [655] и атом азота, соединяющий два политриазиновых кольца фазы ПТИ [666]. Пик в спектре композитного материала при 403,6 эВ соответствует π -возбуждению [667]. Интересно, что пик при энергии связи 396,4 эВ, отсутствующий в спектрах TiO_2 и ПТИ, может быть отнесен к связям N-Ti [668], что указывает на формирование тесного взаимодействия между двумя различными фазами. Большинство идентифицированных пиков С 1S и N 1S в спектре TiO_2 /ПТИ имеют тенденцию к смещению в область более низкой энергии, чем их первоначальные значения. Это подтверждает формирование композита с очевидным переносом электронной плотности из оксида в нитрид углерода.

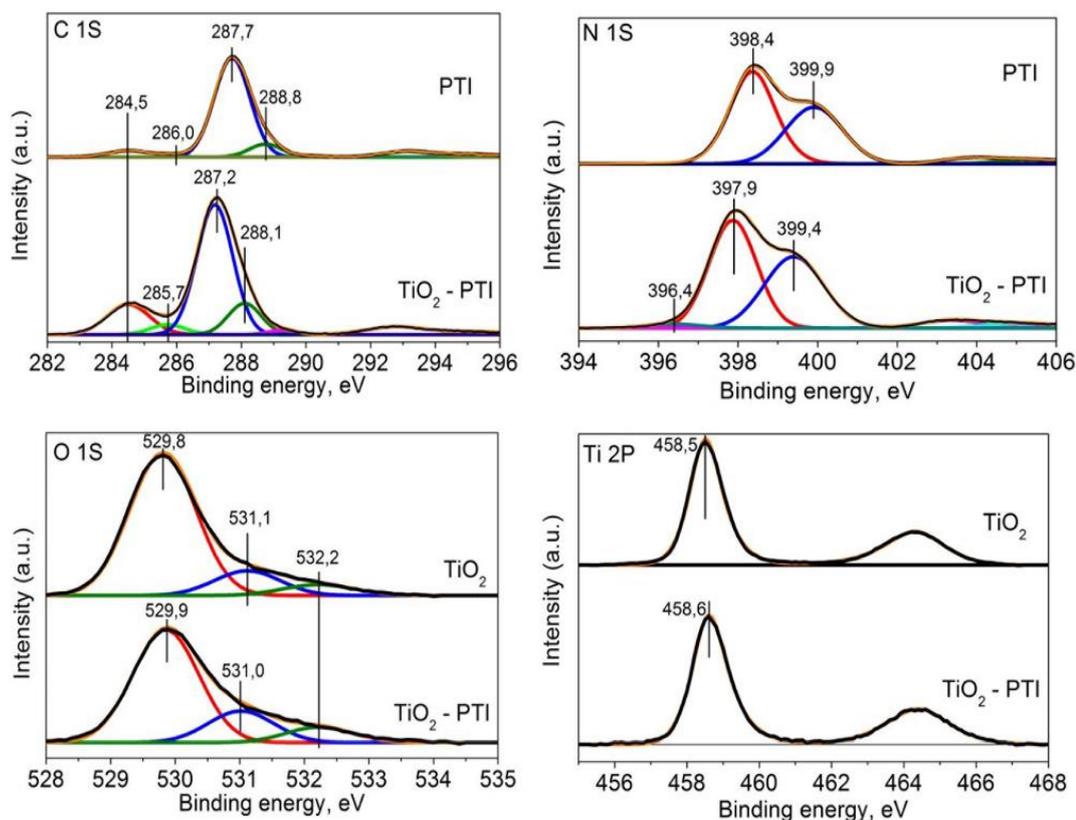


Рисунок 8.2.1.1-3 – РФЭС спектры электронов C1s, N1s, O1s, Ti 2p образцов TiO_2 и TiO_2 /ПТИ

Спектры основного уровня O 1s (Рис. 8.2.1.1-3, O1s) показывают три основных пика при 529, 531 и 532 эВ, соответствующих кислороду кристаллической решетки (O_L) и вакансии кислорода (O_V), и поверхностным гидроксильным группам (O_H), соответственно [669,670]. Соотношение площадей пиков O_V/O_L в спектре образца, модифицированного поли(триазинамидом), на 25 % больше, чем у TiO_2 . Эти результаты показывают изменение микросостава поверхности модифицированного поли(триазинимидом) оксида титана за счет увеличенного числа дефектов кристаллической решетки.

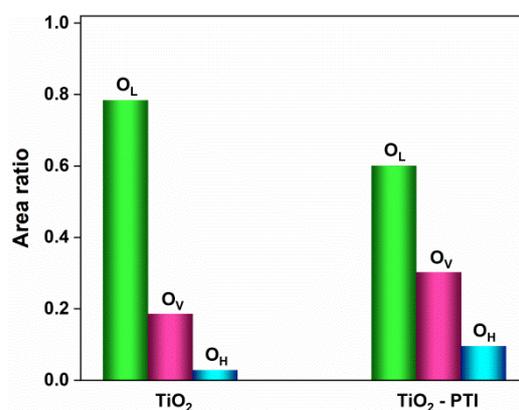


Рисунок 8.2.1.1-4 – Соотношение интегральных интенсивностей сигналов РФЭС O1s относящихся к кислородам кристаллической решетки (O_L), кислородным вакансиям (O_V) и поверхностным гидроксидам (O_H).

Удельная поверхность и распределение пор были измерены методом низкотемпературной адсорбции. Изотермы адсорбции чистого оксида и композита TiO_2 /ПТИ относятся к типу IV по классификации ИЮПАК. Удельная площадь поверхности исходного оксидного и смешанного образцов равна 143,9 и 144,0 м²/г соответственно, что означает, что гибридизация с ПТИ (55,0 м²/г) не повлияла на поверхность полученного материала.

8.2.2 Электрохимические свойства $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) была использована для изучения способности к переносу электронов в печатных электродах (ПЭ) модифицированных ПТИ, TiO_2 и $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ в присутствии 5 ммоль/л раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 0,1 моль/л растворе KCl в диапазоне частот 0,01 – 10 кГц. Графики Найквиста согласуются с моделью схемы Рэндлса, как показано на рисунке 8.2.2-1а. Полуокруг кривой отражает изменение сопротивления переносу электронов в двойном электрическом слое на поверхности электрода. Данные ЭИС были проанализированы с использованием параметров R_{ct} , R_s , Z_w и C_{dl} – сопротивление переноса заряда, сопротивление раствора электролита, импеданс Варбурга и емкость двойного электрического слоя, соответственно. График ЭИС для $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$ показал меньшее значение R_{ct} , равное 252 Ом, по сравнению с чистым ПЭ, равным 5524 Ом, ПТИ/ПЭ равным 4884 Ом и $\text{TiO}_2/\text{ПЭ}$ равным 2688 Ом. Более низкое значение R_{ct} для $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$ обусловлено более быстрым переносом электронов между электролитом и поверхностью электрода, что свидетельствует о более высокой проводимости $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$ по сравнению с немодифицированным ПЭ. Для дальнейшей оценки электрохимического поведения и характеристик поверхности необработанных и модифицированных электродов была проведена циклическая вольтамперометрия (ЦВА) в растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с концентрацией 5 ммоль/л. Результаты показаны на рисунке 8.2.2-1б. Более высокая чувствительность к току наблюдалась для $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$. Пиковый окислительно-восстановительный ток для $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$ был в 3,30 раза выше, чем для обычного ПЭ, в 1,83 раза выше, чем для ПТИ/ПЭ, и в 1,38 раза выше, чем для $\text{TiO}_2/\text{ПЭ}$, что указывает на лучший перенос электронов на поверхности модифицированного электрода из-за увеличения площади поверхности.

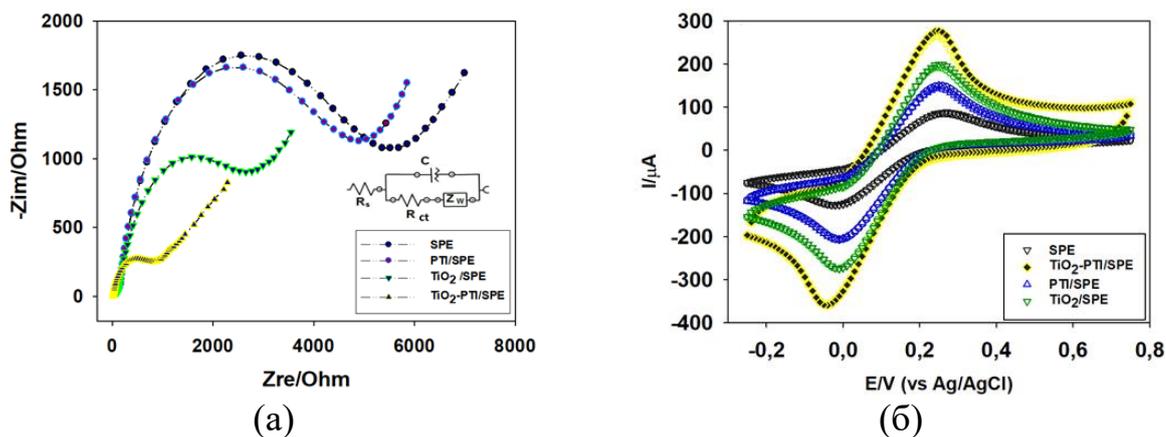


Рисунок 8.2.2-1 – (а) Графики в координатах Найквиста для сенсоров ПЭ, ПТИ/ПЭ, $TiO_2/ПЭ$ и $TiO_2/ПТИ/ПЭ$ в диапазоне частот 0,01 – 10 кГц; (б) Циклические вольтамперограммы тех же электродов со скоростью сканирования 0,1 В/с в 5 ммоль/л $K_3[Fe(CN)_6]$ с 0,1 моль/л раствора КСl

ЦВА использовали для исследования площади поверхности ПЭ, ПТИ/ПЭ, $TiO_2/ПЭ$ и $TiO_2/ПТИ/ПЭ$ с использованием 5,0 ммоль/л $K_3[Fe(CN)_6]$, содержащего 0,1 моль/л КСl при различных скоростях сканирования 20 – 100 мВ/с. Для обратимых процессов для расчета площади поверхности использовалось уравнение Рэндлса-Шевчика (8.2.2-1) [671]:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_0, \quad (8.2.2-1)$$

где I_p – анодный пиковый ток (А), n указывает количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции ($n = 1$ для $K_3[Fe(CN)_6]$), A – площадь поверхности электрода (cm^2), D – коэффициент диффузии ($D = 7,6 \times 10^{-6} cm^2/s$ для $K_3[Fe(CN)_6]$), C_0 – концентрация электроактивных частиц (моль/ cm^3), а v – скорость сканирования (В/с). Следовательно, можно сделать вывод, что $A = 1,35 \times 10^3 S$, где S – угол наклона линейной аппроксимации, полученный путем сопоставления пиковых значений тока с квадратными корнями из частоты сканирования. Было обнаружено, что площадь электроактивной поверхности $TiO_2/ПТИ$ составляет 0,0945 cm^2 , что в 1,4 раза больше, чем у $TiO_2/ПЭ$ (0,0675 cm^2), в 2,3 раза больше, чем у ПТИ/ПЭ (0,0405 cm^2), и в 3,5 раза больше, чем у чистого ПЭ (0,027 cm^2).

8.2.3 Разработка аналитического метода одновременного определения фипронила и фипронил-сульфона с помощью модифицированных $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$ печатных электродов

Влияние pH буферного раствора Бриттона-Робинсона на пиковый потенциал и пиковый ток FIP и FIP-S было изучено с помощью квадратно-волновой вольтамперометрии (Рис. 8.2.3-1а,б). Текущие пиковые значения для модифицированного $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$ выше, чем для немодифицированного ПЭ, для диапазона pH (5 – 10) для FIP и диапазона pH (6 – 10) для FIP-S. Это является результатом более высокой электрохимической поверхности $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$. Пик с наибольшим током наблюдался при pH 10 и pH 8 для FIP и FIP-S, соответственно. Эти значения соответствовали ранее опубликованной работе для FIP [672]. На вставках Рис. 8.2.3-1а,б показано влияние pH буферного раствора на положение пика для обоих анализируемых веществ. С увеличением pH пиковые потенциалы обоих анализируемых веществ линейно смещались к менее положительным значениям, подчиняясь следующим уравнениям: $E_p = 1,4622 - 0,0647 \text{ pH}$ ($R = 0,9972$) (уравнение 8.1.3-1) и $E_p = 1,5662 - 0,0611 \text{ pH}$ ($R = 0,9901$) (уравнение 8.1.3-2) для FIP и FIP-S соответственно. Для FIP и FIP-S был получен наклон, равный 64,7 мВ и 61,1 мВ на pH, что позволяет предположить, что количество электронов и протонов, участвующих в электрохимическом окислении FIP и FIP-S, равно в соответствии с уравнением Нернста, которое указано в уравнении (8.1.3-1) и (8.1.3-2). Пики окисления FIP и FIP-S были обнаружены при оптимальных условиях (pH 10 и pH 8) при напряжении 0,82 В и 0,94 В с использованием электрода, модифицированного $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}$, соответственно.

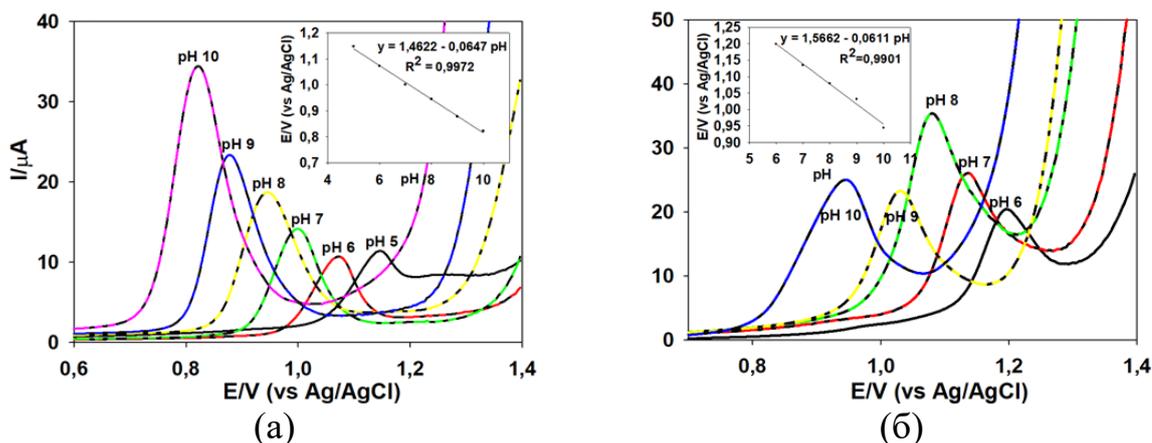


Рисунок 8.2.3-1 – (а) Влияние рН на пиковые токи окисления фипронила с концентрацией 50 мкмоль/л; (б) Фипронил-сульфона с концентрацией 50 мкмоль/л. Вставки: зависимость между пиковым потенциалом и рН

С помощью КВВ было исследовано влияние скорости сканирования потенциала на ток окисления FIP и FIP-S в $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$. Как видно на рисунке 8.2.3-2а,б видно, что I_p (мкА) линейно увеличивался по мере увеличения скорости сканирования v в диапазоне 20 – 120 мВ/с для обоих анализируемых веществ, что указывает на то, что электрохимический процесс на поверхности электрода контролируется диффузией. Уравнение линейной регрессии может быть выражено как I_p (мкА) = $-22,18 + 5,4619 v^{1/2}$ (мВ/с) ($R=0,9909$) и $I_p = I_p$ (мкА) = $-20,809 + 4,8775 v^{1/2}$ (мВ/с) ($R=0,9906$) для FIP и FIP-S, соответственно. Количество электронов, участвующих в электрохимическом окислении обоих анализируемых веществ, можно рассчитать по наклону графика зависимости E_p от $\log v$, используя формулу Лавирона [673]. Было установлено, что значение наклона составляет 0,0611 для FIP, 0,0993 для FIP-S, а расчетные значения (αn) составили 0,968 и 0,595 для FIP и FIP-S, соответственно. Таким образом, можно легко рассчитать количество электронов, участвующих в процессе электрохимического окисления, которое составило 1,93 (≈ 2) и 1,19 (≈ 1) для FIP и FIP-S соответственно. Это согласуется с предложенными механизмами электрохимического окисления [672].

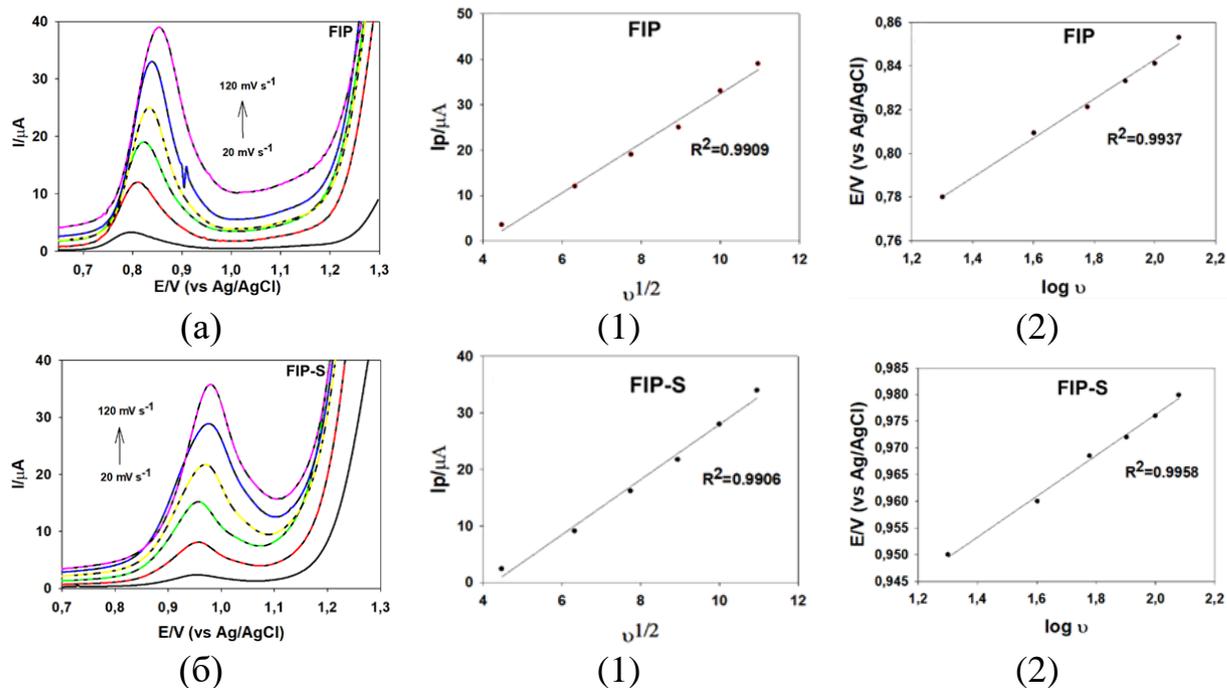


Рисунок 8.2.3-2 – (а) Влияние скорости сканирования на пиковый ток окисления 50 мкмоль/л фипронила на $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$ в буфере Бриттона-Робинсона ($\text{pH} = 10$); (б) Влияние скорости сканирования на пиковый ток окисления 50 мкмоль/л фипронил-сульфона на $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$ в буфере Бриттона-Робинсона ($\text{pH} = 10$). Рисунок 1: зависимость между пиковыми токами и квадратным корнем из скорости сканирования.

Рисунок 2: зависимость между пиковым потенциалом и логарифмом частоты сканирования.

Калибровка предложенного электрохимического сенсора была проведена в оптимальных экспериментальных условиях. Как показано на рисунке 8.2.3-3, пиковый ток, соответствующий окислению обоих анализируемых веществ, линейно возрастал с увеличением концентраций в диапазоне 0,01 – 50 мкмоль/л. Калибровочные кривые в виде зависимости пикового тока окисления (I_p) от концентрации FIP и FIP-S показывают две линейные области (Рис. 8.2.3-3б,в). Первая из них была от 0,01 до 10 мкмоль/л с уравнением I_p (мкА) = 1,3515 + 1,9585 [FIP] (мкмоль/л) ($R = 0,9982$), а другая – от 10 до 50 мкмоль/л с уравнением I_p (мкА) = 17,622 + 0,3036 [FIP] (мкмоль/л). Аналогично для FIP-S, два линейных диапазона составляли от 0,01 до 10 мкмоль/л с уравнением I_p (мкА) = 0,9676 + 1,4257 [FIP-S] (мкмоль/л) ($R^2 = 0,9903$), а второй – от 10 до 50 мкмоль/л с уравнением I_p (мкА) = 12,7 + 0,33

[FIP-S] (мкмоль/л) ($R^2 = 0,9973$). Наклон калибровочного графика отражает чувствительность метода. Наклоны первых линейных диапазонов намного круче, чем у вторых диапазонов для обоих анализируемых веществ. Чувствительность предлагаемого сенсора к окислению FIP и FIP-S составила 1,9585 и 1,4257 мкА/мкмоль/л для первого и второго линейного диапазона соответственно. Пониженная чувствительность во втором линейном диапазоне (0,3036 мкА/мкмоль/л для FIP и 0,33 мкА/мкмоль/л для FIP-S) может быть результатом кинетических ограничений на поверхности электрода [674]. Пределы обнаружения (НПО) как для FIP, так и для FIP-S были установлены на основе калибровочных кривых и могут быть выражены как $\text{НПО} = 3,3 \times (\sigma/S)$, где σ представляет собой стандартное отклонение отклика, а S – наклон. Пределы обнаружения в первых линейных областях были оценены как 8,42 нмоль/л и 3,68 мкг/кг для FIP и 9,72 нмоль/л и 4,04 мкг/кг для FIP-S. Максимальный уровень остаточного содержания обоих анализируемых веществ в яйцах был установлен на уровне 5 мкг/кг в постановлениях комиссии (ЕС) № 1127/2014 и 395/2005. Следовательно, достигнутые пределы обнаружения с помощью предложенной нами методики пригодны для анализа реальных образцов. Согласно литературным данным, не было сообщений о работах по электрохимическому обнаружению токсичного метаболита FIP-S и одновременному обнаружению FIP и FIP-S с использованием электрохимических методов. В таблице 8.2.3-1 приведены некоторые из описанных в литературе электродов и методов, используемых для обнаружения FIP. По сравнению с другими опубликованными работами по обнаружению FIP, значения НПО варьировались от 0,34 нмоль/л до 4,7 мкмоль/л, что показывает, что наша методика обладает хорошими аналитическими характеристиками.

Чтобы проверить воспроизводимость предложенной аналитической системы, было проведено измерение 50 мкМ раствора FIP и FIP-S с использованием десяти модифицированных электродов, приготовленных по одной и той же методике. Результаты показали высокую воспроизводимость

предложенного метода при значении стандартного отклонения, равном 4,09 %. Для проверки стабильности предложенного электрода несколько отдельных электродов хранили при комнатной температуре и проверяли один раз в 3 дня. Через месяц реакция электродов оставалась практически стабильной, что указывает на стабильность предлагаемого сенсора для электрохимического обнаружения FIP и FIP-S. Наконец, селективность сенсора была исследована путем добавления нескольких мешающих неорганических соединений, таких как Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ и Mg^{2+} в 10-кратной концентрации по сравнению с FIP и FIP-S. Было обнаружено, что произошли незначительные изменения тока, подтверждающие селективность сенсора по отношению к выбранным анализируемым веществам.

Практическое применение разработанного сенсора была оценена путем определения FIP и его метаболита FIP-S в яйцах и образцах водопроводной воды. Матричный эффект и точность метода были изучены в ходе исследований. В каждый образец добавляли различную концентрацию FIP и FIP-S в пределах линейного диапазона. Как показано в таблице 8.2.3-2, показатели извлечения FIP и FIP-S варьируются от 90 % до 106,6 %, а стандартное отклонение составляет менее 4,59 %. Наконец, для подтверждения надежности и точности предложенного метода была использована жидкостная хроматография с масс-спектрометрией (LC-MS/MS) для определения FIP и FIP-S в этих реальных образцах с использованием Xevo TQ-S Triple Quadrupole (Waters) в соответствии с опубликованной методикой [675]. При сравнении результатов было установлено, что все результаты находятся в пределах допустимой погрешности. В заключение, разработанный метод может быть эффективно использован для обнаружения FIP и FIP-S в реальных образцах с приемлемой точностью, чувствительностью и селективностью.

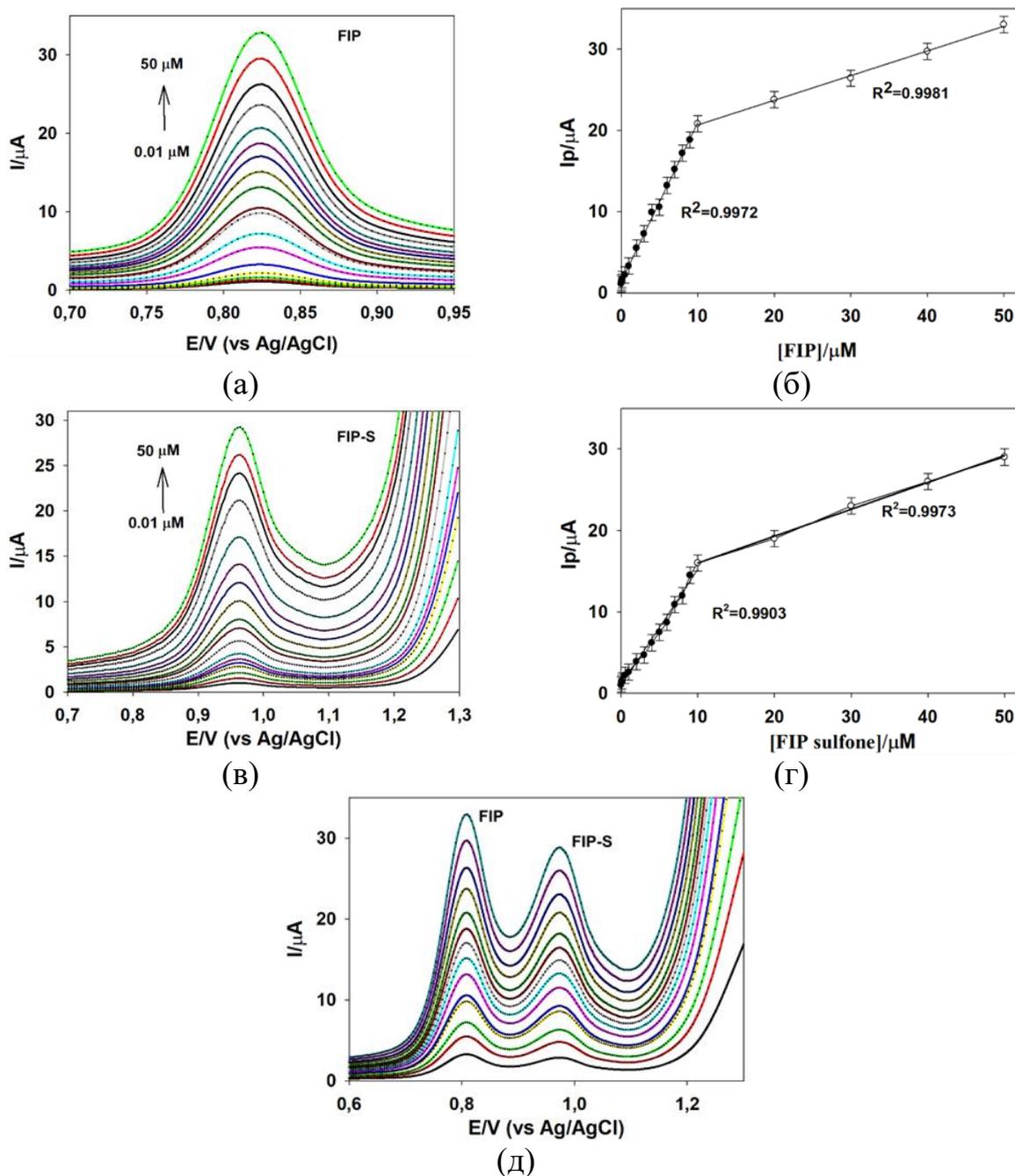


Рисунок 8.2.3-3 – (а) Квадратно-волновые вольтамперограммы $\text{TiO}_2/\text{ПТИ}/\text{ПЭ}$ в 0,1 моль/л буфере Бриттона-Робинсона (рН 10,0), содержащем фипронил в различных концентрациях; (б) Фипронил-сульфон; (в) Фипронил и фипронил-сульфон в различных концентрациях; (г) Калибровочные графики зависимости пикового тока окисления (I_p) фипронила и (д) концентрации фипронил-сульфона в диапазоне 0,01-50 мкмоль/л

Таблица 8.2.3-1 – Сравнение TiO₂/ПТИ с электродами для определения фипронила, о которых сообщалось ранее

Электрод	Линейный диапазон	Предел обнаружения	Метод	Применение	Ссылка
СУЭ MWCNT/GCE	25 – 300 мкмоль/л 25 – 125 мкмоль/л	4,7 мкмоль/л 2,5 мкмоль/л	Амп.	-	[676]
SiO ₂ @AuNP	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁴ моль/л	10 ⁻⁷ моль/л	Раман	Куриные яйца	[677]
TiO ₂ /УПЭ	10 ⁻⁶ – 10 ⁻¹ мкмоль/л	34 × 10 ⁻⁵ мкмоль/л	ЦВА	Коммерческая рецептура	[678]
FeO.TiO ₂ /УПЭ	1 × 10 ⁻³ - 1 × 10 ⁻² мкмоль/л	0,0012 мкмоль/л	ЦВА	-	[679]
ZnO@g- C ₃ N ₄ /СУЭ	5 – 1000 нмоль/л	1,5 нмоль/л	ЭХЛ	Куриные яйца	[680]
TiO ₂ /ПТИ/ПЭ	0,01 – 50 мкмоль/л	3,68 мкг/кг 8,42 нмоль/л	КВВА	Куриные яйца, вода	Эта работа

Таблица 8.2.3-2 – Определение фипронила и фипронил-сульфона в образцах с добавками (n=4)

Образец	Добавлено мкмоль/л	Обнаружено, мкмоль/л		Степень определения, %		СКО, %		ЖХ-МС/МС, мкмоль/л	
		FIP	FIP-S	FIP	FIP-S	FIP	FIP-S	FIP	FIP-S
яйцо	0	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
	0.10	0.091	0.093	91	93	1.27	1.52	0.095	0.094
	0.25	0.218	0.231	87.2	92.4	0.96	3.12	0.234	0.241
	0.50	0.455	0.475	91	95	3.98	4.23	0.431	0.465
	1	0.908	0.954	90.8	95.4	2.67	2.85	0.914	0.971
вода	0	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
	0.10	0.094	0.090	94	90	2.58	1.62	0.091	0.095
	0.25	0.229	0.201	91.6	92	1.89	3.75	0.210	0.234
	0.50	0.467	0.328	93.4	97.6	4.59	2.87	0.475	0.446
	1	1.061	0.991	106.6	99.1	3.91	1.02	1.013	0.998

н/о = не определено

8.3 Микрозвездчатый оксид цинка для электрохимического определения витамина B2

Витамин B2 (или рибофлавин) относится к группе водорастворимых витаминов, играющих важную роль в поддержании здоровья человека.

Рибофлавин является важным компонентом ферментов, благодаря которым происходят основные процессы биосинтеза и тканевого дыхания. Он является основным компонентом кофакторов флавиноадениндинуклеотида (FAD) и флавиномононуклеотида (FMN) и необходим для различных ферментативных реакций, связанных с флавопротеинами, включая активацию других витаминов. Он не синтезируется и не накапливается в организме человека. Он поступает в организм с пищей, такой как сыр, молоко, мясо, яйца, вино, чай, а также в виде пищевых добавок. Дефицит витамина B2 приводит к повреждению кожи и слизистых оболочек, развитию анемии, ухудшению зрения, головным болям и нарушениям сна [681,682].

Материалы с иерархической структурой являются одними из перспективных видов материалов для использования в электрохимическом анализе. Материалы со строгой иерархией представлены различными типами структур: одномерными (1D) [683–685], двумерными (2D) [686,687] и трехмерными (3D) [688,689]. Наиболее перспективными формами для электрохимического анализа являются двумерные структуры (нанопроволоки, наностержни, нанотрубки) и более сложные трехмерные структуры. Эти материалы обладают выгодными свойствами для электрохимических сенсоров, например, высоким отношением площади электроактивной поверхности к объему, что ускоряет перенос электронов и способствует адсорбции молекул. Химический состав, состояние поверхности, качество кристаллической структуры и архитектура материала являются важными параметрами наноматериалов, которые влияют на механизмы переноса электронов [690–692].

Последние достижения в области синтеза наноструктурированных и иерархически структурированных материалов придали новый импульс созданию новых электрохимических сенсоров, расширив список доступных материалов для электроаналитики [693–697]. Мы предположили, что иерархически структурированный оксид цинка может быть адаптирован для создания нового электрохимически активного материала. Чтобы проверить

эту гипотезу, мы гидротермально обработали пероксокомплекс цинка и получили новые иерархические структуры, которые были протестированы на чувствительность к рибофлавинолу (витамину В2).

8.3.1 Гидротермальный метод синтеза микроструктурированного оксида цинка

2 г $Zn(NO_3)_2$ растворяли в 15 мл дистиллированной воде при комнатной температуре. Полученный прозрачный раствор осаждали 10 %-ным водным раствором аммиака, добавляя его по каплям до достижения $pH = 7$. Полученную смесь центрифугировали 4 раза при 3000 об/мин в течение 1 минуты. Затем осадок растворяли в 10 мл 30 %-ной H_2O_2 и довели объем до 80 мл, используя дистиллированную воду по 20 мл на порцию. Полученный прозрачный белый опалесцирующий раствор с довольно крупными частицами распределяли по автоклавам объемом 40 мл. Затем автоклавы помещали в печь при температуре 180 °С на 24 часа. Затем полученные образцы были однократно промыты в 300 мл дистиллированной воды и высушены при температуре 100 °С в духовом шкафу (Рис. 8.3.1-1).

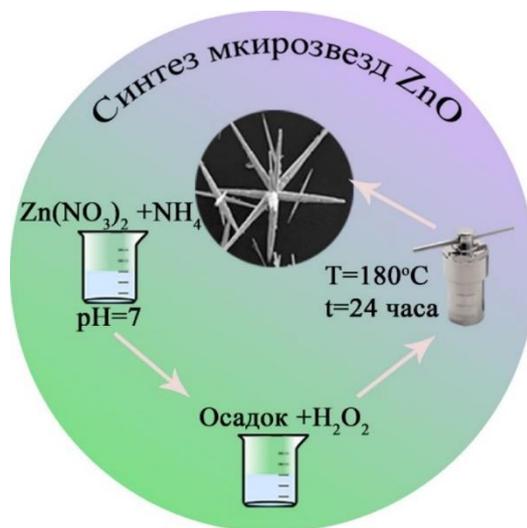


Рисунок 8.3.1-1 – Схема синтеза микрозвезд ZnO

8.3.2 Физико-химические свойства

Морфология образца показана на СЭМ-микрофотографиях (Рис. 8.3.2-1а). Оксид цинка имеет форму “звезды”, состоящей из множества шестиугольных микроигл, растущих радиально от центра. Средняя длина каждого острия

составляет около 5 мкм. Средняя длина “звезды” составляет 10 мкм. По сравнению с другими формами, звезда обладает высокими рассеивающими свойствами и высоким отношением поверхности к объему [698]. Анализ ЭДС (Рис. 8.3.2-1а) показывает, что образец состоит из чистого оксида цинка, что также подтверждается элементным отображением, никаких характерных пиков примесей обнаружено не было [699].

Структурные исследования синтезированных микрозвезд оксида цинка были проведены с использованием рентгенфазового анализа (Рис. 8.3.2-1б). Для образца ZnO дифракционные отражения были отнесены к гексагональной структуре ZnO кварцитового типа. Номер карты: 00-036-1451. Полученный образец имеет кристаллическую структуру с дифракционными максимумами $31,77^\circ$, $34,42^\circ$, $36,25^\circ$, $47,54^\circ$, $56,6^\circ$, $62,86^\circ$, $66,38^\circ$, $67,96^\circ$, $69,1^\circ$, $72,56^\circ$, $76,95^\circ$, $81,37^\circ$ и $89,6^\circ$, которые соответствуют плоскостям (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104), (203) с предпочтительной ориентацией плоскости (101). Полученные рентгенограммы оксида цинка имеют высокую интенсивность, что указывает на высокую степень кристалличности. Размер кристаллитов был рассчитан по методу Холдера-Вагнера. Средний размер составил $507(12)$ Å. Характерные примесные пики не были обнаружены. Полученные микрозвезды представляют собой чистую кристаллическую фазу оксида цинка [700].

На рисунке 8.3.2-1 в показан ИК–спектр оксида цинка в диапазоне $1500 - 400$ см^{-1} . Пики в диапазоне $1300 - 1500$ см^{-1} обусловлены присутствием гидроксильной группы -ОН. Широкая полоса в диапазоне от 850 до 1050 см^{-1} обусловлена симметричными и асимметричными колебаниями при растяжении связей СО и С=О. Полосы поглощения с пиками при 400 и 565 см^{-1} соответствуют растяжению связи Zn-О. Эти пики могут находиться в диапазоне $430 - 610$ см^{-1} [701,702].

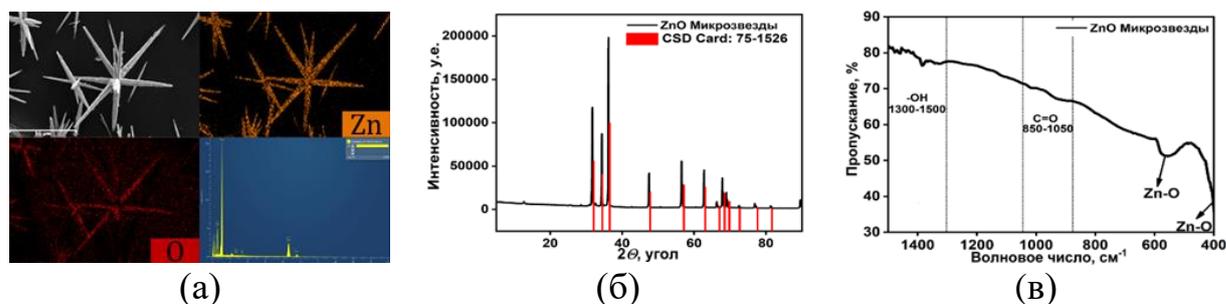


Рисунок 8.3.2-1 – (а) СЭМ-микрофотографии и ЭДС-элементное картографирование микрозвезд ZnO; (б) Рентгенофазовая дифрактометрия образцов микрозвезд ZnO; (в) ИК-спектры микрозвезд ZnO

Сравнивая рентгенограммы синтезированного образца ZnO с данными из базы данных ICSD 00-0075-1526, мы заметили несколько несоответствий. Дифракционные максимумы образца, полученного гидротермальным методом, смещены влево, что свидетельствует об увеличении размеров кристаллической решетки ZnO [703]. Вычисленные параметры решетки a , b и c исследованных микрозвезд ZnO оказались равными 3,25 Å и $c = 5,21$ Å соответственно, в сравнении с параметрами базы данных, равными $a = b = 3,22$ Å и $c = 5,20$ Å (ICSD 00-0075-1526). Таким образом, объем ячейки кристаллической решетки (ICSD 00-0075-1526) изменился с 46,6 Å³ в обычном ZnO до 47,6 Å³ в микрозвездах (Рис. 8.3.2-2а) [704]. Изучение УФ-спектра поглощения оксида цинка в диапазоне 200 – 800 нм выявило широкий пик, наблюдаемый в диапазоне от 340 до 370 нм (Рис. 8.3.2-2б) [705]. Ширина запрещенной зоны ZnO была рассчитана с использованием графика Тауца путем экстраполяции кривой [706,707]. Обнаруженная ширина запрещенной зоны, равная 3,09 эВ, была значительно ниже ранее заявленного значения в 3,40 эВ [708–710]. Такое значительное уменьшение ширины запрещенной зоны ранее наблюдалось при изменении температуры [710] и времени [707] гидротермального синтеза ZnO [711]. Методы синтеза и тип прекурсора цинка сильно влияют на физические и химические свойства наноструктурированных материалов, внося различные дефекты в структуру кристаллической решетки. Для более глубокого понимания структуры материала были записаны спектры

фотолюминесценции при длине волны возбуждения 260 нм (Рис. 8.3.2-2в). Мы наблюдали полосу с максимумом при 667 нм, которую обычно относят к вакансии кислорода (V_O). Дополнительная полоса с максимумом при 777 нм может быть отнесена к вакансии цинка (V_{Zn}) [712]. ЭПР-спектроскопия является предпочтительным методом экспериментального наблюдения и определения характеристик парамагнитных точечных дефектов в полупроводниках для определения их структуры и свойств основного состояния электронов. В чистом оксиде цинка были зарегистрированы сигналы, центрированные при значениях гиромагнитного отношения 1,96, 2,00 и 2,03 и с шириной линии от пика к пику, варьирующейся от 0,4 мТл до 1 мТл. Сигнал при $g = 2,00$, близкий к сигналу свободного электрона, часто приписывается неспаренному электрону на месте кислородной вакансии. Сигнал сильного поля с $g = 1,96$ относится либо к мелким донорным центрам, таким как ионизированные атомы примеси в кристаллических решетках ZnO, либо к неспаренному электрону на месте кислородной вакансии, в некоторых случаях неспаренные электроны располагаются на кислородных вакансиях. Хотя существуют серьезные разногласия относительно назначения кислородных вакансий, было довольно точно установлено, что резкая линия при $g = 1,96$, как сообщается во многих работах, обусловлена не кислородными вакансиями, как это обычно наблюдается для ZnO [713–716]. Этот сигнал связан с неглубокими донорными центрами, и его интенсивность тесно коррелирует с электропроводностью [717]. Учитывая данные ФЛ-спектроскопии с максимумом 777 нм, относящимся к вакансии цинка, можно предположить, что интенсивный сигнал высокого поля при $g = 1,96$ относится к вакансиям цинка (Рис. 8.3.2-2г). Преобладание вакансий цинка над вакансиями кислорода логично предположить, исходя из соотношения Zn : O в исходном пероксокомплексе. Рост кристаллов из стабильных пероксообразных частиц неизбежно предотвратил бы размещение ионов цинка в соответствующих узлах решетки ZnO.

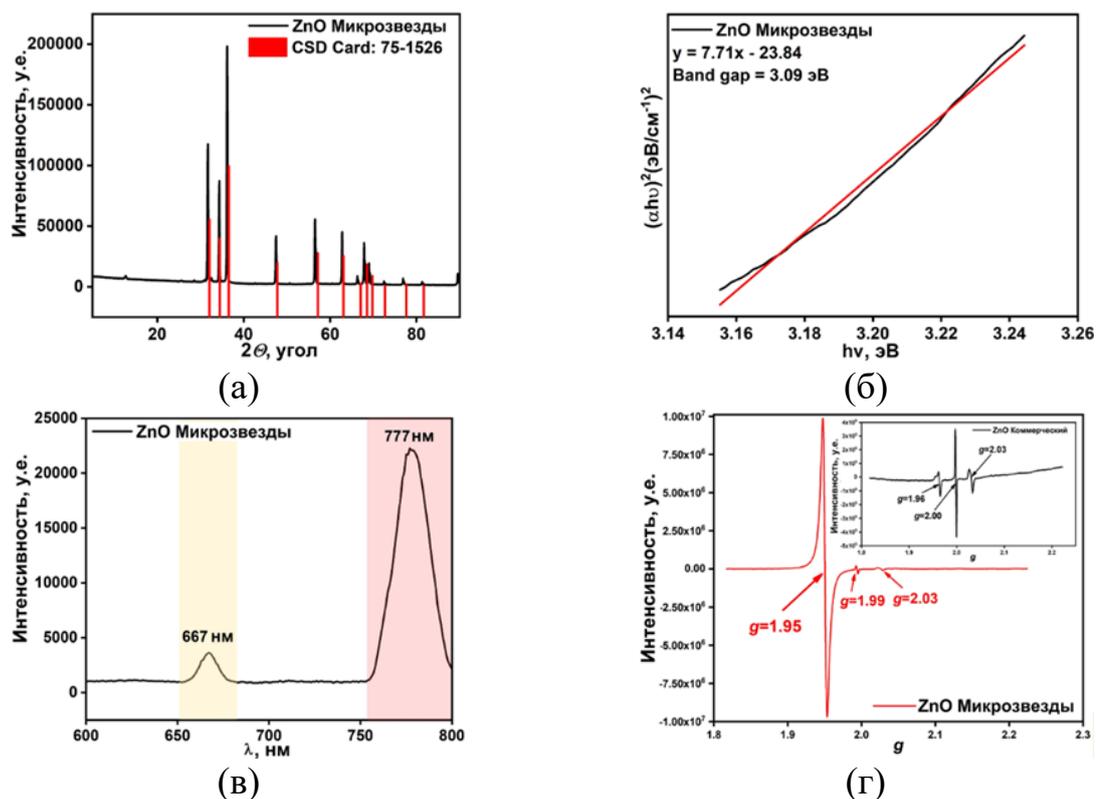


Рисунок 8.3.2-2 – (а) Рентгенфазовая дифрактометрия образца микрозвезд ZnO; (б) УФ-спектры микрозвезд ZnO; (в) Спектры фотолюминесценции (ФЛ) микрозвезд ZnO; (г) ЭПР-спектры микрозвезд ZnO и коммерчески доступного ZnO (вставка)

8.3.3 Электрохимические свойства микрозвезд ZnO

С помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС) исследовали электрохимические свойства различного количества 2,5, 5, 10 и 20 вес.% ZnO-катализатора микрозвезд в УПЭ в растворе 5 ммоль/л $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и 0,1 моль/л раствора KCl. ЭИС использовали для измерения сопротивления переноса электронов подготовленных электродов. График Найквиста для модифицированных ZnO/УПЭ и немодифицированных УПЭ представлен на рисунке 8.3.3-1а. На графике Найквиста изображены как полукруглая, так и прямолинейная части, соответствующие эквивалентной электрической схеме Рэндлса. Полукруглая часть указывает на процесс переноса заряда электрона. Значения сопротивлений переноса заряда с содержанием ZnO 2,5, 5, 10 и 20 вес.% в УПЭ составили 5922, 5507, 1235, 6157, 9369 и 7913 Ом, соответственно (Рис. 8.3.3-

1а). Судя по графику ЦВА, модифицированный ZnO электрод имеет более низкие значения окислительно-восстановительного тока (I_p) по сравнению с немодифицированным УПЭ (Рис. 8.3.3-1б,в). В целом, модификация УПЭ с 5 %-ным содержанием микрозвезд ZnO значительно снизила сопротивление переноса заряда (УПЭ = 5922 Ом и 5 %-ный ZnO/УПЭ = 1235 Ом) и уменьшила значением окислительно-восстановительного тока (УПЭ = 33,82 мкА и 5 % ZnO/УПЭ = 30,416 мкА).

Дальнейшие электрохимические исследования были проведены с использованием УПЭ, модифицированного микрозвездами 5 вес.%. Электрокинетические свойства оптимального 5 вес.% ZnO/УПЭ были оценены с помощью ЦВА-исследования при различных скоростях сканирования. Значения пиков окислительно-восстановительных токов увеличивался с увеличением скорости сканирования так, что ток пика окисления смещался в сторону более положительного напряжения, а ток восстановительного пика смещался в сторону отрицательного напряжения. Зависимость тока от квадратного корня скоростей сканирования от 10 до 200 мВ/с (Рис. 8.3.3-1г) является линейной, что указывает на диффузионно-контролируемый процесс окисления рибофлавина при 5 вес.% ZnO/УПЭ. Значение коэффициента корреляции составил 0,998 для процесса окисления (Рис. 8.3.3-1д). Установлена линейная зависимость между логарифмами токов окисления и логарифмами скоростей сканирования: $\text{Log}(I_{pa}, \text{мкА}) = 0,47 \text{ Log}(\text{Скорость сканирования, мВ/с}) + 1,61$ ($R^2 = 0,998$). Значение наклона линейной аппроксимации, равное 0,47, что близко к теоретическому значению 0,5 для процесса, контролируемого исключительно диффузией (Рис. 8.3.3-1е).

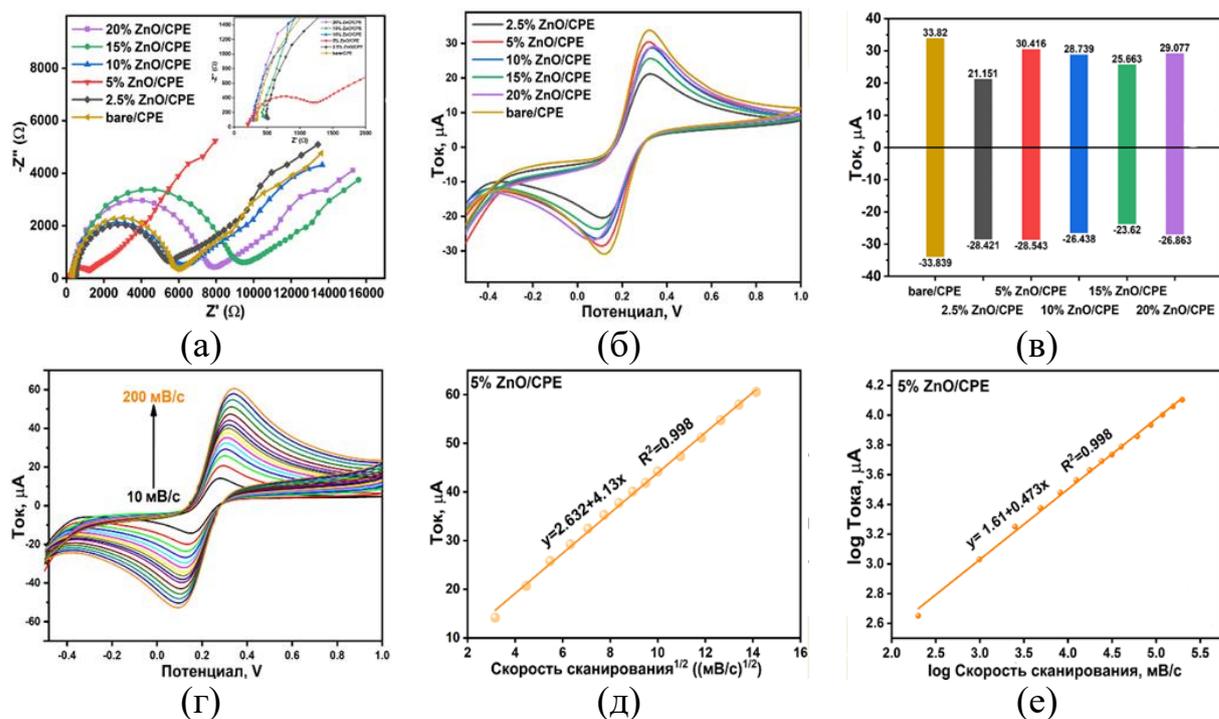


Рисунок 8.3.3-1 – (а) ЭИС-спектры для различного содержания ZnO (0, 2,5, 5, 10, 15 и 20 вес.%) в УПЭ; (б) ЦВА кривые в растворе окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ для УПЭ и модифицированного 2,5, 5, 10, 15 и 20 вес.% микрозвездами ZnO УПЭ при скорости сканирования 10 мВ/с; (в) Значения сил тока для чистого и модифицированного УПЭ; (г) Электрохимическая кинетика: при скоростях сканирования 10 - 200 мВ/с для 5 вес.% ZnO/УПЭ в 5 ммоль/л растворе окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; (д) Зависимость значения окислительно-восстановительных токов от квадратного корня скоростей сканирования; (е) Зависимость логарифмов токов окисления от логарифмов скоростей сканирования

8.3.4 Разработка аналитического метода определения витамина В2

Известно, что механизмы многих органических реакций зависят от рН среды. В нашем случае кислотность электролита также повлияла на электроокисление витамина В2. Влияние рН на электрохимическое окисление рибофлавина (10^{-4} моль/л) с использованием 5 вес.% ZnO/УПЭ в буферном растворе Бриттона-Робинсона (BRBS) было протестировано при значениях рН от 2 до 6 (Рис. 8.3.4-1а,б). Потенциал окисления витамина В2 на поверхности 5 вес.% ZnO/УПЭ смещался к отрицательным значениям при увеличении рН раствора. Пики токов окисления значительно снижались по сравнению с рН 2. На основании этих результатов для дальнейших испытаний был выбран рН 2.

При изменении pH от 2 до 6 происходит смещение пиков потенциала в сторону более отрицательных значений в соответствии с уравнением $E_p = 23 - 0,061\text{pH}$. Наклон, равный 60,9 мВ на единицу pH, близок к идеальному значению 59 мВ, что указывает на то, что соотношение протонов и электронов, участвующих в электрохимической реакции, близко к 1:1. Соотношение протонов и электронов соответствует реакции окисления витамина В2, при которой два электрона и два протона образуются в результате окисления витамина В2 (Рис. 8.3.4-2) [718–720].

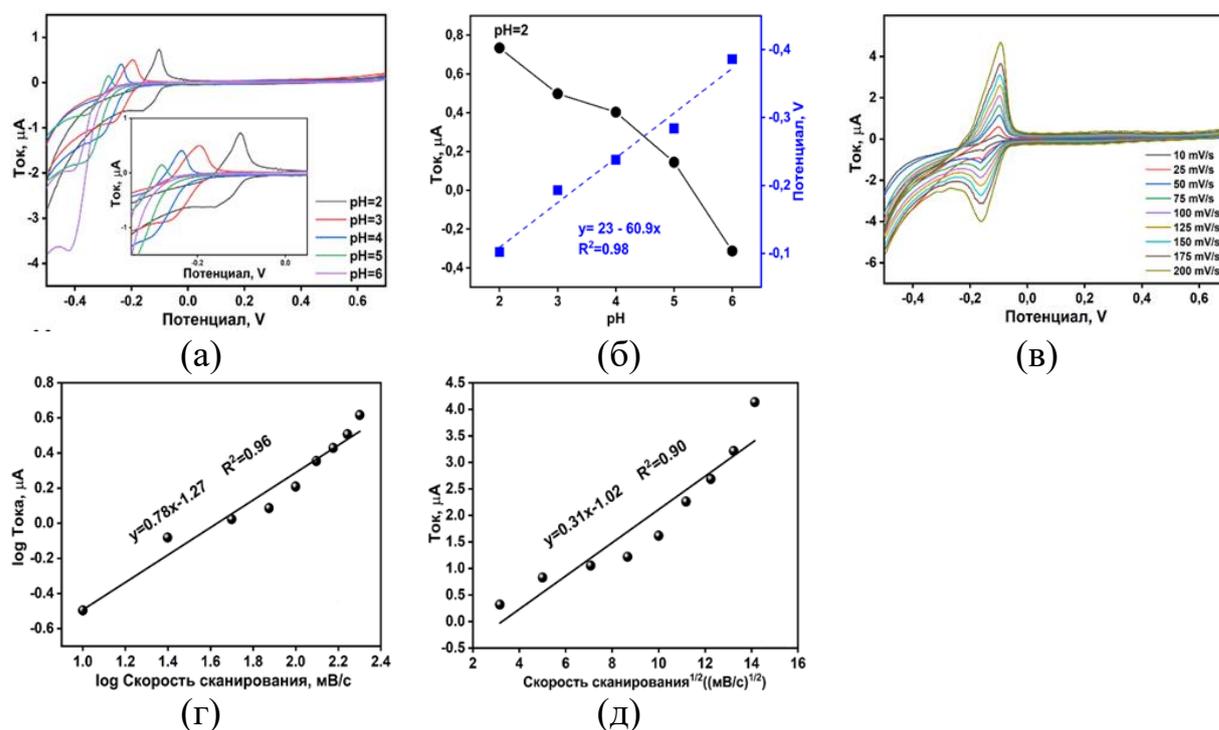


Рисунок 8.3.4-1 – (а) Кривые ЦВА окисления витамина В2 (10^{-4} моль/л) в диапазоне pH от 2 до 6 при скорости сканирования 25 мВ/с в BRBS; (б) График корреляции между pH и пиками токов (I_{pa}) для рибофлавина; (в) Кривые ЦВА микрозвезд 5 вес.% ZnO/УПЭ при различных скоростях сканирования от 10 до 200 мВ/с в растворе рибофлавина (10^{-4} моль/л) в BRBS при pH 2; (г) Log (скорости сканирования) от Log (I_{pa}); (д) Соответствующие линейные графики зависимости квадратного корня частоты сканирования от I_{pa}

На рисунке 8.3.4-1в представлены кривые ЦВА электрокаталитической кинетики окисления рибофлавина при pH 2 на поверхности 5вес.% ZnO/УПЭ при различных скоростях сканирования. При увеличении скорости сканирования с 10 до 200 мВ/с пики анодного тока также увеличиваются.

Такое поведение может быть связано с необратимым окислением рибофлавина. Линейные графики на рисунке 8.3.4-1г,д, а также величина наклона, равная 0,78, на рисунке 8.3.4-1д, указывает на то, что электроокисление рибофлавина на поверхности 5 вес.% ZnO/УПЭ контролируется процессами диффузии и адсорбции.

Определение рибофлавина проводили методами дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВ) 5 вес.% ZnO/УПЭ в BRBS при pH 2 (Рис. 8.3.4-3а). Метод ДИВ был выбран для электрохимического определения рибофлавина, несмотря на меньший ток окисления в методе ДИВ: два пика тока окисления, наблюдаемые в методе КВВ, несколько затрудняли точное количественное определение рибофлавина (10^{-4} моль/л). Кривые ДИВ для различных концентраций рибофлавина показаны на рисунке 8.3.4-3б. Наблюдается постепенное увеличение токов окисления ДИВ по мере увеличения концентрации рибофлавина с 1×10^{-7} до 1×10^{-5} моль/л. Калибровочные графики зависимостей между высокими концентрациями рибофлавина и значениями токов окисления представлен линейной регрессией $I_{pa}(\text{мкА}) = 28414,63 \text{ С} [\text{мкмоль/л}] - 0,0195$ ($R^2 = 0,98$) и между низкими концентрациями $I_{pa}(\text{мкА}) = 92302,40 \text{ С} [\text{мкмоль/л}] - 0,0331$ ($R^2 = 0,99$) представлены на рисунке 8.3.4-3г.

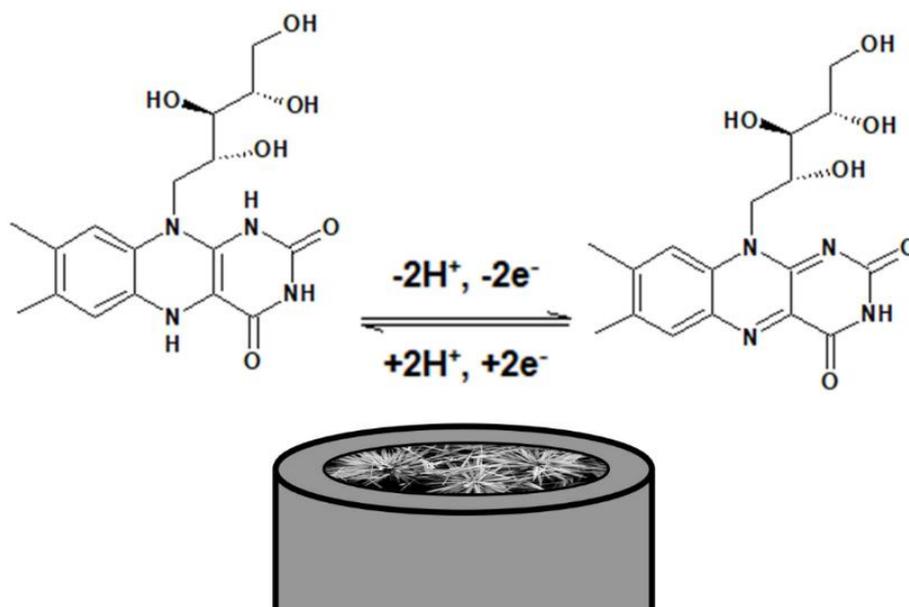


Рисунок 8.3.4-2 – Схема механизма электроокисления витамина В2

Предел обнаружения (НПО) и чувствительность 5 вес.% ZnO/УПЭ к обнаружению рибофлавина были рассчитаны следующим образом: НПО = $3\sigma/b$ и чувствительность = $b/\text{Площадь поверхности}$, соответственно, где σ – стандартное отклонение отклика, а b – значение наклона калибровочного графика. Полученные параметры разработанного метода приведены в таблице 8.3.4-1. Сравнение с ранее опубликованными методами позволяет предположить, что представленный нами метод имеет высокое значение НПО. Тем не менее, расширенный диапазон концентраций определения В2 делает наш сенсор перспективным для рутинного анализа различных аналитов.

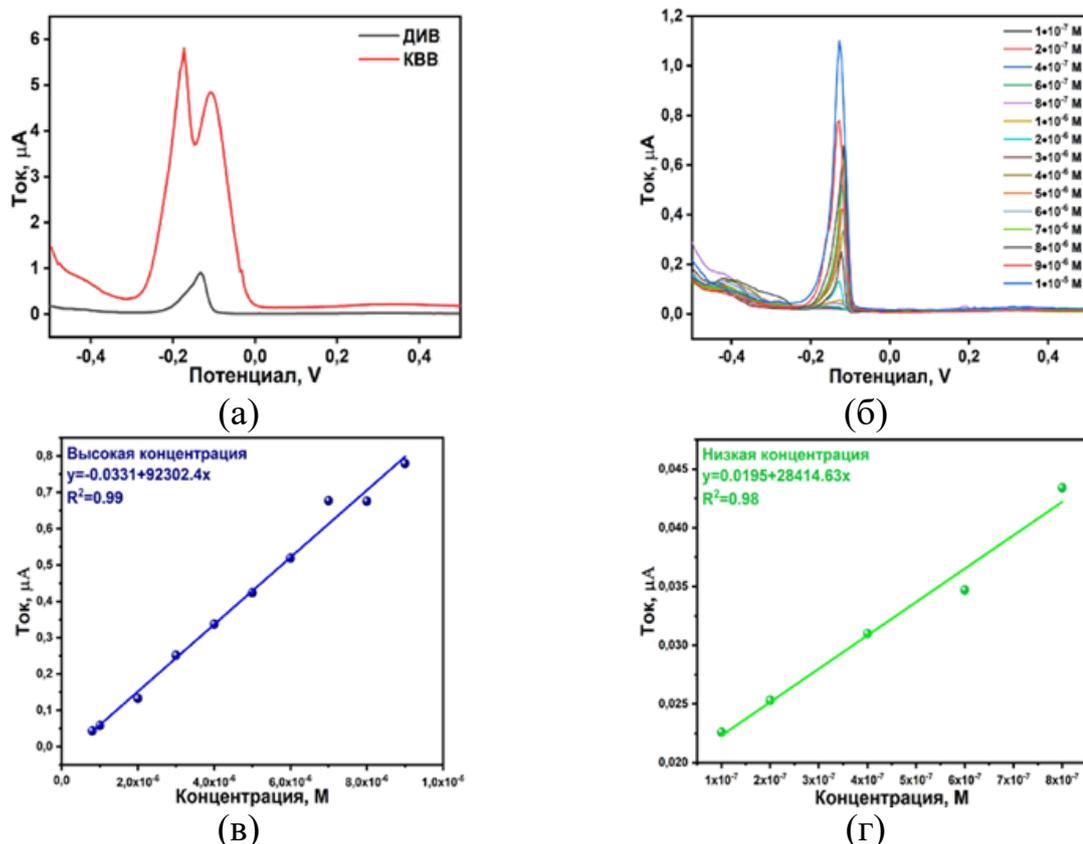


Рисунок 8.3.4-3 – (а) Дифференциально-импульсная и квадратно-волновая вольтамперограммы определения рибофлавина (10^{-4} моль/л) в BRBS при pH 2; (б) Сравнение интенсивностей пиков анодных токов, полученных методами ДИВ и КВВ; Кривые ДИВ для (в) высоких и (г) низких концентраций рибофлавина в BRBS при pH 2

Таблица 8.3.4-1 – Последние разработки в области сенсоров для определения рибофлавина

Материал	Техника	Линейный диапазон, мкмоль/л	НПО, мкмоль/л	Образец	Ссылка
поли (глутаминовая кислота)/ZnO/УПЭ	КВВ	0,005 – 10	0,0007	Безалкогольные напитки и молоко	[721]
TiO ₂ /УПЭ	ДИВ	2,4 – 240	1,6	Капсула В-комплекса	[722]
НМНР/УПЭ	ДИВ	0,04 – 1,5	0,011	Фармацевтическая рецептура	[723]
Co ²⁺ /УПЭ	ЦВА	1,7 – 34	0,71	Капсула В-комплекса	[724]
MnO ₂ /УПЭ	ДИВ	0,02 – 9	0,015	Коммерческая фармацевтическая композиция	[725]
MnTPP/УПЭ	ДИВ	0,01– 10	0,008	-	[726]
Gd ₂ O ₃ /GCP	ДИВ	0,1 – 100 100 – 400 400 – 550	0,01	Таблетка и сухое молоко	[727]
ZnO-MnO/GCE	ДИВ	0,05 – 1102	0,013	Сыворотка крови, моча и шпинат	[728]

Материал	Техника	Линейный диапазон, мкмоль/л	НПО, мкмоль/л	Образец	Ссылка
CeO ₂ /GCE	ДИВ	0,005 – 1.5	0,0018	-	[729]
Cr/SnO ₂ /GCE	ДИВ	0,2 – 100	0,107	Таблетка и сухое молоко	[730]
микростары ZnO/УПЭ	ДИВ	0,1 – 0,8 1 – 10	0,057 0,248	Капсула В-комплекса	Эта работа

Предел обнаружения и чувствительность калибровочного графика низких концентраций равны 57 нмоль/л и 0,9049 мкА мкм⁻¹ см⁻², соответственно. Калибровочный график высоких концентраций имеет НПО 248 нмоль/л и чувствительность 2,9455 мкА на 1 см². Чувствительность представленного электрохимического сенсора 5 вес.% ZnO/УПЭ соответствует ранее описанному электрохимическому сенсору для определения витамина В₂, как показано в таблице 8.3.4-1.

8.3.5 Анализ реальных образцов, стабильность и влияние мешающих веществ

Практическое применение 5 вес.% ZnO/УПЭ проверили путем измерения концентрации Рибофлавина в образцах фармацевтического комплекса витамина В и пива. Используя предложенный метод ДИВ, была определена концентрация Рибофлавина в двух разных образцах, результаты представлены в таблице 8.3.5-1. Полученные данные показывают, что содержание Рибофлавина в исследованных таблетках и пиве находится в пределах указанного (предписанного) количества, что свидетельствует о хорошей применимости предложенного метода вольтамперометрии.

Таблица 8.3.5-1 – Результаты определения содержания витамина В₂ и исследования его в реальных образцах в режиме времени

Образец	Добавлено (мкмоль/л)	Найдено (мкмоль/л)	Степень определения (%)
В-комплекс	5	5,2	105
Пиво	2	3,8	191
	4	5,0	124
	6	6,9	115
	8	9,1	114
	10	11,1	111

На рисунке 8.3.5-1а,б показан анализ влияния мешающих добавок такими как NaOH, NaNO₃, NaCl, MgCl, KCl, глюкоза, крахмал, Na₂C₂O₄, CaCl₂, аскорбиновая кислота. Большинство мешающих ионов не влияли на определение витамина В2, в то время как присутствие аскорбиновой кислоты увеличивало пик окисления витамина В2 на треть. Это означает, что датчик подходит и для определения других витаминов.

Стабильность сенсора исследовали в течение трех дней. Исследования проводили при 50 мВ/с и рН 2 с добавлением витамина В2 (10⁻⁴ моль/л) в электролит. Кривые ДИВ показали превосходную стабильность с очень схожими пиками анодных токов (Рис. 8.3.5-1в).

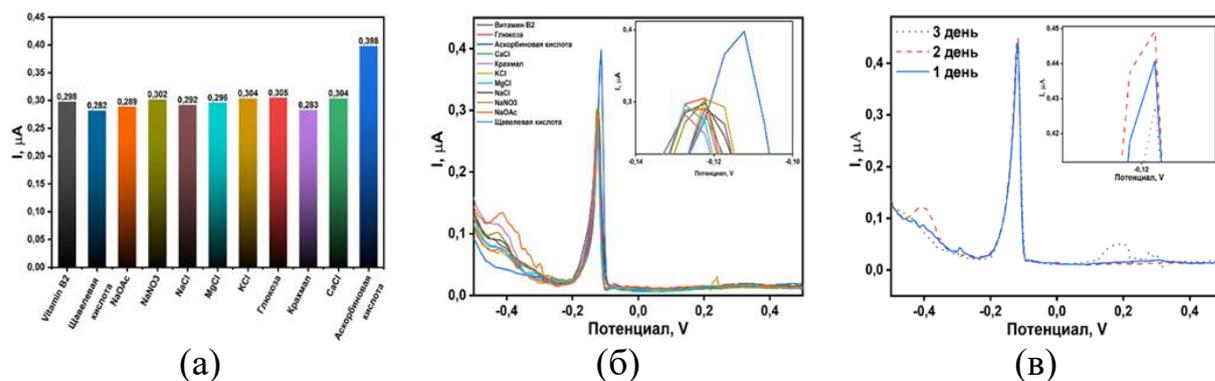


Рисунок 8.3.5-1 – (а), (б) Исследования влияния мешающих веществ при определении рибофлавина; (в) Исследование стабильности сенсора через 1, 2 и 3 дня

Заключение к главе

Ручное перетирание в ступке оказалось достаточным для структурной модификации оксидной фазы, что было подтверждено результатами порошковой рентгеновской дифракции: наблюдался значительный сдвиг дифракционных максимумов обеих оксидных фаз. Дополнительное исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявило значительный сдвиг энергии связи электронов по меньшей мере на 0,3 эВ для атомов Eu и O, что указывало на изменение их электронной структуры. Данный метод модификации увеличил дефектность полученного материала до уровня, достаточного для селективного определения бентазона в широком диапазоне концентраций.

Впервые разработана методика одновременного аналитического обнаружения FIP и FIP-S с использованием нового электродного материала (TiO₂/ПТИ/ПЭ). Превосходные электрокаталитические свойства синтезированного композита обусловлены двумя основными факторами. Во-первых, структурная однородность иерархически одномерно организованных субмикрочастиц улучшенную проводимость материала. Во-вторых, гибридизация ПТИ с TiO₂ существенно увеличило количество кислородных вакансий в кристаллической решетке оксида, что усилило электроокисление FIP и FIP-S с превосходной чувствительностью. Предложенный сенсор показал низкие пределы обнаружения (8,42 нМ, 3,68 мкг/кг для FIP и 9,72 нМ, 4,04 мкг/кг для FIP-S), высокую чувствительность и хорошую защиту от помех.

Представлена простая стратегия синтеза иерархически-структурированного ZnO в виде микрозвезд, полученного простым гидротермальным методом. Физико-химические методы исследования показали, что формирование микроструктуры идёт одновременно с образованием вакансий цинка в решетке ZnO в относительно мягких условиях. Введение дефектов кристаллической решетки повысило электроактивные свойства оксида и позволило получить материал для электрохимического определения витамина B₂. Разработанный аналитический метод обладает весьма низким НПО 57 нМ. Электрохимический сенсор обладал высокой избирательностью и исключительной стабильностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды переходных металлов и редкоземельных элементов остаются ключевым компонентом функциональных материалов, а исследования в этой области формируют задел для будущих инноваций в науке и технике. Оксиды переходных металлов, рассмотренные в данной работе, рассматривались как сорбенты, подложка катализаторов реакции кросс-сочетания, фото- и электроактивные материалы. В работе представлены научно-обоснованные подходы к модификации оксидов переходных металлов, позволяющие формировать функциональные материалы для практического применения в аналитических и технологических целях. Основные результаты работы следующие.

1. Впервые установлены термодинамические параметры сорбции 19 протеиногенных аминокислот с оксидом титана. Показано, что сорбция имеет энтропийно-движимый характер. Анализ фундаментальных параметров сорбции и сопоставление с расчетной геометрией аминокислот на модельных наночастицах однозначно указывает на преобладание связывания их оксидом через аммониевую группу. Определен изотопный эффект изменения физико-химических параметров дипептидов, который указывает на прямое участие протонов воды в сорбции биомолекул.

2. Разработан новый способ модификации поверхности анатаза путём сорбции известных и новых комплексов титана с органическими кислотами и создания возможности контролируемого прироста оксидной фазы и изменения удельного содержания гидроксильных групп на поверхности.

3. Разработана методика изокинетического депонирования изоморфных наночастиц оксида меди на подложку из оксида титана. Влияние подложки на реакцию кросс-сочетания подробно изучена для разного удельного содержания наночастиц оксида меди(II). Впервые подтверждено отсутствие влияния подложки на процесс реакции кросс-сочетания.

4. Создана новая методика гидротермального синтеза фотоактивных композитов оксидов переходных металлов с высококристаллическим

аллотропом нитрида углерода – поли(триазин имидом). Установлено, что данный тип добавки способен сформировать устойчивые композиты с высокой степенью связывания оксида, и существенно повышать селективность фотоокисления.

5. Представлен новый подход формирования иерархически-структурированных аморфных гидратированных форм двойного оксида титана-фосфора из стабильных комплексов титана с органическими кислотами. Данные материалы оказались эффективны в разработке ЭХ-сенсора гербицида сулькотриона.

6. Осуществлена модификация оксидов РЗЭ при помощи электроактивного оксида меди(II) двумя способами: спеканием до стехиометрического купрата и механохимическим перетиранием с получением соответственно пористого кристаллического продукта и механической смеси. Показано улучшение электрохимического отклика по сравнению с исходными оксидами для обоих способов. Повышение отклика в первом случае связано с увеличением пористости, во втором – с ростом дефектности кристаллической решетки исходных оксидов.

7. Применение ПТИ в гидротермальном синтезе TiO_2 для электрохимической сенсорики привело к введению вакансий кислорода в кристаллическую решетку, что позволило существенно уменьшить сопротивление, увеличить электрохимический отклик сформированного композита.

8. Сформирована методика получения высокодефектной кристаллической решетки оксида цинка из соответствующего пероксокомплекса. Гидротермальная обработка позволила получить кристаллическую решетку с вакансиями металла, и иерархически структурированный материал, который был использован для количественного определения витамина B2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Grätzel M. Photoelectrochemical cells. // *Nature*. – 2001. – V. 414. – № 6861. – P. 338-344.
- 2 Kubota Y., Shuin T., Kawasaki C. Photokilling of T-24 human bladder cancer cells with titanium dioxide. // *British journal of cancer*. – 1994. – V. 70. – № 6. – P. 1107-1111.
- 3 Sun R.-D., Nakajima A., Fujishima A. Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin film // *Journal of Physiscal Chemistry B*. – 2001. – V. 105. – P. 1984-1990.
- 4 Diebold U. The surface science of titanium dioxide. // *Surface Science Reports*. – 2003. – V. 48. – № 5-8. – P. 53-229.
- 5 Topoglidis E., Lutz T., Willis R. L. Protein adsorption on nanoporous TiO₂ films: a novel approach to studying photoinduced protein/electrode transfer reactions. // *Faraday discussions*. – 2000. – V. 116. – № 116. – P. 35-46.
- 6 Albrektsson T., Brånemark P.I., Hansson H.A. The interface zone of inorganic implants In vivo: Titanium implants in bone. // *Annals of Biomedical Engineering*. – 2006. – V. 11. – № 1. – P. 1-27.
- 7 Rezanian A., Johnson R., Lefkowitz A.R., Healy K.E. Bioactivation of Metal Oxide Surfaces. 1. Surface Characterization and Cell Response. // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – № 20. – P. 6931-6939.
- 8 Qiu Q., Chen H., Wang Y., Ying Y. Recent advances in the rational synthesis and sensing applications of metal-organic framework biocomposites. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – V. 387. – P. 60-78.
- 9 Chouirfa H., Bouloussa H., Migonney V., Falentin-Daudré C. Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications. // *Acta Biomaterialia*. – 2019. – V. 83. – P. 37-54.
- 10 Bagheri E., Ansari L., Abnous K. Silica based hybrid materials for drug delivery and bioimaging. // *Journal of Controlled Release*. – 2018. – V. 277. – P. 57-76.

- 11 Nordström R. Delivery systems for antimicrobial peptides. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 242. – P. 17-34.
- 12 Siafaka P.I., Üstündağ Okur N., Karavas E., Bikiaris D.N. Surface modified multifunctional and stimuli responsive nanoparticles for drug targeting: current status and uses. // *International Journal of Molecular Sciences* 2016, Vol. 17, Page 1440. – 2016. – V. 17. – № 9. – P. 1440.
- 13 Yang W., Guo W., Chang J., Zhang B. Protein/peptide-templated biomimetic synthesis of inorganic nanoparticles for biomedical applications. // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2017. – V. 5. – № 3. – P. 401-417.
- 14 Weiner S. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. – 2003. – V. 54. – № 1. – P. 1-29.
- 15 Durupthy O. Bioinspired synthesis of crystalline TiO₂: Effect of amino acids on nanoparticles structure and shape. // *Crystal Growth and Design*. – 2007. – V. 7. – № 12. – P. 2696-2704.
- 16 Köppen S. Adsorption configurations and energies of amino acids on anatase and rutile surfaces. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – № 35. – P. 13600-13606.
- 17 Addadi L. Interactions between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1985. – V. 82. – № 12. – P. 4110-4114.
- 18 Oren E.E., Tamerler C., Sahin D. Sequence analysis a novel knowledge-based approach to design inorganic-binding peptides // *Bioinformatics*. – 2007. – V. 23 – P. 2816-2822
- 19 Limo M.J., Perry C.C., Thyparambil A.A. Experimental characterization of peptide–surface interactions. // *Bio-Inspired Nanotechnology: From Surface Analysis to Applications*. – 2014. – V. 9781461494461. – P. 37-94.
- 20 Costa D. Adsorption of amino acids and peptides on metal and oxide surfaces in water environment: A synthetic and prospective review. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – V. 120. – № 29. – P. 7039-7052.

- 21 Schwaminger S., Blank-Shim S.A., Borkowska-Panek M. Experimental characterization and simulation of amino acid and peptide interactions with inorganic materials. // *Engineering in Life Sciences*. – 2018. – V. 18. – № 2. – P. 84-100.
- 22 Thota V. A review on recent patents and applications of inorganic material binding peptides. // *Recent Patents on Nanotechnology*. – 2016. – V. 11. – № 3.
- 23 Chen H., Su X., Neoh K.G., Choe W.S. QCM-D analysis of binding mechanism of phage particles displaying a constrained heptapeptide with specific affinity to SiO₂ and TiO₂. // *Analytical Chemistry*. – 2006. – V. 78. – № 14. – P. 4872-4879.
- 24 Iucci G., Battocchio C., Dettin M. Peptides adsorption on TiO₂ and Au: Molecular organization investigated by NEXAFS, XPS and IR. // *Surface Science*. – 2007. – V. 601. – № 18. – P. 3843-3849.
- 25 Gronewold T.M.A., Baumgartner A., Weckmann A. Selection process generating peptide aptamers and analysis of their binding to the TiO₂ surface of a surface acoustic wave sensor. // *Acta Biomaterialia*. – 2009. – V. 5. – № 2. – P. 794-800.
- 26 Gitelman A., Rapaport H., Avram, Goldstein-Goren S. Bifunctional designed peptides induce mineralization and binding to TiO₂. // *Langmuir*. – 2014. – V. 30. – № 16. – P. 4716-4724.
- 27 Tada S., Timucin E., Kitajima T. Direct in vitro selection of titanium-binding epidermal growth factor. // *Biomaterials*. – 2014. – V. 35. – № 11. – P. 3497-3503.
- 28 Micksch T., Liebelt N., Scharnweber D., Schwenzer B. Investigation of the peptide adsorption on ZrO₂, TiZr, and TiO₂ surfaces as a method for surface modification. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – V. 6. – № 10. – P. 7408-7416.
- 29 Sultan A.M., Westcott Z.C., Hughes Z.E. Aqueous peptide-TiO₂ Interfaces: isoenergetic binding via either entropically or enthalpically driven mechanisms. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – V. 8. – № 28. –

P. 18620-18630.

30 Polimeni M., Petridis L., Smith J.C., Arcangeli C. Dynamics at a peptide-TiO₂ anatase (101) interface. // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2017. – V. 121. – № 38. – P. 8869-8877.

31 Wu C., Chen M., Guo C. Peptide-TiO₂ interaction in aqueous solution: Conformational dynamics of RGD using different water models. // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2010. – V. 114. – № 13. – P. 4692-4701.

32 Song D.P., Chen M.J., Liang Y.C. Adsorption of tripeptide RGD on rutile TiO₂ nanotopography surface in aqueous solution. // *Acta Biomaterialia.* – 2010. – V. 6. – № 2. – P. 684-694.

33 Chen M., Wu C., Song D. Effect of grooves on adsorption of RGD tripeptide onto rutile TiO₂ (110) surface. // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* – 2009. – V. 20. – № 9. – P. 1831-1838.

34 Okazaki S. The Adsorption of Basic α -Amino Acids in an Aqueous Solution by Titanium(IV) Oxide. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 1981. – V. 54. – № 6. – P. 1595-1599.

35 Mudunkotuwa I. Histidine Adsorption on TiO₂ Nanoparticles: an integrated spectroscopic, thermodynamic, and molecular-based approach toward understanding nano-bio interactions / I. Mudunkotuwa. –// *Langmuir.* – 2014. – V. 30. – P. 8751-8760.

36 Roddick-Lanzilotta A. D. An in situ infrared spectroscopic study of the adsorption of lysine to TiO₂ from an aqueous solution. // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – № 22. – P. 6479-6484.

37 Roddick-Lanzilotta A. D. An in situ infrared spectroscopic study of glutamic acid and of aspartic acid adsorbed on TiO₂: Implications for the biocompatibility of titanium. // *Journal of colloid and interface science.* – 2000. – V. 227. – № 1. – P. 48-54.

38 Pászti Z. Amino acid adsorption on hydrophilic TiO₂: A sum frequency generation vibrational spectroscopy study. // *Vibrational Spectroscopy.* – 2009. – V. 50. – № 1. – P. 48-56.

- 39 Schmidt M. XPS studies of amino acids adsorbed on titanium dioxide surfaces. // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1991. – V. 341. – № 5-6. – P. 412-415.
- 40 Ataman E., Isvoranu C., Knudsen J. Adsorption of L-cysteine on rutile TiO₂(110). // *Surface Science*. – 2011. – V. 605. – № 1-2. – P. 179-186.
- 41 Giacomelli C. E. Aspartic acid adsorption onto TiO₂ particles surface. Experimental data and model calculations. // *Langmuir*. – 1995. – V. 11. – № 9. – P. 3483-3490.
- 42 Agosta L., Zollo G., Arcangeli C. Water driven adsorption of amino acids on the (101) anatase TiO₂ surface: an ab initio study. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 17. – № 3. – P. 1556-1561.
- 43 Li W. Comparative density functional theory and density functional tight binding study of arginine and arginine-rich cell penetrating peptide TAT adsorption on anatase TiO₂. // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. – 2016. – V. 18. – № 29. – P. 19902-19917.
- 44 Pantaleone S. Canonical, deprotonated, or zwitterionic? II. A computational study on amino acid interaction with the TiO₂(110) rutile surface: comparison with the anatase (101) surface. // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. – 2020. – V. 22. – № 29. – P. 16862-16876.
- 45 Brandt E. G. Molecular dynamics simulations of adsorption of amino acid side chain analogues and a titanium binding peptide on the TiO₂ (100) surface. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – № 32. – P. 18126-18139.
- 46 Monti S. Free energy calculations of the adsorption of amino acid analogues at the aqueous titania interface. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – № 50. – P. 22197-22206.
- 47 Sultan A. M. Binding affinities of amino acid analogues at the charged aqueous titania interface: Implications for titania-binding peptides. // *Langmuir*. – 2014. – V. 30. – № 44. – P. 13321-13329.
- 48 Langel W. Simulation of the interface between titanium oxide and amino acids in solution by first principles MD. // *Surface Science*. – 2003. – V. 538. – № 1-

2. – P. 1-9.

49 Liu S., Meng X.Y., Perez-Aguilar J.M., Zhou R. An In Silico study of TiO₂ nanoparticles interaction with twenty standard amino acids in aqueous solution. // Scientific reports. – 2016. – V. 6. – № 37761.

50 Carravetta V. Peptide-TiO₂ surface interaction in solution by AB initio and molecular dynamics simulations. // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – № 12. – P. 6160-6169.

51 Monti S., Carravetta V., Battocchio C. Peptide/TiO₂ surface interaction: A theoretical and experimental study on the structure of adsorbed ALA-GLU and ALA-LYS. // Langmuir. – 2008. – V. 24. – № 7. – P. 3205-3214.

52 Muir J. M. R. DFT computational study of the RGD peptide interaction with the rutile TiO₂ (110) surface. // Surface Science. – 2014. – V. 624. – P. 8-14.

53 Wagstaffe M., Hussain H., Taylor M. Interaction of a tripeptide with titania surfaces: RGD adsorption on rutile TiO₂(110) and model dental implant surfaces. // Materials Science and Engineering C. – 2019. – V. 105. – № 110030.

54 Wu C. Adsorption of arginine-glycine-aspartate tripeptide onto negatively charged rutile (110) mediated by cations: The effect of surface hydroxylation // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013–. V. 5. – № 7. – P. 2567–2579.

55 Pradier C.M., Humblot V., Stievano L. Salt concentration and pH-dependent adsorption of two polypeptides on planar and divided alumina surfaces. in situ IR investigations. // Langmuir. – 2007. – V. 23. – № 5. – P. 2463-2471.

56 Mao C.M., Sampath J., Sprenger K.G. Molecular Driving Forces in Peptide Adsorption to Metal Oxide Surfaces. // Langmuir. – 2019. – V. 35. – № 17. – P. 5911-5920.

57 Carravetta V. Interaction of biomolecular systems with titanium-based materials: Computational investigations. // Theoretical Chemistry Accounts. – 2009. – V. 123. – № 3-4. – P. 299-309.

58 Köppen S. Adsorption of collagen fragments on titanium oxide surfaces: A molecular dynamics study. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2007. – V. 221. – № 1. – P. 3-20.

- 59 Vallee A. Peptide interactions with metal and oxide surfaces. // *Accounts of Chemical Research*. – 2010. – V. 43. – № 10. – P. 1297-1306.
- 60 Chen H., Su X., Neoh K.G., Choe W.S. Context-dependent adsorption behavior of cyclic and linear peptides on metal oxide surfaces. // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – № 3. – P. 1588-1593.
- 61 Roddick-Lanzilotta A. D. An in situ infrared spectroscopic investigation of lysine peptide and polylysine adsorption to TiO₂ from aqueous solutions. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – V. 217. – № 1. – P. 194-202.
- 62 Patwardhan S.V., Emami F.S., Berry R.J. Chemistry of aqueous silica nanoparticle surfaces and the mechanism of selective peptide adsorption. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – № 14. – P. 6244-6256.
- 63 Blank-Shim S.A., Schwaminger S.P., Borkowska-Panek M. Binding patterns of homo-peptides on bare magnetic nanoparticles: insights into environmental dependence. *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – № 14047.
- 64 Schwaminger S.P., Blank-Shim S.A., Scheifele I. Peptide binding to metal oxide nanoparticles. // *Faraday Discussions*. – 2017. – V. 204. – P. 233-250.
- 65 Korina E., Naifert S., Morozov R., Bol'shakov O. Study of short peptide adsorption on solution dispersed inorganic nanoparticles using depletion method. // *Journal of Visualized Experiments*. – 2020. – V. 2020. – № 158.
- 66 Shchelokov A., Palko N., Potemkin V. Adsorption of native amino acids on nanocrystalline TiO₂: Physical chemistry, qspr, and theoretical modeling. // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – № 2. – P. 538-550.
- 67 Benjamin L. A deuterium isotope effect on the excess enthalpy of methanol-water solutions. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – V. 67. – № 4. – P. 858-861.
- 68 Mcdougall A.O. Relative hydrogen bonding of deuterium. II. Acid ionization constants in H₂O and D₂O. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1962. – V. 66. – № 3. – P. 429-433.
- 69 Dahlgren G. Relative hydrogen bonding of deuterium. i. ionization constants of maleic and fumaric acids and of their monoethyl esters in H₂O and

D2O. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – V. 82. – № 6. – P. 1303-1308.

70 Scheiner S. Relative stability of hydrogen and deuterium bonds. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – V. 118. – № 6. – P. 1511-1521.

71 Babin V. The curious case of the water hexamer: Cage vs. Prism. // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – V. 580. – P. 1-8.

72 Kumar S. G. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 391. – P. 124-148.

73 Shen L., Xing Z., Zou J. Black TiO₂ nanobelts/g-C₃N₄ nanosheets laminated heterojunctions with efficient visible-light-driven photocatalytic performance. // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – № 41978.

74 Safardoust-Hojaghan H. Degradation of methylene blue as a pollutant with N-doped graphene quantum dot/titanium dioxide nanocomposite. // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 148. – P. 31-36.

75 Nawaz M., Miran W., Jang J., Lee D.S. One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene oxide/TiO₂ aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 203. – P. 85-95.

76 Qing Y., Yang C., Yu N. Superhydrophobic TiO₂/polyvinylidene fluoride composite surface with reversible wettability switching and corrosion resistance. // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 290. – P. 37-44.

77 Morozov R., Krivtsov I., Avdin V. Peroxo method for preparation of composite silica–titania spheres. // *Journal of Non-crystalline Solids*. – 2016. – V. 435. – P. 8-16.

78 Morozov R., Krivtsov I., Avdin V., Bol'shakov O. Microporous composite SiO₂-TiO₂ spheres prepared via the peroxo route: Lead(II) removal in aqueous media. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – V. 497. – P. 71-81.

79 Arabzadeh A. One dimensional CdS nanowire@TiO₂ nanoparticles core-

shell as high performance photocatalyst for fast degradation of dye pollutants under visible and sunlight irradiation. // *Journal of colloid and interface science.* – 2016. – V. 479. – P. 43-54.

80 Liu J., Saedy S., Verma R. Atomic layer deposition of CeO_x nanoclusters on TiO₂. // *ChemRxiv.* – 2020 – № 12320855.

81 Cao Y.Q., Zi T.Q., Zhao X.R. Enhanced visible light photocatalytic activity of Fe₂O₃ modified TiO₂ prepared by atomic layer deposition. // *Scientific Reports* 2020 10:1. – 2020. – V. 10. – № 1. – P. 1-10.

82 Ahmadizadegan H. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with biodegradable nanocellulose and synthesis of novel polyimide/cellulose/TiO₂ membrane. // *Journal of colloid and interface science.* – 2017. – V. 491. – P. 390-400.

83 Kapica-Kozar J., Piróg E., Kusiak-Nejman E. Titanium dioxide modified with various amines used as sorbents of carbon dioxide. // *New Journal of Chemistry.* – 2017. – V. 41. – № 4. – P. 1549-1557.

84 Yu J., Low J., Xiao W. Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed {001} and {101} facets. // *Journal of the American Chemical Society.* – 2014. – V. 136. – № 25. – P. 8839-8842.

85 Hu C., Zhang X., Li W. Large-scale, ultrathin and (001) facet exposed TiO₂ nanosheet superstructures and their applications in photocatalysis. // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2014. – V. 2. – № 7. – P. 2040-2043.

86 Ong W.J., Tan L.L., Chai S.P. Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – № 4. – P. 1946-2008.

87 Oosawa Y. Enhancement of photocatalytic oxygen evolution in aqueous TiO₂ suspensions by removal of surface-OH groups. // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* – 1984. – № 24. – P. 1629-1630.

88 Oosawa Y. Effect of surface hydroxyl density on photocatalytic oxygen generation in aqueous TiO₂ suspensions. // *Journal of the Chemical Society, Faraday*

Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1988. – V. 84. – № 1. – P. 197-205.

89 Kobayakawa K., Nakazawa Y., Ikeda M. Influence of the Density of Surface Hydroxyl Groups on TiO₂ Photocatalytic Activities. // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1990. – V. 94. – № 12. – P. 1439-1443.

90 Umarov F. F. Ion Bombardment-Induced Surface Effects in Materials. // *Radiation Effects in Materials.* – 2016.

91 Thompson T. L. TiO₂-based photocatalysis: Surface defects, oxygen and charge transfer. // *Topics in Catalysis.* – 2005. – V. 35. – № 3-4. – P. 197-210.

92 Wang Y., Sun L., Chudal L. Fabrication of Ti³⁺ Self-doped TiO₂ via a Facile Carbothermal Reduction with Enhanced Photodegradation Activities. // *ChemistrySelect.* – 2019. – V. 4. – № 48. – P. 14103-14110.

93 Tryba B., Rychtowski P., Srenscek-Nazzal J., Przepiorski J. The influence of TiO₂ structure on the complete decomposition of acetaldehyde gas. // *Materials Research Bulletin.* – 2020. – V. 126.

94 Wu C.Y., Tu K.J., Deng J.P. Markedly enhanced surface hydroxyl groups of TiO₂ nanoparticles with Superior water-dispersibility for photocatalysis. // *Materials.* – 2017. – V. 10. – № 5.

95 Zhang G. Visible light driven photocatalysis mediated via ligand-to-metal charge transfer (LMCT): an alternative approach to solar activation of titania. // *Energy & Environmental Science.* – 2014. – V. 7. – № 3. – P. 954-966.

96 Park H., Kim H.II., Moon G.H., Choi W. Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂. // *Energy & Environmental Science.* – 2016. – V. 9. – № 2. – P. 411-433.

97 Zheng Z., Teo J., Chen X. Correlation of the catalytic activity for oxidation taking place on various TiO₂ surfaces with surface OH groups and surface oxygen vacancies. // *Chemistry – A European Journal.* – 2010. – V. 16. – № 4. – P. 1202-1211.

98 Li W., Li D., Lin Y. Evidence for the active species involved in the

photodegradation process of methyl orange on TiO₂. // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – № 5. – P. 3552-3560.

99 Wu C.Y., Lee Y.L., Lo Y.S. Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating. // Applied Surface Science. – 2013. – V. 280. – P. 737-744.

100 Thompson T. L. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - New photochemical processes. // Chemical Reviews. – 2006. – V. 106. – № 10. – P. 4428-4453.

101 Deiana C., Fois E., Coluccia S., Martra G. Surface structure of TiO₂ P25 nanoparticles: Infrared study of hydroxy groups on coordinative defect sites. // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – № 49. – P. 21531-21538.

102 Shirai K., Sugimoto T., Watanabe K. Effect of water adsorption on carrier trapping dynamics at the surface of anatase TiO₂ nanoparticles. // Nano Letters. – 2016. – V. 16. – № 2. – P. 1323-1327.

103 Wang J., Liu X., Li R. TiO₂ nanoparticles with increased surface hydroxyl groups and their improved photocatalytic activity. // Catalysis Communications. – 2012. – V. 19. – P. 96-99.

104 Nie L., Yu J., Li X. Enhanced performance of NaOH-modified Pt/TiO₂ toward Room temperature selective oxidation of formaldehyde. // Environmental Science and Technology. – 2013. – V. 47. – № 6. – P. 2777-2783.

105 Jeong M.G., Park E.J., Seo H.O. Humidity effect on photocatalytic activity of TiO₂ and regeneration of deactivated photocatalysts. // Applied Surface Science. – 2013. – V. 271. – P. 164-170.

106 Kasuga T. Apatite formation on TiO₂ in simulated body fluid. // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 235. – № 1-4. – P. 235-240.

107 Nosaka A.Y., Nishino J., Fujiwara T. Effects of thermal treatments on the recovery of adsorbed water and photocatalytic activities of TiO₂ photocatalytic systems. // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – № 16. – P. 8380-8385.

108 Tran T. H. adsorption and photocatalytic decomposition of amino acids in

TiO₂ photocatalytic systems†. // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – V. 110. – № 50. – P. 25525-25531.

109 Pan L., Zou J.J., Zhang X., Wang L. Water-mediated promotion of dye sensitization of TiO₂ under visible light. // *Journal of the American Chemical Society.* – 2011. – V. 133. – № 26. – P. 10000-10002.

110 Pan L., Zou J.J., Liu X.Y. Visible–Light–Induced photodegradation of rhodamine b over hierarchical TiO₂: Effects of storage period and water-mediated adsorption switch. // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2012. – V. 51. – № 39. – P. 12782-12786.

111 Pan L., Zhang X., Wang L., Zou J.J. Controlling surface and interface of TiO₂ toward highly efficient photocatalysis // *Materials Letters.* – 2015. – V. 160. – P. 576-580.

112 Sun J., Guo L.H., Zhang H., Zhao L. UV irradiation induced transformation of TiO₂ nanoparticles in water: Aggregation and photoreactivity. // *Environmental Science and Technology.* – 2014. – V. 48. – № 20. – P. 11962-11968.

113 Ai Z. A nonaqueous sol–gel route to highly water dispersible TiO₂ nanocrystals with superior photocatalytic performance. // *Catalysis Today.* – 2014. – V. 224. – P. 180-187.

114 Qin Y., Sun L., Li X. Highly water-dispersible TiO₂ nanoparticles for doxorubicin delivery: effect of loading mode on therapeutic efficacy. // *Journal of Materials Chemistry.* – 2011. – V. 21. – № 44. – P. 18003-18010.

115 Ren W., Zeng L., Shen Z. Enhanced doxorubicin transport to multidrug resistant breast cancer cells via TiO₂ nanocarriers. // *RSC Advances.* – 2013. – V. 3. – № 43. – P. 20855-20861.

116 Opanasenko M. Heterogeneous Pd catalysts supported on silica matrices // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – № 110. – P. 65137-65162.

117 Narayanan R. Recent advances in noble metal nanocatalysts for suzuki and heck cross-coupling reactions. // *Molecules.* – 2010. – V. 15. – № 4. – P. 2124-2138.

118 Polshettiwar V. Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions. // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2009. – V. 253. – № 21.

– P. 2599-2626.

119 Kann N. Recent applications of polymer supported organometallic catalysts in organic synthesis. // *Molecules*. – 2010. – V. 15. – № 9. – P. 6306-6331.

120 Zotto A. Del. Metallic palladium{,} PdO{,} and palladium supported on metal oxides for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction: a unified view of the process of formation of the catalytically active species in solution. // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – V. 7. – № 18. – P. 3934-3951.

121 Albéniz A. C. Polymers for green C–C couplings. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 2011. – № 15. – P. 2347-2360.

122 Alonso D.A., Baeza A., Chinchilla R. Solid-supported palladium catalysts in sonogashira reactions: Recent developments. // *Catalysts*. – 2018. – V. 8. – № 5.

123 Gholinejad M. Carbon-derived supports for palladium nanoparticles as catalysts for carbon-carbon bonds formation. // *ChemCatChem*. – 2019. – V. 11. – № 7. – P. 1792-1823.

124 Kumbhar A. Palladium catalyst supported on zeolite for cross-coupling reactions: an overview of recent advances. // *Topics in Current Chemistry*. – 2016. – V. 375. – № 1. – P. 2.

125 Akhtar R., Zahoor A.F., Rasool N. Recent trends in the chemistry of Sandmeyer reaction: a review // *Molecular Diversity*. – 2021.

126 Sambiagio C., Marsden S.P., Blacker A.J, McGowan P.C. Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – № 10. – P. 3525-3550.

127 Liang L. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) “click” reaction and its applications. An overview. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – V. 255. – № 23. – P. 2933-2945.

128 Borude V.S. Phosphine-free copper-mediated Sonogashira coupling reaction. // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. – 2013. – V. 144. – № 11. – P. 1663-1669.

129 Kar A.K. Selective synthesis of Cu-Cu₂O/C and CuO-Cu₂O/C catalysts for Pd-free C-C, C-N coupling and oxidation reactions / A. K. Kar, R. Srivastava //

Inorganic Chemistry Frontiers. – 2019. – V. 6. – № 2. – P. 576 – 589.

130 Rout L. Novel CuO nanoparticle catalyzed C–N cross coupling of amines with iodobenzene. // Organic Letters. – 2007. – V. 9. – № 17. – P. 3397-3399.

131 Zhang J., Zhang Z., Wang Y. Nano-CuO-Catalyzed Ullmann Coupling of Phenols with Aryl Halides under Ligand-Free Conditions. // European Journal of Organic Chemistry. – 2008. – V. 2008. – № 30. – P. 5112-5116.

132 Hemmati S., Mehrazin L., Hekmati M. Biosynthesis of CuO nanoparticles using Rosa canina fruit extract as a recyclable and heterogeneous nanocatalyst for C-N Ullmann coupling reactions. // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – V. 214. – P. 527-532.

133 Babu S.G. Room temperature Ullmann type C–O and C–S cross coupling of aryl halides with phenol/thiophenol catalyzed by CuO nanoparticles. // Tetrahedron Letters. – 2013. – V. 54. – № 13. – P. 1677-1680.

134 Veisi H. N-Arylation of indole and aniline by a green synthesized CuO nanoparticles mediated by Thymbra spicata leaves extract as a recyclable and heterogeneous nanocatalyst. // Tetrahedron Letters. – 2017. – V. 58. – № 32. – P. 3155 – 3159.

135 Modi A., Ali W., Mohanta P.R. CuO nanoparticle catalyzed synthesis of 2,3-disubstituted quinazolinones via sequential N-Arylation and oxidative C–H amidation. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2015. – V. 3. – № 10. – P. 2582-2590.

136 Khalilzadeh M.A., Keipour H., Hosseini A., Zareyee D. KF/Clinoptilolite{,} an effective solid base in Ullmann ether synthesis catalyzed by CuO nanoparticles. // New J. Chem. – 2014. – V. 38. – № 1. – P. 42-45.

137 Sadeghi S., Jafarzadeh M., Reza Abbasi A., Daasbjerg K. Incorporation of CuO NPs into modified UiO-66-NH₂ metal–organic frameworks (MOFs) with melamine for catalytic C–O coupling in the Ullmann condensation. // New J. Chem. – 2017. – V. 41. – № 20. – P. 12014-12027.

138 Zhang P., Yuan J., Li H. Mesoporous nitrogen-doped carbon for copper-mediated Ullmann-type C–O/N–S cross-coupling reactions. // RSC Adv. – 2013.

– V. 3. – № 6. – P. 1890-1895.

139 Veerabagu U., Jaikumar G., Arumugam P. An efficient copper catalyzed 3D mesoporous aluminosilicate for the synthesis of dibenzodiazonines in the Ullmann cross-coupling reaction. // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – № 15. – P. 13065-13073.

140 Shelke S.N., Bankar S.R., Mhaske G.R. Iron oxide-supported copper oxide nanoparticles (nanocat-Fe-CuO): Magnetically recyclable catalysts for the synthesis of pyrazole derivatives, 4-methoxyaniline, and Ullmann-type condensation reactions. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2014. – V. 2. – № 7. – P. 1699-1706.

141 Aryanasab F. A magnetically recyclable iron oxide-supported copper oxide nanocatalyst (Fe₃O₄-CuO) for one-pot synthesis of S-aryl dithiocarbamates under solvent-free conditions. // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – № 38. – P. 32018-32024.

142 Zhang Y.P., Shi A.H., Yang Y.S., Li C.L. Impregnated copper on magnetite as catalyst for the O-arylation of phenols with aryl halides. // *Chinese Chemical Letters.* – 2014. – V. 25. – № 1. – P. 141-145.

143 Saberi D., Sheykhani M., Niknam K., Heydari A. Preparation of carbon nanotube-supported α -Fe₂O₃@CuO nanocomposite: a highly efficient and magnetically separable catalyst in cross-coupling of aryl halides with phenols. // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – № 8. – P. 2025-2031.

144 Das S.K., Krishna Chandra B., Molla R.A. CuO grafted triazine functionalized covalent organic framework as an efficient catalyst for C-C homo coupling reaction. // *Molecular Catalysis.* – 2020. – V. 480. – P. 110650.

145 Frost C.G. Heterogeneous catalytic synthesis using microreactor technology. // *Green Chemistry.* – 2010. – V. 12. – № 10. – P. 1687-1703.

146 Köhler K. Genesis of coordinatively unsaturated palladium complexes dissolved from solid precursors during heck coupling reactions and their role as catalytically active species. // *Inorganic Chemistry.* – 2007. – V. 46. – № 6. – P. 1876-1883.

147 Miao T. Immobilization of copper in organic-inorganic hybrid materials: a

highly efficient and reusable catalyst for the Ullmann diaryl etherification. // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – V. 48. – № 1. – P. 95-99.

148 Benyahya S., Monnier F., Taillefer M. Efficient and versatile sol-gel immobilized copper catalyst for Ullmann arylation of phenols. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2008. – V. 350. – № 14-15. – P. 2205-2208.

149 Benyahya S., Monnier F., Wong Chi Man M. Sol-gel immobilized and reusable copper-catalyst for arylation of phenols from aryl bromides. // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11. – № 8. – P. 1121-1123.

150 Mondal J., Modak A., Dutta A., Bhaumik A. Facile C–S coupling reaction of aryl iodide and thiophenol catalyzed by Cu-grafted furfural functionalized mesoporous organosilica. // *Dalton Transactions*. – 2011. – V. 40. – № 19. – P. 5228-5235.

151 Mondal J., Modak A., Dutta A. One-pot thioetherification of aryl halides with thiourea and benzyl bromide in water catalyzed by Cu-grafted furfural imine-functionalized mesoporous SBA-15 // *Chemical communications (Cambridge, England)*. – 2012. – V. 48. – № 64. – P. 8000-8002.

152 Islam S.M., Mondal S., Mondal P. A reusable polymer supported copper(I) complex for the C–N bond cross-coupling reaction // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2011. – V. 14. – № 9. – P. 1352-1357.

153 Keller M., Ianchuk M., Ladeira S. Synthesis of dendritic β -diketones and their application in copper-catalyzed diaryl ether formation. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – V. 2012. – № 5. – P. 1056-1062.

154 Zhang Y., Jamison T.F., Patel S., Mainolfi N. Continuous flow coupling and decarboxylation reactions promoted by copper tubing / Y. Zhang, T. F. Jamison, S. Patel, N. Mainolfi // *Organic Letters*. – 2011. – V. 13. – № 2. – P. 280-283.

155 Mulla S.A.R., Inamdar S.M., Pathan M.Y., Chavan S.S. Ligand free, highly efficient synthesis of diaryl ether over copper fluorapatite as heterogeneous reusable catalyst. // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – V. 53. – № 14. – P. 1826-1829.

156 Prasad A.N. Cu II –hydrotalcite catalyzed one-pot three component synthesis of 2 H -indazoles by consecutive condensation, C–N and N–N bond

formations. // *Catalysis Science & Technology*. – 2013. – V. 3. – № 3. – P. 654-658.

157 Jammi S., Sakthivel S., Rout L. CuO nanoparticles catalyzed C-N, C-O, and C-S cross-coupling reactions: Scope and mechanism. // *Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – V. 74. – № 5. – P. 1971-1976.

158 Sreedhar B., Arundhathi R., Reddy P.L., Kantam M.L. CuI nanoparticles for C-N and C-O cross coupling of heterocyclic amines and phenols with chlorobenzenes. // *Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – V. 74. – № 20. – P. 7951-7954.

159 Suramwar N.V., Thakare S.R., Karade N.N., Khaty N.T. Green synthesis of predominant (1 1 1) facet CuO nanoparticles: Heterogeneous and recyclable catalyst for N-arylation of indoles. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2012. – V. 359. – P. 28-34.

160 Botteselle G.V., Godoi M., Galetto F.Z. Microwave-assisted one-pot synthesis of symmetrical diselenides, ditellurides and disulfides from organoyl iodides and elemental chalcogen catalyzed by CuO nanoparticles. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2012. – V. 365. – P. 186-193.

161 Kidwai M., Mishra N.K., Bansal V. Cu-nanoparticle catalyzed O-arylation of phenols with aryl halides via Ullmann coupling. // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – V. 48. – № 50. – P. 8883 – 8887.

162 Kim J.Y., Park J.C., Kim K. Cu₂O Nanocube-catalyzed cross-coupling of aryl halides with phenols via Ullmann coupling. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 2009. – № 28. – P. 4219-4223.

163 Reddy K. H. V., Satish G., Ramesh K. An efficient synthesis of N-substituted indoles from indoline/indoline carboxylic acid via aromatization followed by C–N cross-coupling reaction by using nano copper oxide as a recyclable catalyst. // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – V. 53. – № 24. – P. 3061-3065.

164 Paine A.J. Mechanisms and models for copper mediated nucleophilic aromatic substitution: 2: A single catalytic species from three different oxidation states of copper in an Ullmann synthesis of triarylamines¹. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – V. 109. – № 5. – P. 1496-1502.

- 165 Isomura Y., Narushima T., Kawasaki H. Surfactant-free single-nano-sized colloidal Cu nanoparticles for use as an active catalyst in Ullmann-coupling reaction. // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – № 31. – P. 3784 – 3786.
- 166 Rout L. Efficient CuO-nanoparticle-catalyzed C-S cross-coupling of thiols with iodobenzene. // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. – 2007. – V. 46. – № 29. – P. 5583-5586.
- 167 Babu S.G. Room temperature Ullmann type C–O and C–S cross coupling of aryl halides with phenol/thiophenol catalyzed by CuO nanoparticles. // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – V. 54. – № 13. – P. 1677-1680.
- 168 Akkilagunta V.K. Synthesis of unsymmetrical sulfides using ethyl potassium xanthogenate and recyclable copper catalyst under ligand-free conditions. // *Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – V. 76. – № 16. – P. 6819-6824.
- 169 Reddy V.P., Kumar A.V., Swapna K., Rao K.R. Copper oxide nanoparticle-catalyzed coupling of diaryl diselenide with aryl halides under ligand-free conditions. // *Organic Letters*. – 2009. – V. 11. – № 4. – P. 951-953.
- 170 Singh D., Deobald A.M., Camargo L.R.S. An efficient one-pot synthesis of symmetrical diselenides or ditellurides from halides with CuO nanopowder/Se₀ or Te₀/base. // *Organic Letters*. – 2010. – V. 12. – № 15. – P. 3288-3291.
- 171 Son S.U., Park I.K., Jongnam P., Hyeon T. Synthesis of Cu₂O coated Cu nanoparticles and their successful applications to Ullmann-type amination coupling reactions of aryl chlorides. // *Chemical communications (Cambridge, England)*. – 2004. – V. 4. – № 7. – P. 778-779.
- 172 Singh D., Alberto E.E., Rodrigues O.E.D., Braga A.L. Eco-friendly cross-coupling of diaryl diselenides with aryl and alkyl bromides catalyzed by CuO nanopowder in ionic liquid. // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11. – № 10. – P. 1521-1524.
- 173 Singh D., Narayanaperumal S., Gul K. Efficient synthesis of selenoesters from acyl chlorides mediated by CuO nanopowder in ionic liquid. // *Green Chemistry*. – 2010. – V. 12. – № 6. – P. 957-960.
- 174 Schwab R.S., Singh D., Alberto E.E. C–S cross-coupling of thiols with aryl

iodides under ligand -free conditions using nano copper oxide as a recyclable catalyst in ionic liquid. // *Catalysis Science & Technology*. – 2011. – V. 1. – № 4. – P. 569-573.

175 Chen W.T., Jovic V., Sun-Waterhouse D. The role of CuO in promoting photocatalytic hydrogen production over TiO₂. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 35. – P. 15036-15048.

176 Yu J. Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 357. – № 1. – P. 223-228.

177 Lalitha K., Sadanandam G., Kumari V.D. Highly stabilized and finely dispersed Cu₂O/TiO₂: A promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol:Water mixtures. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – № 50. – P. 22181-22189.

178 Qin S., Xin F., Liu Y. Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO–TiO₂ composite catalysts. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 356. – № 1. – P. 257-261.

179 Fang B., Xing Y., Bonakdarpour A. Hierarchical CuO–TiO₂ hollow microspheres for highly efficient photodriven reduction of CO₂ to CH₄. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2015. – V. 3. – № 10. – P. 2381-2388.

180 Zhu L. Fabrication of wheat grain textured TiO₂/CuO composite nanofibers for enhanced solar H₂ generation and degradation performance. // *Nano Energy*. – 2015. – V. 11. – P. 28-37.

181 Miwa T., Kaneco S., Katsumata H. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 13. – P. 6554-6560.

182 Wu N.L. Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2004. – V. 29. – № 15. – P. 1601-1605.

183 Ran J., Zhang J., Yu J. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – № 22. – P. 7787-7812.

- 184 Lin H.Y. Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 174. – № 1. – P. 106-113.
- 185 Yu J. Facile preparation and enhanced photocatalytic H₂-production activity of Cu(OH)₂ cluster modified TiO₂. // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V. 4. – № 4. – P. 1364-1371.
- 186 Yu J. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – № 11. – P. 4953-4958.
- 187 Seo S.W., Park S., Jeong H.Y. Enhanced performance of NaTaO₃ using molecular co-catalyst [Mo₃S₄]⁴⁺ for water splitting into H₂ and O₂. // *Chemical communications (Cambridge, England)*. – 2012. – V. 48. – № 84. – P. 10452-10454.
- 188 Hou Y., Laursen A.B., Zhang J. Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis. // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2013. – V. 52. – № 13. – P. 3621.
- 189 Agegnehu A.K., Pan C.J., Rick J. Enhanced hydrogen generation by cocatalytic Ni and NiO nanoparticles loaded on graphene oxide sheets. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – № 27. – P. 13849-13854.
- 190 Wang W., Liu S., Nie L. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ using Ni(NO₃)₂ as an additive. // *Physical chemistry chemical physics: PCCP*. – 2013. – V. 15. – № 29. – P. 12033-12039.
- 191 Yamada Y., Miyahigashi T., Kotani H. Photocatalytic hydrogen evolution with Ni nanoparticles by using 2-phenyl-4-(1-naphthyl)quinolinium ion as a photocatalyst. // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – V. 5. – № 3. – P. 6111-6118.
- 192 Sreethawong T. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO₂ supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – V. 30. – № 10. – P. 1053-1062.
- 193 Zhang W., Wang Y., Wang Z. Highly efficient and noble metal-free

NiS/CdS photocatalysts for H₂ evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light. // *Chemical Communications*. – 2010. – V. 46. – № 40. – P. 7631-7633.

194 Zhang J., Yu J., Zhang Y. Visible light photocatalytic H₂-production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer. // *Nano Letters*. – 2011. – V. 11. – № 11. – P. 4774-4779.

195 Xu S., Ng J., Du A.J. Highly efficient CuO incorporated TiO₂ nanotube photocatalyst for hydrogen production from water. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 11. – P. 6560-6568.

196 Praveen Kumar D., Shankar M.V., Mamatha Kumari M. Nano-size effects on CuO/TiO₂ catalysts for highly efficient H₂ production under solar light irradiation. // *Chemical communications (Cambridge, England)*. – 2013. – V. 49. – № 82. – P. 9443-9445.

197 Dang H., Dong X., Dong Y. TiO₂ nanotubes coupled with nano-Cu(OH)₂ for highly efficient photocatalytic hydrogen production. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 5. – P. 2126-2135.

198 Husin H., Su W.N., Chen H.M. Photocatalytic hydrogen production on nickel-loaded La_xNa_{1-x}TaO₃ prepared by hydrogen peroxide-water based process. // *Green Chemistry*. – 2011. – V. 13. – № 7. – P. 1745-1754.

199 Shimizu K.I., Itoh S., Hatamachi T. Photocatalytic water splitting on ni-intercalated ruddlesden-popper tantalate H₂La_{2/3}Ta₂O₇. // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – № 20. – P. 5161-5166.

200 Kato H. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure / H. Kato, K. Asakura, A. Kudo // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – № 10. – P. 3082-3089.

201 Kudo A., Sayama K., Tanaka A. Nickel-loaded K₄Nb₆O₁₇ photocatalyst in the decomposition of H₂O into H₂ and O₂: Structure and reaction mechanism. // *Journal of Catalysis*. – 1989. – V. 120. – № 2. – P. 337-352.

202 Garcia-Esparza A.T., Cha D., Ou Y. Tungsten carbide nanoparticles as efficient cocatalysts for photocatalytic overall water splitting. // *ChemSusChem*. –

2013. – V. 6. – № 1. – P. 168-181.

203 Zhang J., Grzelczak M., Hou Y. Photocatalytic oxidation of water by polymeric carbon nitride nanohybrids made of sustainable elements. // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3. – № 2. – P. 443-446.

204 Liu L., Ji Z., Zou W. In situ loading transition metal oxide clusters on TiO₂ nanosheets as co-catalysts for exceptional high photoactivity. // *ACS Catalysis.* – 2013. – V. 3. – № 9. – P. 2052-2061.

205 Tran P.D., Xi L., Batabyal S.K. Enhancing the photocatalytic efficiency of TiO₂ nanopowders for H₂ production by using non-noble transition metal co-catalysts. // *Physical chemistry chemical physics : PCCP.* – 2012. – V. 14. – № 33. – P. 11596-11599.

206 Dinh C.T., Pham M.H., Kleitz F., Do T.O. Design of water-soluble CdS–titanate–nickel nanocomposites for photocatalytic hydrogen production under sunlight. // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2013. – V. 1. – № 42. – P. 13308-13313.

207 Sakamoto N., Ohtsuka H., Ikeda T. Highly dispersed noble-metal/ chromia (core/shell) nanoparticles as efficient hydrogen evolution promoters for photocatalytic overall water splitting under visible light. // *Nanoscale.* – 2009. – V. 1. – № 1. – P. 106-109.

208 Pomilla F.R., García-López E.I., Marci G. Heterogeneous photocatalytic materials for sustainable formation of high-value chemicals in green solvents. // *Materials Today Sustainability.* – 2021. – V. 13. – P. 100071.

209 Mohammadi M., Hadadzadeh H., Kaikhosravi M. selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol at ambient conditions using spray-dried g-C₃N₄/TiO₂ granules. // *Molecular Catalysis.* – 2020. – V. 490. – P. 110927.

210 Bumajdad A. Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation. // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2014. – V. 16. – № 16. – P. 7146-7158.

211 Serpone N. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. // *Inorganica Chimica Acta.* – 2007. – V. 360. –

№ 3. – P. 794-802.

212 Karakitsou K.E. Effects of altermultivalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97. – № 6. – P. 1184-1189.

213 Kuznetsov V.N. On the origin of the spectral bands in the visible absorption spectra of visible-light-active TiO₂ specimens analysis and assignments. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 34. – P. 15110-15123.

214 Choi J. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – № 2. – P. 783-792.

215 Dagher R. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – № 10. – P. 3581-3599.

216 Banerjee A.N. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures. // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2011. – V. 4. – № 1. – P. 35-65.

217 Choi W. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – V. 98. – № 51. – P. 13669-13679.

218 Kubacka A. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112. – № 3. – P. 1555-1614.

219 Glassford K.M. Structural and electronic properties of titanium dioxide. // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. – № 3. – P. 1284-1298.

220 Islam M.M. Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutile TiO₂ from first principles. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – V. 76. – № 4. – P. 0452171-0452178.

221 Janotti A. LDA + U and hybrid functional calculations for defects in ZnO, SnO₂, and TiO₂. // *physica status solidi (b)*. – 2011. – V. 248. – № 4. – P. 799-804.

222 Valentin C.D. Reduced and n-type doped TiO₂: Nature of Ti³⁺ species. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 48. – P. 20543-20552.

- 223 Finazzi E. Nature of Ti interstitials in reduced bulk anatase and rutile TiO₂. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 9. – P. 3382-3385.
- 224 Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A. Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂ // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* American Physical Society. – 2004. – V. 70. – № 8. – P. 085116.
- 225 Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. // *Science*. – 2001. – V. 293. – № 5528. – P. 269-271.
- 226 Di Valentin C. и др. N-doped TiO₂: Theory and experiment // *Chem. Phys.* – 2007. – V. 339. – № 1-3. – P. 44-56.
- 227 Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A. Theory of carbon doping of titanium dioxide // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – № 26. – P. 6656-6665.
- 228 Chen X., Liu L., Yu P.Y., Mao S.S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. // *Science*. – 2011. – V. 331. – № 6018. – P. 746-750.
- 229 Yamashita H., Harada M., Misaka J. Application of ion beams for preparation of TiO₂ thin film photocatalysts operatable under visible light irradiation: Ion-assisted deposition and metal ion-implantation. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2003. – V. 206. – P. 889-892.
- 230 Anpo M., Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation // *J. Catal.* Academic Press Inc., 2003. V. 216, № 1-2. P. 505-516.
- 231 Adachi K., Ohta K., Mizuno T. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide. // *Solar Energy* – 1994. – V. 853. – P. 187-191.
- 232 Yamashita H., Harada M., Misaka J. catalysis Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: Metal ion-implantation and ionized cluster beam method. // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – V. 8. – P. 569-571.
- 233 Yamashita H., Harada M., Misaka J. Photocatalytic degradation of organic

compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂. // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 84. – № 3-4. – P. 191-196.

234 Centi G. Nano-architecture and reactivity of Titania catalytic materials. *Quasi-1D nanostructures*. // *Catalysis*. – 2008. – P. 367-402.

235 Sander M.S., Côté M.J., Gu W. Template-assisted fabrication of dense, aligned arrays of titania nanotubes with well-controlled dimensions on substrates. // *Advanced Materials*. – 2004. – V. 16. – № 22. – P. 2052-2057.

236 Lee J., Kim D.H., Hong S.H., Jho J.Y. A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO₂ nanotube arrays prepared by template-assisted method. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – V. 160. – № 1. – P. 1494-1498.

237 Del Ángel-Sánchez K., Vázquez-Cuchillo O., Aguilar-Elguezabal A. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: Effect of synthesis route. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 139. – № 2-3. – P. 423-430.

238 Caruso R.A. Sol-gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials. // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – № 10. – P. 3272-3282.

239 Limmer S.J. Sol-Gel electrophoretic deposition for the growth of oxide nanorods. // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15. – № 5. – P. 427-431.

240 Wu J.M. Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide. // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V. 269. – № 2-4. – P. 347-355.

241 Wu J.M., Zhang T.W., Zeng Y.W. Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity. // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – № 15. – P. 6995-7002.

242 Wu J.M., Hayakawa S., Tsuru K., Osaka A. nanocrystalline titania made from interactions of Ti with hydrogen peroxide solutions containing tantalum chloride. // *Crystal Growth and Design*. – 2002. – V. 2. – № 2. – P. 147-149.

243 Patil U.M., Kulkarni S.B., Deshmukh P.R. Photosensitive nanostructured

TiO₂ grown at room temperature by novel “bottom-up” approached CBD method. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – № 21. – P. 6196-6199.

244 Zhang J., Wang Y., Yu C. Enhanced visible-light photoelectrochemical behaviour of heterojunction composite with Cu₂O nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays. // *New Journal of Chemistry*. – 2014. – V. 38. – № 10. – P. 4975-4984.

245 Bondioli F., Ferrari A.M., Leonelli C. Microwave-hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – V. 84. – № 11. – P. 2728-2730.

246 Zhu Y., Li H., Koltypin Y. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes. // *Chemical Communications*. – 2001. – V. 24. – № 24. – P. 2616-2617.

247 Tian Z.R., Voigt J.A., Liu J. Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – № 41. – P. 12384-12385.

248 Sun X. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. // *Chemistry – A European Journal*. – 2003. – V. 9. – № 10. – P. 2229-2238.

249 Bavykin D.V. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18. – № 21. – P. 2807-2824.

250 Danish R. Rapid synthesis of high surface area anatase titanium oxide quantum dots. // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 8. – P. 12675-12680.

251 Zhu L., An W.J., Springer J.W. Linker-free quantum dot sensitized TiO₂ photoelectrochemical cells. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 8. – P. 6422-6430.

252 Pan L., Zou J.J., Wang S. Quantum dot self-decorated TiO₂ nanosheets. // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49. – № 59. – P. 6593-6595.

253 Kéri O., Bárdos P., Boyadjiev S. Thermal properties of electrospun polyvinylpyrrolidone/titanium tetraisopropoxide composite nanofibers. // *Journal of*

Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – V. 137. – № 4. – P. 1249-1254.

254 Choi H.S., Kim T., Im J.H., Park C.R. Preparation and electrochemical performance of hyper-networked $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon hybrid nanofiber sheets for a battery–supercapacitor hybrid system. // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – № 40. – P. 405402.

255 Viswanathamurthi P., Bhattarai N., Kim C.K. Ruthenium doped TiO_2 fibers by electrospinning. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2004. – V. 7. – № 5. – P. 679-682.

256 Tekmen C. Titania nanofibers prepared by electrospinning. // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – № 29. – P. 4470-4472.

257 Su Y., Wang B., Liu L. Electrospinning of a porous silica fiber-confined titanium dioxide catalyst for the degradation of methyl orange. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2018. – V. 20. – № 10. – P. 1-8.

258 Barakat N.A.M., Abadir M.F., Sheikh F.A. Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 156. – № 2. – P. 487-495.

259 Katsumata K.I., Ohno Y., Tomita K. Preparation of TiO_2 thin films using water-soluble titanium complexes and their photoinduced properties. // *Photochemistry and Photobiology*. – 2011. – V. 87. – № 5. – P. 988-994.

260 Pavasupree S., Suzuki Y., Yoshikawa S., Kawahata R. Synthesis of titanate, TiO_2 (B), and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178. – № 10. – P. 3110-3116.

261 Ding Y. Structure analysis of nanowires and nanobelts by transmission electron microscopy. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – № 33. – P. 12280-12291.

262 Pradhan S.K., Reucroft P.J., Yang F., Dozier A. Growth of TiO_2 nanorods by metalorganic chemical vapor deposition. // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – V. 256. – № 1-2. – P. 83-88.

263 Miao L., Tanemura S., Toh S. Fabrication, characterization and Raman study of anatase- TiO_2 nanorods by a heating-sol–gel template process. // *Journal of*

Crystal Growth. – 2004. – V. 264. – № 1-3. – P. 246-252.

264 Kolen'ko Y.V., Kovnir K.A., Gavrilov A.I. Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide. // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – № 9. – P. 4030-4038.

265 Wang G. Titania from nanoclusters to nanowires and nanoforks. // The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics 2003 24:1. – 2003. – V. 24. – № 1. – P. 355-360.

266 Xu C. и др. Growth and mechanism of titania nanowires // Solid State Commun. Pergamon. – 2003. – V. 126. – № 10. – P. 545–549.

267 Han X., Kuang Q., Jin M. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – № 9. – P. 3152-3153.

268 Yang H.G., Liu G., Qiao S.Z. Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant {001} facets. // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – № 11. – P. 4078-4083.

269 Gao C., Zhen D., He N. Two-dimensional TiO₂ nanoflakes enable rapid SALDI-TOF-MS detection of toxic small molecules (dyes and their metabolites) in complex environments. // Talanta. – 2019. – V. 196. – P. 1-8.

270 Gopal N.O. TiO₂ nano-flakes with high activity obtained from phosphorus doped TiO₂ nanoparticles by hydrothermal method. // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – № 18. – P. 22129-22134.

271 Sheng L., Liao T., Kou L., Sun Z. Single-crystalline ultrathin 2D TiO₂ nanosheets: A bridge towards superior photovoltaic devices. // Materials Today Energy. – 2017. – V. 3. – P. 32-39.

272 Ma R. Layer-by-layer assembled multilayer films of titanate nanotubes, Ag- or Au-loaded nanotubes, and nanotubes/nanosheets with polycations / R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – V. 126. – № 33. – P. 10382-10388.

273 Chen Q., Wang H., Wang C. Activation of molecular oxygen in selectively photocatalytic organic conversion upon defective TiO₂ nanosheets with boosted

separation of charge carriers. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – V. 262. – P. 118258.

274 Chen Y., Tian G., Ren Z. Solvothermal synthesis, characterization, and formation mechanism of a single-layer anatase TiO₂ nanosheet with a porous structure. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 2011. – № 5. – P. 754-760.

275 Wu J.M., Huang B., Wang M., Osaka A. Titania nanoflowers with high photocatalytic activity. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89. – № 8. – P. 2660-2663.

276 Zhang H., Chen G., Bahnemann D.W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications // *J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry*. – 2009. – V. 19. – № 29. – P. 5089–5121.

277 Jafari T. и др. Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances // *Molecules*. – 2016. – V. 21. – № 7.

278 Awasthi G.P. и др. Facile synthesis of ZnO flowers modified graphene like MoS₂ sheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and antibacterial properties // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 682. – P. 208–215.

279 Rameil S. и др. Use of 3-(4-hydroxyphenyl)propionic acid as electron donating compound in a potentiometric aflatoxin M₁-immunosensor // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – V. 661. – № 1. – P. 122–127.

280 Hou Y. и др. Photocatalytic hydrogen production over carbon nitride loaded with WS₂ as cocatalyst under visible light // *Appl. Catal. B Environ.* – 2014. – V. 156–157. – P. 122–127.

281 Zhang J. и др. Titania Nanosheet-Mediated Construction of a Two-Dimensional Titania/Cadmium Sulfide Heterostructure for High Hydrogen Evolution Activity // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – № 5. – P. 734–738.

282 Fu J. и др. Hybrid nanocomposite with visible-light photocatalytic activity: CdS-pillared titanate // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 180. – P. 330–336.

283 Kim H.N. и др. Cocatalyst-Free Photocatalysts for Efficient Visible-Light-Induced H₂ Production: Porous Assemblies of CdS Quantum Dots and

Layered Titanate Nanosheets // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21. – № 16. – P. 3111–3118.

284 Zheng F. и др. Hydrothermal preparation of WO₃ nanorod array and ZnO nanosheet array composite structures on FTO substrates with enhanced photocatalytic properties // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry.* – 2015. – V. 3. – № 29. – P. 7612–7620.

285 Kole A.K., Tiwary C.S., Kumbhakar P. Ethylenediamine assisted synthesis of wurtzite zinc sulphide nanosheets and porous zinc oxide nanostructures: near white light photoluminescence emission and photocatalytic activity under visible light irradiation // *CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry.* – 2013. – V. 15. – № 27. – P. 5515–5525.

286 Liu X. и др. Facile fabrication and photocatalytic properties of ZnO nanorods/ZnSe nanosheets heterostructure // *Superlattices Microstruct.* – 2015. – V. 83. – P. 447–458.

287 Huo N. и др. Abnormal Photocurrent Response and Enhanced Photocatalytic Activity Induced by Charge Transfer between WS₂ Nanosheets and WO₃ Nanoparticles // *ChemPhysChem.* – 2013. – V. 14. – № 18. – P. 4069–4073.

288 Yu X. и др. Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon quantum dots/TiO₂ nanosheet composites // *Carbon N. Y.* – 2014. – V. 68. – P. 718–724.

289 Alaghmandfard A., Ghandi K. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing // *Nanomaterials.* – 2022. – V. 12. – № 2.

290 Lin H. и др. Research Progress on Graphitic Carbon Nitride/Metal Oxide Composites: Synthesis and Photocatalytic Applications // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – V. 23. – № 21.

291 Bai L. и др. Role of transition metal oxides in g-C₃N₄-based heterojunctions for photocatalysis and supercapacitors // *J. Energy Chem.* – 2022. – V. 64. – P. 214–235.

292 Li C., Brewster D., Lee J.-Y. Effects of impregnation sequence for Mo-

modified V-based SCR catalyst on simultaneous Hg(0) oxidation and NO reduction // *Appl. Catal. B Environ.* – 2020. – V. 270. – P. 118854.

293 Martín Vázquez P.E., Brunel F., Raimundo J.M. Recent Electrochemical/Electrical Microfabricated Sensor Devices for Ionic and Polyionic Analytes // *ACS Omega*. American Chemical Society. – 2020. – V. 5. – № 10. – P. 4733–4742.

294 Jeerapan I., Poorahong S. Review—Flexible and Stretchable Electrochemical Sensing Systems: Materials, Energy Sources, and Integrations // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society. – 2020. – V. 167. – № 3. – P. 037573.

295 Buledi J.A. et al. A review on detection of heavy metals from aqueous media using nanomaterial-based sensors // *Environ. Sci. Pollut. Res.* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. – 2021. – V. 28. – № 42. – P. 58994–59002.

296 Ronkainen N.J., Halsall H.B., Heineman W.R. Electrochemical biosensors // *Chem. Soc. Rev.* The Royal Society of Chemistry. – 2010. – V. 39. – № 5. – P. 1747–1763.

297 Tian J. и др. Self-supported Cu₃P nanowire arrays as an integrated high-performance three-dimensional cathode for generating hydrogen from water // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Angew Chem Int Ed Engl. – 2014. – V. 53. – № 36. – P. 9577–9581.

298 Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting // *Chem. Soc. Rev.* Chem Soc Rev. – 2015. – V. 44. – № 15. – P. 5148–5180.

299 Zhou H. и др. Applications of MxSey (M=Fe, Co, Ni) and Their Composites in Electrochemical Energy Storage and Conversion // *Nano-Micro Lett.* 2019 111. Springer. – 2019. – V. 11. – № 1. – P. 1–33.

300 Anu Prathap M.U., Kaur B., Srivastava R. Electrochemical Sensor Platforms Based on Nanostructured Metal Oxides, and Zeolite-Based Materials // *Chem. Rec.* John Wiley and Sons Inc., 2019. V. 19, № 5. P. 883–907.

- 301 Viter R. Metal oxide nanostructures in sensing. // *Nanomaterials Design for Sensing Applications*. – 2019. – P. 41-91.
- 302 Maleki B., Baghayeri M., Ghanei-Motlagh M. Polyamidoamine dendrimer functionalized iron oxide nanoparticles for simultaneous electrochemical detection of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions in environmental waters. // *Measurement*. – 2019. – V. 140. – P. 81-88.
- 303 Murthy H.C.A., Wagassa A.N., Ravikumar C.R., Nagaswarupa H.P. Functionalized metal and metal oxide nanomaterial-based electrochemical sensors. // *Functionalized Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors: Principles, Fabrication Methods, and Applications*. – 2022. – P. 369-392.
- 304 Walcarius A. Mesoporous materials-based electrochemical sensors. // *Electroanalysis*. – 2015. – V. 27. – № 6. – P. 1303-1340.
- 305 Bhattacharjee R., Tanaka S., Moriam S. Porous nanozymes: the peroxidase-mimetic activity of mesoporous iron oxide for the colorimetric and electrochemical detection of global DNA methylation. // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2018. – V. 6. – № 29. – P. 4783-4791.
- 306 Sudha V. Structural and morphological tuning of Cu-based metal oxide nanoparticles by a facile chemical method and highly electrochemical sensing of sulphite. // *Scientific Reports*. – 2021. – V. 11. – № 1.
- 307 Yuan G.Q., Jiang H.F., Lin C., Liao S.J. Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals. // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – V. 303. – № 2. – P. 400-406.
- 308 Vasu D., Keyan A.K., Sakthinathan S. Enhanced electrocatalytic activity of non-metal-doped transition metal oxides for an electrochemical detection of furazolidone. // *Electrocatalysis*. – 2022. – V. 13. – № 3. – P. 348-360.
- 309 Kim Y., Yang S., Kang Y. Transition metal doped Sb@SnO₂ nanoparticles for photochemical and electrochemical oxidation of cysteine. // *Scientific Reports* 2018 8:1. – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 1-8.
- 310 Anusiya A., Jansi Rani B., Ravi G. Transition-metal element (Ni, Co)-doped MgO microflowers for electrochemical biosensor applications. // *JOM*. –

2019. – V. 71. – № 1. – P. 279-284.

311 Maheshwaran S., Kogularasu S., Chen S.M. Ultra-trace detection of sulfathiazole, an anti-infective agent and environmental contaminant, using electrochemical sensing with holmium vanadate-graphene oxide nanocomposites. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2023. – V. 153.

312 Bohari N.A., Siddique Se, Saallah S. Optimization and analytical behavior of electrochemical sensors based on the modification of indium tin oxide (ITO) using PANI/MWCNTs/AuNPs for mercury detection. // Sensors (Switzerland). – 2020. – V. 20. – № 22. – P. 1-17.

313 Maheshwaran S, Balaji R., Chen S.M. Construction of graphene oxide wrapped gadolinium vanadate nanocomposites as an efficient electrocatalyst for the amperometric sensing of sulfadiazine. // Process Safety and Environmental Protection. – 2022. – V. 168. – P. 77-87.

314 Maheshwaran S., Tamilalagan E., Chen S.M. Rationally designed f-MWCNT-coated bismuth molybdate (f-MWCNT@BMO) nanocomposites for the voltammetric detection of biomolecule dopamine in biological samples. // Microchimica Acta. – 2021. – V. 188. – № 9.

315 Akilarasan M., Tamilalagan E., Chen S.M. Rational synthesis of rare-earth lanthanum molybdate covered reduced graphene oxide nanocomposites for the voltammetric detection of Moxifloxacin hydrochloride. // Bioelectrochemistry. – 2022. – V. 146.

316 Maheshwaran S., Balaji R., Chen S.M. Fabrication of 2D-0D Ti₃AlC₂@SmVO₄heterojunction nanocomposites for ultrasensitive electrochemical detection of sulfathiazole in environmental samples. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – V. 10. – № 6.

317 Koohsaryan E. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. // Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis. – 2016. – V. 37. – № 4. – P. 447-467.

318 Trogadas P., Ramani V., Strasser P. Hierarchically structured nanomaterials for electrochemical energy conversion. // Angewandte Chemie (International ed. in English). – 2016. – V. 55. – № 1. – P. 122-148.

- 319 Li Y. Hierarchically structured porous materials for energy conversion and storage. V. 22 / Y. Li, Z. Y. Fu, B. L. Su. – 2012.
- 320 Zhang Q., Myers D., Lan J. Applications of light scattering in dye-sensitized solar cells. V. 14 / Q. Zhang, D. Myers, J. Lan et al.. – 2012.
- 321 Wu S. An overview of hierarchical design of textile-based sensor in wearable electronics / S. Wu // Crystals. – 2022. – V. 12. – № 4.
- 322 Thompson B.R., Horozov T.S., Stoyanov S.D., Paunov V.N. Hierarchically structured composites and porous materials from soft templates: fabrication and applications. // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7. – № 14. – P. 8030-8049.
- 323 Herrera-Beurnio M.C., Hidalgo-Carrillo J., López-Tenllado F.J. Bio-Templating: An emerging synthetic technique for catalysts. A review. // Catalysts. – 2021. – V. 11. – № 11.
- 324 Berglund L.A. Bioinspired wood nanotechnology for functional materials. // Advanced Materials. – 2018. – V. 30. – № 19. – P. 1704285.
- 325 Jeffryes C., Campbell J., Li H. The potential of diatom nanobiotechnology for applications in solar cells, batteries, and electroluminescent devices. // Energy and Environmental Science. – 2011. – V. 4. – № 10. – P. 3930-3941.
- 326 Vogel N., Retsch M. , Fustin C.A. Advances in colloidal assembly: the design of structure and hierarchy in two and three dimensions. // Chemical reviews. – 2015. – V. 115. – № 13. – P. 6265-6311.
- 327 Yang G., Liu Y., Jin S., Zhao C.X. Development of core-shell nanoparticle drug delivery systems based on biomimetic mineralization. // Chembiochem: a European journal of chemical biology. – 2020. – V. 21. – № 20. – P. 2871-2879.
- 328 Matson J.B. Peptide self-assembly for crafting functional biological materials. // Current opinion in solid state & materials science. – 2011. – V. 15. – № 6. – P. 225-235.
- 329 Wang X. Three-dimensional ZnO hierarchical nanostructures: solution phase synthesis and applications. // Materials. – 2017. – V. 10. – № 11.
- 330 Han L. Leaf-templated synthesis of 3D hierarchical porous cobalt oxide

nanostructure as direct electrochemical biosensing interface with enhanced electrocatalysis. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – V. 63. – P. 145-152.

331 Yu H., Guo C., Zhang X. Recent development of hierarchical metal oxides based gas sensors: from gas sensing performance to applications // *Advanced Sustainable Systems*. – 2022. – V. 6. – № 4. – №. 2100370.

332 Meng A., Zhang H., Huangfu B. Bimetal nickel–cobalt phosphide directly grown on commercial graphite substrate by the one-step electrodeposition as efficient electrocatalytic electrode. // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – V. 30. – № 4. – P. 461-468.

333 Samanta S. CuCo₂O₄ based economical electrochemical sensor for the nanomolar detection of hydrazine and metol. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2016. – V. 777. – P. 48-57.

334 Liu Q., Kang X., Xing L. A facile synthesis of nanostructured CoFe₂O₄ for the electrochemical sensing of bisphenol A. // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – № 11. – P. 6156-6162.

335 Su P.G. Fabrication of noble metal (Au, Ag, Pt)/polythiophene/reduced graphene oxide ternary nanocomposites for NH₃ gas sensing at room temperature. // *Analytical Methods*. – 2022. – V. 14. – № 41. – P. 4113-4121.

336 Zhou K., Shen D., Li X. Molybdenum oxide-based metal-organic framework/polypyrrole nanocomposites for enhancing electrochemical detection of dopamine. // *Talanta*. – 2020. – V. 209. – P. 120507.

337 Zhou S., Wei D., Shi H. Sodium dodecyl benzene sulfonate functionalized graphene for confined electrochemical growth of metal/oxide nanocomposites for sensing application. // *Talanta*. – 2013. – V. 107. – P. 349-355.

338 Ponnaiah S.K. New electrochemical sensor based on a silver-doped iron oxide nanocomposite coupled with polyaniline and its sensing application for picomolar-level detection of uric acid in human blood and urine samples. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – V. 122. – № 12. – P. 3037-3046.

339 Lu W., Qin X., Asiri A.M. Facile synthesis of novel Ni(II)-based metal–organic coordination polymer nanoparticle/reduced graphene oxide nanocomposites

and their application for highly sensitive and selective nonenzymatic glucose sensing. // *Analyst.* – 2012. – V. 138. – № 2. – P. 429-433.

340 Septevani A.A., C Evans D.A., Hosseinmardi A. Atomic layer deposition of metal oxide on nanocellulose for enabling microscopic characterization of polymer nanocomposites. // *Small.* – 2018. – V. 14. – № 46. – P. 1803439.

341 Dusoe K.J., Ye X., Kisslinger K. Ultrahigh elastic strain energy storage in metal-oxide-infiltrated patterned hybrid polymer nanocomposites. // *Nano Letters.* – 2017. – V. 17. – № 12. – P. 7416-7423.

342 Chen R., Peng X., Song Y., Du Y. A paper-based electrochemical sensor based on PtNP/COFTFPB–DHZDS@rGO for sensitive detection of furazolidone. // *Biosensors.* – 2022. – V. 12. – № 10. – №. 904.

343 Sahu Y., Hashmi A., Patel R. Potential development of n-doped carbon dots and metal-oxide carbon dot composites for chemical and biosensing. // *Nanomaterials 2022, Vol. 12, Page 3434.* – 2022. – V. 12. – № 19. – №. 3434.

344 Arsalani N., Ghadimi L.S., Ahadzadeh I. Green Synthesized carbon quantum dots/cobalt sulfide nanocomposite as efficient electrode material for supercapacitors. // *Energy and Fuels.* – 2021. – V. 35. – № 11. – P. 9635-9645.

345 Zhao L., Zhang N., He M. A nanozyme-based competitive electrochemical immunosensor for the determination of E-selectin. // *Microchimica Acta.* – 2022. – V. 189. – № 11. – P. 1-10.

346 Zhang J., Lu M., Zhou H. Assessment of salt stress to arabidopsis based on the detection of hydrogen peroxide released by leaves using an electrochemical sensor. // *International Journal of Molecular Sciences 2022, Vol. 23, Page 12502.* – 2022. – V. 23. – № 20. – №. 12502.

347 Molahalli V., Sharma A., Shetty A., Hegde G. SnO₂QDs deposited on GO/PPy-modified glassy carbon electrode for efficient electrochemical hydrogen peroxide sensor. // *Biosensors* – 2022. – V. 12. – № 11. – №. 983.

348 Wahab M.A., Hossain S.M.A., Masud M.K. Nanoarchitected superparamagnetic iron oxide-doped mesoporous carbon nanozymes for glucose sensing. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2022. – V. 366. – №. 131980.

- 349 Zhao P., Huang L., Wang H. An ultrasensitive high-performance baicalin sensor based on C₃N₄-SWCNTs/reduced graphene oxide/cyclodextrin metal-organic framework nanocomposite. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2022. – V. 350. – №. 130853.
- 350 Hu Y. Recent advances in enzyme-free electrochemical hydrogen peroxide sensors based on carbon hybrid nanocomposites. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – V. 9. – № 22. – P. 6970-6990.
- 351 Huang H. Two-dimensional biomaterials: material science, biological effect and biomedical engineering applications. // *Chemical Society reviews*. – 2021. – V. 50. – № 20. – P. 11381-11485.
- 352 Xu L., Zhang X., Wang Z. Low dimensional materials for glucose sensing. // *Nanoscale*. – 2021. – V. 13. – № 25. – P. 11017-11040.
- 353 Casas-Cabanas M., Binotto G., Larcher D. Defect chemistry and catalytic activity of nanosized Co₃O₄. // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – № 9. – P. 1939-1947.
- 354 Trickett C.A., Gagnon K.J., Lee S. Definitive molecular level characterization of defects in UiO-66 crystals. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V. 54. – № 38. – P. 11162-11167.
- 355 Jangizehi A., Schmid F., Besenius P. Defects and defect engineering in Soft Matter. // *Soft Matter*. – 2020. – V. 16. – № 48. – P. 10809-10859.
- 356 Dukov I.L. Nomenclature of inorganic chemistry - IUPAC recommendations 2005. // *Chemistry*. – 2007. – V. 16. – № 6. – P. 561-568.
- 357 Tilley R.J.D. Defects in solids. // *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. – 2018. – P. 1-23.
- 358 Zhang W., Fan G., Yi H. Interfacial engineering of hierarchical transition metal oxide heterostructures for highly sensitive sensing of hydrogen peroxide. // *Small*. – 2018. – V. 14. – № 19. – №. 1703713.
- 359 Pi L., Yang N., Han W. Heterogeneous activation of peroxymonocarbonate by Co-Mn oxides for the efficient degradation of chlorophenols in the presence of a naturally occurring level of bicarbonate. // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. –

V. 334. – P. 1297-1308.

360 Liu Z., Lu Z., Bosman M. Photoactivity and stability Co-enhancement: When localized plasmons meet oxygen vacancies in MgO. // *Small*. – 2018. – V. 14. – № 48. – №. 1803233.

361 Zhang C., Zheng F., Zhang Z. Fabrication of hollow pompon-like Co₃O₄ nanostructures with rich defects and high-index facet exposure for enhanced oxygen evolution catalysis. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7. – № 15. – P. 9059-9067.

362 Yan D., Li Y., Huo J. Defect Chemistry of nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reactions. // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – № 48. – №. 1606459.

363 Sarkar A. The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures. // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11. – № 8. – P. 3414-3444.

364 Zhu K., Shi F., Zhu X., Yang W. The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen evolution reaction. // *Nano Energy*. – 2020. – V. 73. – №. 104761.

365 Xiao Z., Wang Y., Huang Y.C. Filling the oxygen vacancies in Co₃O₄ with phosphorus: an ultra-efficient electrocatalyst for overall water splitting. // *Energy & Environmental Science*. – 2017. – V. 10. – № 12. – P. 2563-2569.

366 Zheng J., Lyu Y., Wang R. Crystalline TiO₂ protective layer with graded oxygen defects for efficient and stable silicon-based photocathode. // *Nature Communications* 2018 9:1. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 1-10.

367 Cai Z., Bi Y., Hu E. Single-crystalline ultrathin Co₃O₄ nanosheets with massive vacancy defects for enhanced electrocatalysis. // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 8. – № 3. – №. 1701694.

368 Chauhan C. Contemporary voltammetric techniques and its application to pesticide analysis: A review. // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 37. – № Part 2. – P. 3231-3240.

369 Wang H., Yong D., Chen S. Oxygen-vacancy-mediated exciton

dissociation in biobr for boosting charge-carrier-involved molecular oxygen activation. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – V. 140. – № 5. – P. 1760-1766.

370 Peng S., Gong F., Li L. Necklace-like multishelled hollow spinel oxides with oxygen vacancies for efficient water electrolysis. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – V. 140. – № 42. – P. 13644-13653.

371 Xu W., Wu K., Wu Y. High-efficiency water splitting catalyzed by NiMoO₄ nanorod arrays decorated with vacancy defect-rich NiTe_x and MoO_y layers. // *Electrochimica Acta*. – 2023. – V. 439. – №. 141712.

372 Hussain A., Zhang X., Shi Y. Oxygen vacancies induced by Pd doping in Ni-P₂O₅/MoO₃ hollow polyhedral heterostructures for highly efficient diethylamine gas sensing. // *Analytical Chemistry*. – 2022. – V. 94. – № 44. – P. 15359-15366.

373 Li P., Zhang Z., Zhuang Z. Pd-doping-induced oxygen vacancies in one-dimensional tungsten oxide nanowires for enhanced acetone gas sensing. // *Analytical Chemistry*. – 2021. – V. 93. – № 20. – P. 7465-7472.

374 Yu Y., Wang X., Gao W. Trivalent cerium-preponderant CeO₂/graphene sandwich-structured nanocomposite with greatly enhanced catalytic activity for the oxygen reduction reaction. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – № 14. – P. 6656-6663.

375 Yang Y., Mao Z., Huang W. Redox enzyme-mimicking activities of CeO₂ nanostructures: Intrinsic influence of exposed facets. // *Scientific Reports* 2016 6:1. – 2016. – V. 6. – № 1. – P. 1-7.

376 Elahi B., Mirzaee M., Darroudi M. Role of oxygen vacancies on photocatalytic activities of green synthesized ceria nanoparticles in *Cydonia oblonga* miller seeds extract and evaluation of its cytotoxicity effects. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 816. – №. 152553.

377 Jampaiah D., Chalkidis A., Sabri Y.M., Bhargava S.K. Role of ceria in the design of composite materials for elemental mercury removal. // *The Chemical Record*. – 2019. – V. 19. – № 7. – P. 1407-1419.

378 Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and

catalytic applications of CeO₂-based materials. // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116. – № 10. – P. 5987-6041.

379 Wang G., He X., Wang L. Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. // *Microchimica Acta* 2012 180:3. – 2012. – V. 180. – № 3. – P. 161-186.

380 Wilson R. Glucose oxidase: an ideal enzyme. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 1992. – V. 7. – № 3. – P. 165-185.

381 Chen X., Tian X., Zhao L. Nonenzymatic sensing of glucose at neutral pH values using a glassy carbon electrode modified with graphene nanosheets and Pt-Pd bimetallic nanocubes. // *Microchimica Acta*. – 2014. – V. 181. – № 7-8. – P. 783-789.

382 Rassaei L., Marken F., Sillanpää M. Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring. // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2011. – V. 30. – № 11. – P. 1704-1715.

383 Lu L. Multivariate nanocomposites for electrochemical sensing in the application of food. // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2019. – V. 118. – P. 759-769.

384 Praveen P., Viruthagiri G., Mugundan S., Shanmugam N. Sol-gel synthesis and characterization of pure and manganese doped TiO₂ nanoparticles - A new NLO active material. // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – V. 120. – P. 548-557.

385 Mudunkotuwa I.A. Histidine adsorption on TiO₂ nanoparticles: An integrated spectroscopic, thermodynamic, and molecular-based approach toward understanding nano-bio interactions. // *Langmuir*. – 2014. – V. 30. – P. 8751 – 8760.

386 Okazaki S., Aoki T., T.K. The adsorption of basic α -amino acids in an aqueous solution by titanium(IV) oxide. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1981. – V. 54. – P. 1595-1599.

387 Kandegedara A. Noncomplexing tertiary amines as «better» buffers covering the range of pH 3-11. Temperature dependence of their acid dissociation constants. // *Analytical Chemistry*. – 1999. – V. 71. – № 15. – P. 3140-3144.

388 Glasoe P.K. Use of glass electrodes to measure acidities in deuterium oxide.

// Journal of Physical Chemistry. – 1960. – V. 64. – № 1. – P. 188-190.

389 Covington A.K., Paabo M., Robinson R.A., Bates R.G. Use of the glass electrode in deuterium oxide and the relation between the standardized pD (paD) scale and the operational pH in heavy water. // Analytical Chemistry. – 1968. – V. 40. – № 4. – P. 700-706.

390 Kręzel A. A formula for correlating pKa values determined in D₂O and H₂O. // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2004. – V. 98. – № 1. – P. 161-166.

391 Butt H.-J. Physics and chemistry of interfaces. Phys. Chem. Interfaces / H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl. – 2003. – 1-355 c.

392 Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. // Journal of the American Chemical Society. – 1940. – V. 62. – № 7. – P. 1723-1732.

393 Yalkowsky S.H., He Y., Handbook P.J. of Aqueous solutions data / P. J. S. H. Yalkowsky, Y. He. – Second. – USA : CRC Press Taylor & Francis Group, 2010. – 1-1622 c.

394 J.B. Dalton C.L.A.S. Solubilities of amino acids. // J. Biol. Chem. – 1935. – V. 109. – P. 241-248.

395 Hayashi K., Matsuda T., Takeyama T., Hino T. Solubilities studies of basic amino acids. // Agricultural and Biological Chemistry. – 1966. – V. 30. – № 4. – P. 378-384.

396 Giraldo J.D., Rivas B.L., Elgueta E., Mancisidor A. Metal ion sorption by chitosan–tripolyphosphate beads. // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – V. 134. – № 46. – P. 1-9.

397 Do D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics / D. D. Do. – London, UK : Imperial College Press, 1998.

398 Basiuk V.A. Comparative study of amino acid adsorption on bare and octadecyl silica from water using high-performance liquid chromatography. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1996. – V. 118. – № 1-2. – P. 127-140.

399 Koutsoukos P.G. Protein adsorption on hematite (α-Fe₂O₃) surfaces. //

Journal of Colloid and Interface Science. – 1983. – V. 95. – № 2. – P. 385-397.

400 Norde W., MacRitchie F., Nowicka G., Lyklema J. Protein adsorption at solid-liquid interfaces: Reversibility and conformation aspects. // Journal of Colloid And Interface Science. – 1986. – V. 112. – № 2. – P. 447-456.

401 Pendleton P. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 240. – № 1. – P. 1-8.

402 Huber R.G., a Margreiter M., Fuchs J.E. Heteroaromatic Pi-stacking energy landscapes heteroaromatic π -stacking energy landscapes. // J. Chem. Inf. Model. – 2014. – V. 54. – P. 1371-1379.

403 Olsztynska S., Dupuy N., Vrielynck L., Komorowska M. Water evaporation analysis of L-phenylalanine from initial aqueous solutions to powder state by vibrational spectroscopy. // Applied Spectroscopy. – 2006.

404 Kosmulski M. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 99. – № 3. – P. 255-264.

405 Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1960. – V. 846. – P. 3973.

406 Sushko I., Novotarskyi S., Körner R. Online chemical modeling environment (OCHEM): Web platform for data storage, model development and publishing of chemical information. // Journal of Computer-Aided Molecular Design. – 2011. – V. 25. – № 6. – P. 533-554.

407 Giacomelli C. Aspartic acid adsorption onto TiO₂ particles surface. Experimental data and model calculations. // Langmuir. – 1995. – № 16. – P. 3483-3490.

408 Fleming G.J., Adib K., Rodriguez J.A. Proline adsorption on TiO₂(1 1 0) single crystal surface: A study by high resolution photoelectron spectroscopy. // Surface Science. – 2007. – V. 601. – № 24. – P. 5726-5731.

- 409 Szieberth D. Adsorption of glycine on the anatase (101) surface: An ab initio study. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. - V12. – P. 1033-11040.
- 410 Muir J.M.R. Computational study of cysteine interaction with the rutile TiO₂(110) surface. // *Surface Science*. – 2013. – V. 617. – P. 60-67.
- 411 Deiana C., Sakhno Y., Fabbiani M. Direct synthesis of amides from carboxylic acids and amines by using heterogeneous catalysts: Evidence of surface carboxylates as activated electrophilic species. // *ChemCatChem*. – 2013. – V. 5. – P. 920-930.
- 412 Tonner R. Adsorption of proline and glycine on the TiO₂(110) surface: A density functional theory study / R. Tonner // *ChemPhysChem*. – 2010. – V. 11(5). – № 1053-61.
- 413 Fleming G.J., Adib K., Rodriguez J.A. The adsorption and reactions of the amino acid proline on rutile TiO₂(1 1 0) surfaces. // *Surface Science*. – 2008. – V. 602. – P. 2029-2038.
- 414 Qiu T.Z. STM study of glycine on TiO₂(110) single crystal surfaces. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 303. – № 229-35.
- 415 Ojamäe L., Aulin C., Pedersen H., Käll P.O. IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO₂nanoparticles. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 296. – № 71-8.
- 416 Chen Z., Wei C., Li S. CdS/CdSe Co-sensitized Solar Cells Based on Hierarchically Structured SnO₂/TiO₂ Hybrid Films. // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – V. 11. – № 1.
- 417 Roddick-Lanzilotta A.D. An in situ infrared spectroscopic study of glutamic acid and of aspartic acid adsorbed on TiO₂: Implications for the biocompatibility of titanium. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – V. 227. – № 1. – P. 48-54.
- 418 Pantaleone S. Canonical, Deprotonated, or Zwitterionic? A computational study on amino acid interaction with the TiO₂(101) anatase surface. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – № 26. – P. 14156-14165.

- 419 Shchelokov A., Palko N., Potemkin V. Adsorption of native amino acids on nanocrystalline TiO₂: Physical chemistry, QSPR, and theoretical modeling. // *Langmuir*. – 2019. – V. 35. – № 2.
- 420 Nolan N.T. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO₂ photocatalysts. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 36. – P. 16151-16157.
- 421 Pambudi A.B., Kurniawati R., Iryani A., Hartanto D. Effect of calcination temperature in the synthesis of carbon doped TiO₂ without external carbon source. // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2049. – № 020074.
- 422 Primet M. Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – V. 75. – № 9. – P. 1216-1220.
- 423 Lewis K.E. Infra-red study of the surface of rutile. // *Transactions of the Faraday Society*. – 1966. – V. 62. – P. 204-214.
- 424 Zhang J., Sun P., Jiang P. The formation mechanism of TiO₂ polymorphs under hydrothermal conditions based on the structural evolution of [Ti(OH)_h(H₂O)_{6-h}]_{4-h} monomers. // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – V. 7. – № 19. – P. 5764-5771.
- 425 Xu Y., Lin H., Li L. Precursor-directed synthesis of well-faceted brookite TiO₂ single crystals for efficient photocatalytic performances. // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – V. 3. – № 44. – P. 22361-22368.
- 426 Kinsinger N.M., Wong A., Li D. Nucleation and crystal growth of nanocrystalline anatase and rutile phase TiO₂ from a water-soluble precursor. // *Crystal Growth and Design*. – 2010. – V. 10. – № 12. – P. 5254-5261.
- 427 Zhang J., Xu Q., Li M. UV Raman Spectroscopic study on TiO₂. II. Effect of nanoparticle size on the outer/inner phase transformations. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 5. – P. 1698-1704.
- 428 Zhang J., Li M., Feng Z. UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the Bulk. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 110. – № 2. – P. 927-935.
- 429 J. Jackman M. Photoelectron Spectroscopy study of stoichiometric and

reduced anatase TiO₂(101) surfaces: The Effect of Subsurface Defects on Water Adsorption at Near-Ambient Pressures. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – № 24. – P. 13682-13690.

430 Erdem B., Hunsicker R.A., Simmons G.W. XPS and FTIR Surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation. // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – № 9. – P. 2664-2669.

431 Nagaveni K., Hegde M.S., Ravishankar N. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – № 7. – P. 2900-2907.

432 Naumkin A.V. Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. – 2012.

433 Wu C.Y., Tu K.J., Deng J.P. Markedly enhanced surface hydroxyl groups of TiO₂ nanoparticles with superior water-dispersibility for photocatalysis. // *Materials*. – 2017. – V. 10. – № 5. – P. 566.

434 Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. // ред. D. D. Eley et al.. – Academic Press, 1966. – V. 16. – P. 179-274.

435 Herrmann M. Über die chemie der oberfläche des titandioxids. IV. Austausch von hydroxidionen gegen fluoridionen. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1970. – V. 372. – № 3. – P. 308-313.

436 Veen J.A.R. van. An enquiry into the surface chemistry of TiO₂ (anatase). // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – V. 162. – № 2. – P. 215-229.

437 Veen J.A.R. A method for the quantitative determination of the basic{,} acidic{,} and total surface hydroxy content of TiO₂. // *J. Chem. Soc.{,} Chem. Commun.* – 1985. – № 23. – P. 1656-1658.

438 Ohtani B., Okugawa Y., Nishimoto S., Kagiya T. Photocatalytic activity of titania powders suspended in aqueous silver nitrate solution: correlation with pH-dependent surface structures. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91. – № 13. – P. 3550-3555.

439 Wang Q., Li W., Hung I. Mapping the oxygen structure of γ -Al₂O₃ by high-field solid-state NMR spectroscopy. // *Nature Communications*. – 2020. –

V. 11. – № 1. – P. 3620.

440 Kida T., Oka T., Nagano M. Synthesis and application of stable copper oxide nanoparticle suspensions for nanoparticulate film fabrication. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90. – № 1. – P. 107-110.

441 Korina E., Morozov R., Arkhipushkin I., Bol'shakov O. Surface dehydroxylation of nanocrystalline TiO₂. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – V. 126. – P. 108478.

442 Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy / J. F. Moulder, W. F. Stickle, W. M. Sobol, K. D. Bomben. – 1992. – P. 261.

443 Biesinger M.C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. // *Surface and Interface Analysis*. – 2017. – V. 49. – № 13. – P. 1325-1334.

444 Morozov R.S., Golovin M.S., Uchaev D.A., Bol'shakov O. Polytriazine imide-LiCl semiconductor for highly efficient photooxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. // *Journal of Chemical Sciences*. – 2021. – V. 133. – № 4. – P. 1-17.

445 Thomas A., Fischer A., Goettmann F. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – V. 18. – № 41. – P. 4893.

446 Li G., Nie X., Gao Y., An T. Can environmental pharmaceuticals be photocatalytically degraded and completely mineralized in water using g-C₃N₄/TiO₂ under visible light irradiation?—Implications of persistent toxic intermediates. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 180. – P. 726-732.

447 Liu J., Yuan X., Sun J. Creating triazine units to bridge carbon nitride with titania for enhanced hydrogen evolution performance. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – V. 608. – P. 2768-2778.

448 Xiong C., Ren Q., Liu X. Fenton activity on RhB degradation of magnetic g-C₃N₄/diatomite/Fe₃O₄ composites. // *Applied Surface Science*. – 2021. – V. 543. – P. 148844.

449 Vignesh S. Interfacial coupling effects in α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ composite magnetically separable heterojunction with upgraded Z-scheme photocatalytic

performance of mixed organic pollutant degradation. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – V. 169. – P. 110869.

450 Kormann C. Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α -Fe₂O₃, ZnO, TiO₂. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1989. – V. 48. – № 1. – P. 161-169.

451 Zhou X., Jin B., Chen R. Synthesis of porous Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts. // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – V. 48. – № 4. – P. 1447-1452.

452 Zhu A., Qiao L., Tan P., Pan J. Interfaces of graphitic carbon nitride-based composite photocatalysts. // *Inorg. Chem. Front.* – 2020. – V. 7. – № 23. – P. 4754-4793.

453 Horvath-Bordon E., Kroke E., Svoboda I. Alkalicymelurates{,} M₃[C₆N₇O₃]·xH₂O{,} M = Li{,} Na{,} K{,} Rb{,} Cs: UV-luminescent and thermally very stable ionic tri-s-triazine derivatives. // *Dalton Trans.* – 2004. – № 22. – P. 3900-3908.

454 Liu H., Chen D., Wang Z. Microwave-assisted molten-salt rapid synthesis of isotype triazine-/heptazine based g-C₃N₄ heterojunctions with highly enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 203. – P. 300-313.

455 Lu X., Xu K., Chen P. Facile one step method realizing scalable production of g-C₃N₄ nanosheets and study of their photocatalytic H₂ evolution activity. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – № 44. – P. 18924-18928.

456 Niu P., Zhang L., Liu G., Cheng H.M. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – V. 22. – № 22. – P. 4763-4770.

457 Tseng I.H., Sung Y.M., Chang P.Y., Chen C.Y. Anatase TiO₂-decorated graphitic carbon nitride for photocatalytic conversion of carbon dioxide. // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 1. – P. 146.

458 Wang Y., Yu J., Peng W. Novel multilayer TiO₂ heterojunction decorated

by low g-C₃N₄ content and its enhanced photocatalytic activity under UV, visible and solar light irradiation. // *Scientific Reports* 2019 9:1. – 2019. – V. 9. – № 1. – P. 1-14.

459 El-Akaad S., Morozov R., Golovin M., Bol'shakov O. A novel electrochemical sensor for the detection of fipronil and its toxic metabolite fipronil sulfone using TiO₂-polytriazine imide submicrostructured composite as an efficient electrocatalyst. // *Talanta*. – 2022. – V. 238. – № 123025.

460 Haider Z. Facile preparation of hierarchical TiO₂ nano structures: Growth mechanism and enhanced photocatalytic H₂ production from water splitting using methanol as a sacrificial reagent. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – V. 6. – № 13. – P. 10342-10352.

461 Li Y. Recent progress and strategies for enhancing photocatalytic water splitting. // *Materials Today Sustainability*. – 2020. – V. 9. – P. 100032.

462 Huang J. и др. Construction of PDI_{sa}/BiOBr type-I scheme heterojunction for efficient ciprofloxacin photocatalytic degradation // *Environ. Sci. Pollut. Res.* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. – 2023. – V. 30. – № 7. – P. 19210–19223.

463 Jabbar Z.H. и др. Photocatalytic degradation of Congo red dye using magnetic silica-coated Ag₂WO₄/Ag₂S as Type I heterojunction photocatalyst: Stability and mechanisms studies // *Mater. Sci. Semicond. Process.* Pergamon. – 2023. – V. 153. – P. 107151.

464 Shi W. и др. Effect of different carbon dots positions on the transfer of photo-induced charges in type I heterojunction for significantly enhanced photocatalytic activity // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier. – 2023. – V. 304. – P. 122337.

465 Alimohammadi E. и др. Plasmonic resonance and type-I heterojunction interface in SrTiO₃/CZTS/Ag nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants // *Mater. Today Chem.* Elsevier. – 2023. – V. 28. – P. 101378.

466 Zhao L. и др. Roles of the active species involved in the photocatalytic

oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde on TiO₂ under UV light: Experimental and DFT studies // *J. Mol. Catal. A Chem.* Elsevier. – 2016. – V. 420. – P. 82–87.

467 Giannakoudakis D.A. и др. Mechanistic and kinetic studies of benzyl alcohol photocatalytic oxidation by nanostructured titanium (hydro)oxides: Do we know the entire story? // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier. – 2023. – V. 320. – P. 121939.

468 Rahimi R., Moshari M., Rabbani M., Azad A. Photooxidation of benzyl alcohols and photodegradation of cationic dyes by Fe₃O₄@sulfur/reduced graphene oxide as catalyst. // *RSC Advances.* – 2016. – V. 6. – № 47. – P. 41156-41164.

469 Phuangburee T., Solonenko D., Plainpan N. Surface modification of graphene oxide via noncovalent functionalization with porphyrins for selective photocatalytic oxidation of alcohols. // *New Journal of Chemistry.* – 2020. – V. 44. – № 20. – P. 8264-8272.

470 Chen L., Tang J., Song L.N. Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons. // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2019. – V. 242. – P. 379-388.

471 Jin J., Huang H., Chen C. Benzyl Alcohol Photo-oxidation Based on Molecular Electronic Transitions in Metal Halide Perovskites. // *ACS Photonics.* – 2023. – V. 10. – № 3. – P. 772-779.

472 Wu L. Heteropolyacids-Immobilized Graphitic Carbon Nitride: Highly Efficient Photo-Oxidation of Benzyl Alcohol in the Aqueous Phase. // *Engineering.* – 2021. – V. 7. – № 1. – P. 94-102.

473 Sun X., Luo X., Zhang X. Enhanced Superoxide Generation on Defective Surfaces for Selective Photooxidation. // *Journal of the American Chemical Society.* – 2019. – V. 141. – № 9. – P. 3797-3801.

474 Chen Z., Wang J., Zhai G. Hierarchical yolk-shell WO₃ microspheres with highly enhanced photoactivity for selective alcohol oxidations. // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2017. – V. 218. – P. 825-832.

475 Yang X., Zhao H., Feng J. Visible-light-driven selective oxidation of alcohols using a dye-sensitized TiO₂-polyoxometalate catalyst. // *Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 351. – P. 59-66.

476 Xiao X., Zheng C., Lu M. Deficient Bi₂₄O₃₁Br₁₀ as a highly efficient photocatalyst for selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde under blue LED irradiation. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 228. – P. 142-151.

477 Schmitt-Kopplin P. Capillary electrophoresis – mass spectrometry: Survey on developments and applications 2003–2004. // *Electrophoresis*. – 2005. – V. 26. – № 7-8. – P. 1209-1220.

478 Tsunoda M. Recent advances in methods for the analysis of catecholamines and their metabolites. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2006. – V. 386. – № 3. – P. 506-514.

479 Kałużna-Czaplińska J. Current medical research with the application of coupled techniques with mass spectrometry. // *Medical science monitor: international medical journal of experimental and clinical research*. – 2011. – V. 17. – № 5. – P. RA117-23.

480 Mahmoudi-Moghaddam H. Development of the electrochemical biosensor for determination of antibiotic drug isoniazid using ds-DNA/Carbon/La³⁺/CuO/CPE. // *Measurement*. – 2022. – V. 189. – P. 110580.

481 Soltani N., Khayatkashani M., Ebrahimian J. A novel modified CPE using CE-ZnO-Lapis lazuli nanocomposite as a sensitive electrochemical sensor for the determination of anti-cancer drug of etoposide. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 968. – P. 171900.

482 Salamanca-Neto C.A.R., Hatumura P.H., Tarley C.R.T., Sartori E.R. Electrochemical evaluation and simultaneous determination of binary mixture of antihypertensives hydrochlorothiazide and enalapril in combined dosage forms using carbon nanotubes paste electrode. // *Ionics*. – 2015. – V. 21. – № 6. – P. 1615-1622.

483 Sharma A., Kumar V., Shahzad B. Worldwide pesticide usage and its

impacts on ecosystem. // *SN Applied Sciences*. – 2019. – V. 1. – № 11.

484 Goujon E., Richard C., Goupil P., Ledoigt G. Cytotoxicity on allium cepa of the two main sulcotrione photoproducts, xanthene-1,9-dione-3,4-dihydro-6-methylsulphonyl and 2-chloro-4-mesybenzoic acid. // *Pesticide biochemistry and physiology*. – 2015. – V. 124. – P. 37-42.

485 Goujon E., Maruel S., Richard C. Transformation of the herbicide sulcotrione into a root growth enhancer compound by sequential photolysis and hydrolysis. // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2016. – V. 64. – № 3. – P. 563-569.

486 Wang J., Wang Z., Wang W. Synthesis, modification and application of titanium dioxide nanoparticles: a review. // *Nanoscale*. – 2022. – V. 14. – № 18. – P. 6709-6734.

487 Hayashi A. Intercalation of 2-aminoethanethiol into layered titanium phosphate and its adsorption of heavy metal ions. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2002. – V. 75. – № 9. – P. 1991-1996.

488 Takahashi H. Characterization of semicrystalline titanium(IV) phosphates and their selectivity of cations and lithium isotopes. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – № 8. – P. 2513-2518.

489 Liu J., Wei X., Yu Y. Uniform core-shell titanium phosphate nanospheres with orderly open nanopores: a highly active Brønsted acid catalyst. // *Chemical Communications*. – 2010. – V. 46. – № 10. – P. 1670-1672.

490 Sarkar K. Enhancement in microporosity and catalytic activity on grafting silica and organosilica moieties in lamellar titanium phosphate framework. // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 343. – № 1-2. – P. 55-61.

491 Santos-Peña J., Soudan P., Cruz-Yusta M., Franger S. Increasing the electrochemical activity of transition metal phosphates in lithium cells by treatment with intimate carbon: The case of titanium phosphate. // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – № 23. – P. 4841-4849.

492 Promoting effect of layered titanium phosphate on the electrochemical and photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells / P. Cheng, R. Chen, J. Wang

et al.. – 2010. – V. 5(8). – № 1313-9.

493 Jia K., Pan B., Lv L. Impregnating titanium phosphate nanoparticles onto a porous cation exchanger for enhanced lead removal from waters. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 331. – № 2. – P. 453-457.

494 Kapnisti M., Noli F., Misaelides P. Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication. // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 342. – P. 184-195.

495 Ortíz-Oliveros H.B., Flores-Espinosa R.M., Ordoñez-Regil E., Fernández-Valverde S.M. Synthesis of α -Ti(HPO₄)₂·H₂O and sorption of Eu (III). // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 236. – P. 398-405.

496 Peng W., Du S., Shaoning Z. Constructing mesoporous phosphated titanium oxide for efficient Cr(III) removal. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – V. 384. – № 121278.

497 Sahu B.B. Cation exchange and sorption properties of crystalline alpha-titanium(IV) phosphate. // *Journal of colloid and interface science*. – 2002. – V. 248. – № 2. – P. 221-230.

498 Ban T., Asano K., Takai-Yamashita C., Ohya Y. Bottom-up synthesis of titanophosphate nanosheets by the aqueous solution process. // *Nanoscale Advances*. – 2020. – V. 2. – № 8. – P. 3542-3549.

499 Carvajal M.E., Brito J.L., Bastardo-González E., Méndez F.J. Adsorption properties of novel layered titanium phosphate prepared from mesoporous titania by sol-gel processing. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2021. – V. 97. – № 2. – P. 431-440.

500 Jia K., Pan B., Zhang Q. Adsorption of Pb²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ from waters by amorphous titanium phosphate. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 318. – № 2. – P. 160-166.

501 Wang X., Yang X., Cai J. Novel flower-like titanium phosphate microstructures and their application in lead ion removal from drinking water. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – № 19. – P. 6718-6722.

502 Guo S.Y. Constructing a novel hierarchical 3D flower-like nano/micro titanium phosphate with efficient hydrogen evolution from water splitting. // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 267. – P. 9-13.

503 Guo S.Y., Han S., Chi B. Synthesis of shape-controlled mesoporous titanium phosphate nanocrystals: The hexagonal titanium phosphate with enhanced hydrogen generation from water splitting. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 6. – P. 2446-2453.

504 Kobayashi M. Synthesis of titanium dioxide nanocrystals with controlled crystal- and micro-structures from titanium complexes. // *Nanomaterials and Nanotechnology*. – 2013. – V. 3. – № 1.

505 Truong Q.D., Dien L.X., Vo D.V.N, Le T.S Controlled synthesis of titania using water-soluble titanium complexes: A review. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – V. 251. – P. 143-163.

506 Yada M., Inoue Y., Sakamoto A. Synthesis and controllable wettability of micro-and nanostructured titanium phosphate thin films formed on titanium plates. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – V. 6. – № 10. – P. 7695-7704.

507 Kalaimani N., Ramya K., Aarthi R., Ramachandra Raja C. Growth and characterization of solution grown nonlinear optical ammonium tartrate crystal. // *Rasayan Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 11. – № 3. – P. 1263-1269.

508 Badawi H.M. Analysis of the infrared and Raman spectra of phenylacetic acid and mandelic (2-hydroxy-2-phenylacetic) acid. // *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*. – 2011. – V. 78. – № 3. – P. 1162-1167.

509 Attia A., Wang Q., Huang X., Yang Y. Titanium phosphates as positive electrode in lithium-ion batteries: Composition, phase purity and electrochemical performance. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2012. – V. 16. – № 4. – P. 1461-1471.

510 Janusz W., Khalameida S., Skwarek E. Modification of titanium phosphate precipitated from titanylsulfate. / *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – V. 135. – P. 1-10.

511 Preparation and characterization of anisotropic ammonium titanium

phosphate crystals via hydrothermal route – Текст : электронный. – Request PDF.

– URL:

https://www.researchgate.net/publication/296292593_Preparation_and_characterization_of_anisotropic_ammonium_titanium_phosphate_crystals_via_hydrothermal_route

(дата обращения: 13.08.2024).

512 Bao C., Guo Y., Song L. Facile synthesis of poly(vinyl alcohol)/ α -titanium phosphate nanocomposite with markedly enhanced properties. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50. – № 19. – P. 11109-11116.

513 Güler H. A rapid synthesis of sodium titanium phosphate, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ by using microwave energy. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 99. – № 2-3. – P. 394-397.

514 Maslova M.V., Rusanova D., Naydenov V. Formation of titanium phosphate composites during phosphoric acid decomposition of natural sphene. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – V. 181. – № 12. – P. 3357-3365.

515 Maduraiveeran G. Earth-abundant transition metal and metal oxide nanomaterials: Synthesis and electrochemical applications. // *Progress in Materials Science*. – 2019. – V. 106. – P. 100574.

516 Agnihotri A.S. Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: A state-of-art review. // *Applied Surface Science Advances*. – 2021. – V. 4. – P. 100072.

517 Gonçalves J.M., Martins P.R., Rocha D.P. Recent trends and perspectives in electrochemical sensors based on MOF-derived materials. // *J. Mater. Chem. C*. – 2021. – V. 9. – № 28. – P. 8718-8745.

518 Daniel M., Mathew G., Anpo M., Neppolian B. MOF based electrochemical sensors for the detection of physiologically relevant biomolecules: An overview. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – V. 468. – P. 214627.

519 Pistone A. Current trends on turning biomass wastes into carbon materials for electrochemical sensing and rechargeable battery applications. // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2020. – V. 26. – P. 100374.

520 Maduraiveeran G. Carbon nanomaterials: Synthesis, properties and

applications in electrochemical sensors and energy conversion systems. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – V. 272. – P. 115341.

521 Shahzad F. 2D Transition metal carbides (MXene) for electrochemical sensing: A review. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2022. – V. 52. – № 4. – P. 848-864.

522 Gui J.-C. Lamellar MXene: A novel 2D nanomaterial for electrochemical sensors. // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2021. – V. 51. – № 11. – P. 1509-1522.

523 Ezzah Ab Latif F., Numan A., Mubarak N.M. Evolution of MXene and its 2D heterostructure in electrochemical sensor applications. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – V. 471. – P. 214755.

524 Potentiometric sensors // *Chemical Sensors and Biosensors*. – John Wiley & Sons, Ltd, 2012. – P. 165-216.

525 Pandiyan R., Vinothkumar V., Chen S.M. Integrated LaFeO₃/rGO nanocomposite for the sensitive electrochemical detection of antibiotic drug metronidazole in urine and milk samples. // *Applied Surface Science*. – 2023. – V. 635. – P. 157672.

526 Piñón-Balderrama C.I., Leyva-Porras C., Conejo-Dávila A.S. Electrochemical perovskite-based sensors for the detection of relevant biomarkers for human kidney health. // *Chemosensors 2023*, Vol. 11, Page 507. – 2023. – V. 11. – № 9. – P. 507.

527 Jiang H. Preparation, characterization and electrochemical properties of La₂CuO₄@Au as a novel bifunctional oxygen electrode. // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2020. – V. 15. – № 10. – P. 9933-9939.

528 Ding Z., Liu C., Yang B. The efficient degradation of high concentration phenol by Nitrogen-doped perovskite La₂CuO₄ via catalytic wet air oxidation: Experimental study and DFT calculation. // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – V. 322. – P. 124310.

529 Kaluzhskikh M.S., Kazakov S.M., Mazo G.N. High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln₂CuO₄, Ln=Pr, Nd and

Sm. // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – № 3. – P. 698-704.

530 Lahmar H., Benamira M., Messaadia L. Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd_2CuO_4 . // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 816. – P. 152629.

531 Wang X.T., Li B., Kong D.R. T- and T'-type layered perovskite Ln_2CuO_4 nanocrystals for enhanced sensing detection of hydrogen peroxide. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 911. – P. 165037.

532 Chaudhari V.N. Sr-doped Sm_2CuO_4 cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. // Solid State Ionics. – 2014. – V. 268. – № Part A. – P. 140-149.

533 Marzougui B., Marzouki A., Ben Smida Y., Marzouki R. The Cuprate Ln_2CuO_4 (Ln: Rare Earth): Synthesis, crystallography, and applications. // Crystal Growth and Chirality - Technologies and Applications. – 2023.

534 Tsukada A., Krockenberger Y., Noda M. New class of T'-structure cuprate superconductors. // Solid State Communications. – 2005. – V. 133. – № 7. – P. 427-431.

535 Marzougui B., Marzouki A., Ben Smida Y., Marzouki R. The Cuprate Ln_2CuO_4 (Ln: Rare Earth): Synthesis, crystallography, and applications. // Crystal Growth and Chirality / ред. R. Marzouki, T. Akitsu. – Rijeka : IntechOpen, 2023.

536 Ruan W., Hu C., Zhao J. Relationship between the parent charge transfer gap and maximum transition temperature in cuprates. // Science Bulletin. – 2016. – V. 61. – № 23. – P. 1826-1832.

537 Barends R., Shabani A., Lamata L. Digitized adiabatic quantum computing with a superconducting circuit. // Nature. – 2016. – V. 534. – № 7606. – P. 222-226.

538 Gui X. Chemistry in Superconductors. // Chemical Reviews. – 2021. – V. 121. – № 5. – P. 2966-2991.

539 Khandale A.P., Pahune B.S., Bhoga S.S. Development of $Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4\pm\delta}$ mixed ion-electron conducting system as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – № 29. – P. 15417-15435.

540 Bo L., Na L., Liping S. Rare-earth elements doped Nd₂CuO₄ as Cu-based cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 870. – P. 159397.

541 Li Q., Zhao H., Huo L. Electrode properties of Sr doped La₂CuO₄ as new cathode material for intermediate-temperature SOFCs. // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V. 9. – № 7. – P. 1508-1512.

542 Kharton V.V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 174. – № 1. – P. 135-149.

543 Zhang Z., Chen X., Zhang X. Synthesis of Cu₂O/La₂CuO₄ nanocomposite as an effective heterostructure photocatalyst for H₂ production. // *Catalysis Communications*. – 2013. – V. 36. – P. 20-24.

544 Lahmar H. Photocatalytic generation of hydrogen under visible light on La₂CuO₄. // *Bulletin of Materials Science*. – 2015. – V. 38. – № 4. – P. 1043-1048.

545 Kumar P., Vijay Jagtap A., Gupta S., Vinod C.P. La–Cu based heterogeneous perovskite catalyst for highly selective benzene hydroxylation under mild conditions. // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2022. – V. 17. – № 23. – P. e202200788.

546 Velasquez M. Selective conversion of glycerol to hydroxyacetone in gas phase over La₂CuO₄ catalyst. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Т. 160-161. – P. 606-613.

547 dos Santos-Gómez L., Porrás-Vázquez J.M., Hurtado J. Stability and electrochemical performance of nanostructured La₂CuO_{4+δ} cathodes. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 788. – P. 565-572.

548 Dharmadhikari D.V. Template free hydrothermal synthesis and gas sensing application of lanthanum cuprate (La₂CuO₄): Effect of precursors on phase formation and morphology. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 590. – P. 486-493.

549 Wang B., Yuan Y., Wang C. Effects of Ni addition on the response of La₂CuO₄ sensing electrode for NO sensor. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 252. – P. 37-43.

550 Asiri A.M. Development of highly efficient non-enzymatic nitrite sensor using La_2CuO_4 nanoparticles. // *Microchemical Journal*. – 2020. – V. 159. – P. 105527.

551 Wang X.T., Li B., Kong D.R. T- and T'-type layered perovskite Ln_2CuO_4 nanocrystals for enhanced sensing detection of hydrogen peroxide. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 911. – P. 165037.

552 Lourencao B.C. Simultaneous determination of antihypertensive drugs by flow injection analysis using multiple pulse amperometric detection with a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2015. – V. 754. – P. 154-159.

553 Gusakova A.M. Determination of enalapril by stripping voltammetry at a mercury film electrode. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2005. – V. 60. – № 5. – P. 436-438.

554 Cunha M.R., Naushad M., Ponce-Vargas M. Removal of enalapril maleate drug from industry waters using activated biochar prepared from *Butia capitata* seed. Kinetics, equilibrium, thermodynamic, and DFT calculations. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – V. 386. – P. 122470.

555 Valezi C.F., Duarte E.H., Mansano G.R. An improved method for simultaneous square-wave voltammetric determination of amlodipine and enalapril at multi-walled carbon nanotubes paste electrode based on effect of cationic surfactant. // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2014. – V. 205. – P. 234-243.

556 Bout M.R. Influence of commonly used excipients on the chemical degradation of enalapril maleate in its solid state: The role of condensed water. // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2022. – V. 171. – P. 106121.

557 Alarfaj N.A.A. Flow-injection chemiluminescence determination of enalapril maleate in pharmaceuticals and biological fluids using tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II). // *Analytical Sciences*. – 2003. – V. 19. – № 8. – P. 1145-1149.

558 Goyal R.N. Voltammetric determination of amlodipine besylate in human urine and pharmaceuticals / R. N. Goyal, S. Bishnoi. – 2010. – V. 79(2). – № 234-40.

559 Novel electrochemical sensor based on NiZnFe₂O₄/CPE for measurement of p-coumaric acid in honey / Z. N. Khoveis, E. Mahmoodi-Khaledi, H.-A. Rafiee-Pour, M. Farhadpour. – 2023. – V. 17(6). – № 105472.

560 Soltani N., Tavakkoli N., Eslami E., Mirmohammadi L.S. Electrochemical measurement of naproxen in the presence of diclofenac and ascorbic acid using Gr/ZnFe₂O₄/CPE. // *Diamond and Related Materials*. – 2024. – V. 141. – P. 110569.

561 Mutharani B., Sakthinathan S., Chen S.M. Electrochemical science preparation of samarium oxide nanoparticles decorated functionalized multiwall carbon nanotubes modified electrode for the electrochemical determination of catechol. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – V. 13. – P. 6996-7007.

562 Law M., Greene L.E., Johnson J.C. Nanowire dye-sensitized solar cells. // *Nature Materials*. – 2005. – V. 4. – № 6. – P. 455-459.

563 Wu M.H., Cheng C.H., Lai C.S., Pan T.M. Structural properties and sensing performance of high-k Sm₂O₃ membrane-based electrolyte–insulator–semiconductor for pH and urea detection. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 138. – № 1. – P. 221-227.

564 Guria A.K., Dey K., Sarkar S. Tuning the growth pattern in 2D confinement regime of Sm₂O₃ and the emerging room temperature unusual superparamagnetism. // *Scientific reports*. – 2014. – V. 4. – № 6514.

565 Anupriya J.A precise electrochemical sensor based on Sm₂O₃/2D TiC hybrid for highly sensitive and selective detection of antihypertensive drug nimodipine. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – V. 641. – P. 128531.

566 Lehtiö J.P., Hadamek T., Kuzmin M. Evidence for the Eu 4f character of conduction-band edge at the Eu₂O₃ surface studied by scanning tunneling spectroscopy. // *Surface Science*. – 2021. – V. 705. – P. 121763.

567 Qiao S., Kimura A., Adachi H. Spin and orbital electronic states of Sm 4f electrons in (Sm, Gd)Al₂. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2004. – V. 351. – № 3-4. – P. 333-337.

568 Yousefzadeh F., Ghanbari M., Dawi E.A., Salavati-Niasari M. Eu₂CuO₄

nanostructures: A simple co-precipitation pathway, characterization, and promising photocatalytic application for dye removal under visible light. / F. Yousefzadeh, M. Ghanbari, E. A. Dawi, M. Salavati-Niasari. – Текст : электронный. – 2024. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.112306> (дата обращения: 05.04.2024).

569 Dharmadhikari D.V. Template free hydrothermal synthesis and gas sensing application of lanthanum cuprate (La_2CuO_4): Effect of precursors on phase formation and morphology / D. V Dharmadhikari, S. K. Nikam, A. A. Athawale. – Текст : электронный. – 2013. – URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.141> (дата обращения: 05.04.2024).

570 Dharmadhikari D.V. Studies on structural and optical properties of rare earth copper oxides synthesized by template free hydrothermal method. // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2018. – V. 229. – P. 70-78.

571 Jiang C.Y., Yang H.S., Xu X.Y. Infrared spectra study of $\text{Nd}_{1.85-x}\text{R}_x\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (R = Gd and Sm) single crystals. // Physica C: Superconductivity. – 2011. – V. 471. – № 1-2. – P. 19-22.

572 Beshahwored S.S. Cyclic voltammetric (Cv) evaluation of electro chemical behaviors of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{Cn})_6]$ and uric acid. // International Research Journal of Natural Sciences. – 2020. – V. 8. – № 2. – P. 52-59.

573 Monnappa A.B, Manjunatha J.G.G., Bhatt A.S., Nagarajappa H. Sensitive and selective electrochemical detection of vanillin at graphene based poly (methyl orange) modified electrode. // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2021. – V. 6. – № 3. – P. 415-424.

574 Hambly B.P., Sheppard J.B., Pendley B.D., Lindner E. Voltammetric determination of diffusion coefficients in polymer membranes: guidelines to minimize errors. // Electroanalysis. – 2018. – V. 30. – № 4. – P. 681-689.

575 Macdonald S.M. Electrochemical oxidation reactions of tyrosine, tryptophan and related dipeptides. // Electrochimica Acta. – 1997. – V. 42. – № 8. – P. 1189-1200.

576 Koleda O. electrochemical synthesis of unnatural amino acids via anodic decarboxylation of n-acetyl amino malonic acid derivatives. // *Organic Letters*. – 2023. – V. 25. – № 44. – P. 7958-7962.

577 Papadopoulos A., Lewall B., Steckhan E. Anodic oxidation of N-acyl and N-alkoxycarbonyl dipeptide esters as a key step for the formation of chiral heterocyclic synthetic building blocks. // *Tetrahedron*. – 1991. – V. 47. – № 4-5. – P. 563-572.

578 Papadopoulos A., Heyer J., Ginzel K.D., Steckhan E. Regioselective anodic oxidation of N-acyl, N-alkoxycarbonyl, and N-(2-Nitrophenylsulfenyl) dipeptide esters. // *Chemische Berichte*. – 1989. – V. 122. – № 11. – P. 2159-2164.

579 Akamatsu M., F. T. Quantitative analyses of hydrophobicity of di- to pentapeptides having un-ionizable side chains with substituent and structural parameters. // *Journal of Pharmaceutical sciences*. – 1992. – V. 81. – № 2. – P. 164-174.

580 Elgrishi N., Rountree K.J., McCarthy B.D. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. // *Journal of Chemical Education*. – 2018. – V. 95. – № 2. – P. 197-206.

581 Amro A., Fadr M., Madinah A., Munawwarah A. Electrochemical method development for enalapril determination in a pharmaceutical formulation. // *Asian Journal of Pharmaceutics*. – 2020. – V. 14. – № 4. – P. 550.

582 Zareh M. Sensitive determination of enalapril in its pure forms and in its pharmaceutical formulations using prepared ion selective electrode / M. Zareh, A. Wassel. – 2022. – V. 15. – № 8. – P. 30-41.

583 Ali Ibraheem, Khaleel F.M.A. Construction of ion selective membrane electrodes for the potentiometric determination of enalapril maleate in its pure form and pharmaceutical preparations. // *Iraqi National Journal of Chemistry*. – 2012. – V. 47. – P. 311-321.

584 Eda Mehmeti K.K., Stanković D.M. Determination of enalapril in pharmaceuticals using electrochemical sensing with amperometric detection. // *Anal. Bioanal. Electrochem.* – 2017. – V. 9. – № 8. – P. 1000-1007.

585 Charithra M.M. Electrochemical sensing of adrenaline using surface modified carbon nanotube paste electrode. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 262. – P. 124293.

586 Manjunatha J.G., Deraman M., Basri N.H., Talib I.A. Fabrication of poly (Solid Red A) modified carbon nano tube paste electrode and its application for simultaneous determination of epinephrine, uric acid and ascorbic acid. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 11. – № 2. – P. 149-158.

587 Yadav T. Molecular modeling and spectroscopic investigation of a neurotransmitter: Epinephrine. // *Journal of Molecular Structure*. – 2019. – V. 1176. – P. 94-109.

588 Tavana T., Khalilzadeh M.A., Karimi-Maleh H. Sensitive voltammetric determination of epinephrine in the presence of acetaminophen at a novel ionic liquid modified carbon nanotubes paste electrode. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2012. – V. 168. – P. 69-74.

589 Koteswara Reddy K., Satyanarayana M., Yugender K. Goud carbon nanotube ensembled hybrid nanocomposite electrode for direct electrochemical detection of epinephrine in pharmaceutical tablets and urine. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – V. 79. – P. 93-99.

590 Sukumar M., Kennedy L.J., Vijaya J.J. Facile synthesis of Fe³⁺ doped La₂CuO₄/LaFeO₃ perovskite nanocomposites: Structural, optical, magnetic and catalytic properties. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – V. 100. – P. 225-235.

591 Longo J.M. The structure of La₂CuO₄ and LaSrVO₄. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1973. – V. 6. – № 4. – P. 526-531.

592 Mortimer R. Pressure-induced charge transfer in lanthanum nickel ferrate (I) and analogies to composition-driven charge transfer in dilanthanum cuprate: an infrared study. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – V. 9. – № 50. – P. 11209.

593 Corona-Avendaño S., Alarcón-Angeles G., Rojas-Hernández A. Study on the stability of adrenaline and on the determination of its acidity constants. //

Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2005. – V. 61. – № 1-2. – P. 305-311.

594 Blasko A., Tam J., Gunasekera S., Eboreime A. Kinetics and degradation mechanism of adrenaline derivative cpq in diluted aqueous solutions. // Biochemistry. – 2018. – V. 57. – № 30. – P. 4536-4546.

595 Sochr J., Švorc L., Rievaj M., Bustin D. Electrochemical determination of adrenaline in human urine using a boron-doped diamond film electrode. // Diamond and Related Materials. – 2014. – V. 43. – P. 5-11.

596 Wang X., Hao L., Zhang Z. Facile synthesis of Pt/polyoxometalate/hollow carbon sphere tri-component nanoparticles via a “double gain strategy” for high-performance electrochemical sensing of adrenaline. // Talanta. – 2023. – V. 258. – P. 124450.

597 Zare H.R., Moradiyan B., Shekari Z., Benvidi A. Application of L-DOPA modified carbon nanotubes as a bifunctional electrocatalyst for simultaneous determination of ascorbic acid, adrenaline, acetaminophen and tyrosine. // Measurement. – 2016. – V. 90. – P. 510-518.

598 Rafiee M., Khalafi L., Mousavi F. Electrochemical cyclization of adrenaline, the simplest derivatization for its selective determination. // Electroanalysis. – 2017. – V. 29. – № 9. – P. 2004-2007.

599 Mutić T., Ognjanović M., Kodranov I. The influence of bismuth participation on the morphological and electrochemical characteristics of gallium oxide for the detection of adrenaline. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2023. – V. 415. – № 18. – P. 4445-4458.

600 Shankar S.S., Shereema R.M., Ramachandran V. Carbon quantum dot-modified carbon paste electrode-based sensor for selective and sensitive determination of adrenaline. // ACS Omega. – 2019. – V. 4. – № 4. – P. 7903-7910.

601 Madhuchandra H.D. Electrochemical determination of adrenaline and uric acid at 2-hydroxybenzimidazole modified carbon paste electrode sensor: A voltammetric study. // Materials Science for Energy Technologies. – 2020. – V. 3. – P. 464-471.

602 Madhuchandra H.D. Poly (vanillin) modified carbon paste electrode for the determination of adrenaline: A voltammetric study. // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2019. – V. 2. – № 3. – P. 697-702.

603 Manjunatha K.G., Swamy B.E.K., Madhuchandra H.D. Synthesis and characterization of MgO nanoparticle and their surfactant modified carbon paste electrode sensing for paracetamol. // *Sensors International*. – 2021. – V. 2. – P. 100127.

604 Elugoke S.E., Fayemi O.E., Adekunle A.S. Electrochemical sensor for the detection of adrenaline at poly(crystal violet) modified electrode: optimization and voltammetric studies. // *Heliyon*. – 2022. – V. 8. – № 10. – P. e10835.

605 Chen S., Shi M., Xu Q. Ti(3)C(2)T(x)MXene/nitrogen-doped reduced graphene oxide composite: a high-performance electrochemical sensing platform for adrenaline detection. // *Nanotechnology*. – 2021. – V. 32. – № 26.

606 de Fatima Ulbrich K., Winiarski J.P., Jost C.L., Maduro de Campos C.E. Mechanochemical synthesis of a Ni_{3-x}Te₂ nanocrystalline composite and its application for simultaneous electrochemical detection of dopamine and adrenaline. // *Composites Part B: Engineering*. – 2020. – V. 183. – P. 107649.

607 Tezerjani M.D., Benvidi A., Dehghani Firouzabadi A. Epinephrine electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with hydroquinone derivative and graphene oxide nano-sheets: Simultaneous determination of epinephrine, acetaminophen and dopamine. // *Measurement*. – 2017. – V. 101. – P. 183-189.

608 Huang H. The electrochemical applications of rare earth-based nanomaterials. // *Analyst*. – 2019. – V. 144. – № 23. – P. 6789-6811.

609 Rajaei M., Foroughi M.M., Jahani S. Sensitive detection of morphine in the presence of dopamine with La³⁺ doped fern-like CuO nanoleaves/MWCNTs modified carbon paste electrode. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 284. – P. 462-472.

610 Amani-Beni Z. A novel non-enzymatic glucose sensor based on the modification of carbon paste electrode with CuO nanoflower: Designing the

experiments by response surface methodology (RSM). // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 504. – P. 186-196.

611 Krishnan R.G., Saraswathyamma B., Sreedhar K.M. Mixed metal oxide based electrochemical sensing of inhibitory neurotransmitter serotonin in the presence of dopamine. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – V. 872. – № 1.

612 Arockiam C.J., Ananthanarayanan R., Srinivasan P., Krishnakumar A. Room temperature selective sensing of benzene vapor molecules using mixed oxide thin film of zinc oxide and cadmium oxide. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2021. – V. 132. – P. 105930.

613 Zaitseva G., Gushikem Y., Ribeiro E.S., Rosatto S.S. Electrochemical property of methylene blue redox dye immobilized on porous silica–zirconia–antimonia mixed oxide. // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V. 47. – № 9. – P. 1469-1474.

614 Kurihara L.A., Fujiwara S.T., Alfaya R.V.S. Copper (II) adsorbed on SiO₂/SnO₂ obtained by the sol–gel processing method: application as electrochemical sensor for ascorbic acid. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 274. – № 2. – P. 579-586.

615 Rajendran S., Manoj D., Raju K. Influence of mesoporous defect induced mixed-valent NiO (Ni²⁺/Ni³⁺)-TiO₂ nanocomposite for non-enzymatic glucose biosensors. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – V. 264. – P. 27-37.

616 Palmer M., Masikini M., Jiang L.W. Enhanced electrochemical glucose sensing performance of CuO:NiO mixed oxides thin film by plasma assisted nitrogen doping. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 853.

617 Abo Zeid E.F., Nassar A.M., Hussein M.A. Mixed oxides CuO-NiO fabricated for selective detection of 2-Aminophenol by electrochemical approach. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – V. 9. – № 2. – P. 1457-1467.

618 Jain S., Chakraborty A., Sharma B., Sarma T.K. Cu²⁺ ion doping-induced self-assembled ZnO-CuxO nanostructures for electrochemical sensing of hydrogen

peroxide and p-nitrophenol. // ACS Applied Nano Materials. – 2022. – V. 5. – № 8. – P. 11973-11983.

619 Fernández-Bertran J.F. No Title / J. F. Fernández-Bertran // Pure and Applied Chemistry. – 1999. – V. 71. – № 4. – P. 581-586.

620 Dachille F. High-pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars. // Nature. – 1960. – V. 186. – № 4718. – P. 34.

621 Yarbrough W.A. Extraordinary effects of mortar-and-pestle grinding on microstructure of sintered alumina gel. // Nature. – 1986. – V. 322. – № 6077. – P. 347-349.

622 de Lacy Costello B.P.J., Ewen R.J., Guernion N., Ratcliffe N.M. Highly sensitive mixed oxide sensors for the detection of ethanol. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2002. – V. 87. – № 1. – P. 207-210.

623 Chevallier L. propene detection at high temperatures using highly sensitive non-nernstian electrochemical sensors based on Nb and Ta oxides. // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – № 11. – P. J386.

624 Zakrzewska K. Mixed oxides as gas sensors / K. Zakrzewska // Thin Solid Films. – 2001. – V. 391. – № 2. – P. 229-238.

625 Azam A., Ahmed A., Oves M. Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and-negative bacterial strains. // International journal of nanomedicine, 2012•Taylor & Francis. – 2012. – V. 7. – P. 3527-3535.

626 Zhang D., Yan T., Shi L. Template-free synthesis, characterization, growth mechanism and photoluminescence property of $\text{Eu}(\text{OH})_3$ and Eu_2O_3 nanospindles. // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 506. – P. 446-455.

627 Kang J.G., Jung Y., Min B.K., Sohn Y. Full characterization of $\text{Eu}(\text{OH})_3$ and Eu_2O_3 nanorods. // Applied Surface Science. – 2014. – V. 314. – P. 158-165.

628 Dow W.P. TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalyst. // Applied Catalysis A: General. – 2000. – V. 195. – P. 25-34.

629 Parent P., Dexpert H., Tourillon G., Grimal J.M. Structural study of tin-doped indium oxide thin films using X-Ray absorption spectroscopy and X-Ray

diffraction: I . Description of the indium site. // Journal of The Electrochemical Society. – 1992. – V. 135. – P. 140-148.

630 Poorani T.R. Effect of topo ratio in the formation of in-situ hydrophobic core-shell nanoparticle of europium oxide. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2023. – V. 33(11). – P. 1-28.

631 Mohamed W.S. Synthesis, characterization and photocatalysis enhancement of $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ mixed oxide nanoparticles / W. S. Mohamed, A. M. Abu-Dief. – Текст: электронный. – 2018. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.02.008> (дата обращения: 16.09.2023).

632 Kim D., Jeong J.R., Jang Y. Self-emitting blue and red EuOX (X = F, Cl, Br, I) materials: Band structure, charge transfer energy, and emission energy / D. Kim, J. R. Jeong, Y. Jang et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019.

633 Sato S., Takahashi R., Kobune M., Gotoh H. Basic properties of rare earth oxides. // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 356. – № 1. – P. 57-63.

634 Dong Q., Tian Z., Song W. Catalytic oxidation of lignin and model compounds over nano europium oxide. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – V. 626. – P. 126846.

635 Du X., Jiang D., Dai L. Oxygen vacancy engineering in europia clusters/graphite-like carbon nitride nanostructures induced signal amplification for highly efficient electrochemiluminescence aptasensing. // Analytical Chemistry. – 2018. – V. 90. – № 5. – P. 3615-3620.

636 Li J.M., Zeng X.L., Dong Y.H., Xu Z.A. White-light emission and weak antiferromagnetism from cubic rare-earth oxide Eu_2O_3 electrospun nanostructures. // CrystEngComm. – 2013. – V. 15. – № 13. – P. 2372-2377.

637 Zeng C.H., Zheng K., Lou K.L. Synthesis of porous europium oxide particles for photoelectrochemical water splitting. // Electrochimica Acta. – 2015. – V. 165. – P. 396-401.

638 Zhang P., Zhao Y., Zhai T. Preparation and magnetic properties of polycrystalline Eu_2O_3 microwires. // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. – V. 159. – № 4. – P. D204.

639 The enhancement of luminescence in Co-doped cubic Eu_2O_3 using Li^+ and Al^{3+} ions. / K. Chae, T. Park, C. Cheon et al.. – Текст : электронный // Elsevier. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231311003656> (дата обращения: 05.11.2023).

640 Ghoreishi S.M., Behpour M., Khoobi A., Masoum S. Application of experimental design for quantification and voltammetric studies of sulfapyridine based on a nanostructure electrochemical sensor. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 10. – P. S3156-S3166.

641 Khoobi A., Ghoreishi S.M., Masoum S., Behpour M. Multivariate curve resolution-alternating least squares assisted by voltammetry for simultaneous determination of betaxolol and atenolol using carbon nanotube paste electrode. // *Bioelectrochemistry*. – 2013. – V. 94. – P. 100-107.

642 Khoobi A. Sensitive and selective determination of hydroxychloroquine in the presence of uric acid using a new nanostructure self-assembled monolayer modified electrode: Optimization by multivariate data analysis. // *Analyst*. – 2014. – V. 139. – № 16. – P. 4064-4072.

643 Cerejeira R.P.A.G. Development of an FIA system with amperometric detection for determination of bentazone in estuarine waters. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2002. – V. 373. – № 4-5. – P. 295-298.

644 Norouzi P., Larijani B., Faridbod F., Ganjali M.R. A novel method for ultra trace measurement of bentazon based on nanocomposite electrode and continuous coulometric FFT cyclic voltammetry. // *International Journal of Environmental Research*. – 2015. – V. 9. – № 1. – P. 101-108.

645 Jevtić S., Stefanović A., Stanković D.M. Boron-doped diamond electrode — A prestigious unmodified carbon electrode for simple and fast determination of bentazone in river water samples. // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – V. 81. – P. 133-137.

646 Rahemi V., Garrido J.M.P.J, Borges F. Electrochemical determination of the herbicide bentazone using a carbon nanotube β -cyclodextrin modified electrode. // *Electroanalysis*. – 2013. – V. 25. – № 10. – P. 2360-2366.

647 Manuela Garrido E., Costa Lima J.L., Delerue-Matos C.M., Maria Oliveira Brett A. Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode: Application to the determination of a commercial herbicide. // *Talanta*. – 1998. – V. 46. – № 5. – P. 1131-1135.

648 Geto A., Noori J.S., Mortensen J. Electrochemical determination of bentazone using simple screen-printed carbon electrodes. // *Environment International*. – 2019. – V. 129. – P. 400-407.

649 Akinbulu I.A. Characterization of polymeric film of a new manganese phthalocyanine complex octa-substituted with 2-diethylaminoethanethiol, and its use for the electrochemical detection of bentazon. // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 55. – № 1. – P. 37-45.

650 Hasanpour F. carbon paste modified electroanalysis of bentazon residues in salvia officinalis extract xide O raphene G educed R nchored on A 4 O 2 sing ZnFe U ils O sstantial E nanoparticles modified electrode. // *Iranian Journal of Analytical Chemistry*. – 2018. – V. 5. – № 2. – P. 56-61.

651 Codognoto L., Lima T.S., Simões F.R. D-optimal design for electrochemical simultaneous determination of bentazon and fenamiphos in natural waters. // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2021. – V. 0. – № 0. – P. 1-14.

652 Marahel F., Niknam L., Pournamdari E., Geramizadegan A. Application of electrochemical sensor based on nanosheets G-C3N4/CPE by square wave anodic stripping voltammetry method to measure residual amounts of toxic bentazon in water samples. // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2022. – V. 19. – № 8. – P. 3377-3385.

653 Babu V.J., Rao R.P., Nair A.S., Ramakrishna S. Nitrogen-doped rice grain-shaped titanium dioxide nanostructures by electrospinning: Frequency and temperature dependent conductivity. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 110. – № 6. – P. 64327.

654 Nair A.S., Shengyuan Y., Peining Z., Ramakrishna S. Rice grain-shaped TiO₂ mesostructures by electrospinning for dye-sensitized solar cells. // *Chemical*

Communications. – 2010. – V. 46. – № 39. – P. 7421-7423.

655 Yang J., Liang Y., Li K. One-step synthesis of novel K⁺ and cyano groups decorated triazine-/heptazine-based g-C₃N₄ tubular homojunctions for boosting photocatalytic H₂ evolution. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – V. 262. – P. 118252.

656 Bellardita M., Di Paola A., Megna B., Palmisano L. Determination of the crystallinity of TiO₂ photocatalysts. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2018. – V. 367. – P. 312-320.

657 Bojdys M.J., Müller J.O., Antonietti M., Thomas A. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. // *Chemistry - A European Journal*. – 2008. – V. 14. – № 27. – P. 8177-8182.

658 Chai B., Peng T., Mao J. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-Pt-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – № 48. – P. 16745-16752.

659 Zhang B., Wang Q., Zhuang J. Molten salt assisted in-situ synthesis of TiO₂/g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and adsorption ability. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2018. – V. 362. – P. 1-13.

660 in A., Liu X., Li M. One-pot ionothermal synthesized carbon nitride heterojunction nanorods for simultaneous photocatalytic reduction and oxidation reactions: synergistic effect and mechanism insight. // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2019. – V. 7. – № 5. – P. 5122-5133.

661 Tseng I.H., Sung Y.M., Chang P.Y., Chen C.Y. Anatase TiO₂ -decorated graphitic carbon nitride for photocatalytic conversion of carbon dioxide. // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 1. – P. 1-16.

662 Wang Y., Yu J., Peng W. Novel multilayer TiO₂ heterojunction decorated by low g-C₃N₄ content and its enhanced photocatalytic activity under UV, visible and solar light irradiation. // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 1. – P. 1-14.

663 Li J., Zhang M., Li X. Effect of the calcination temperature on the visible

light photocatalytic activity of direct contact Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ heterojunction. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 212. – P. 106-114.

664 Hu C., Lei E., Hu K. Simple synthesis of 3D flower-like g-C₃N₄/TiO₂ composite microspheres for enhanced visible-light photocatalytic activity. // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V. 55. – № 1. – P. 151-162.

665 Harb S.V., dos Santos F.C., Pulcinelli S.H. Protective Coatings based on PMMA–silica nanocomposites reinforced with carbon nanotubes. // *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*. – 2016. – P. 195-227.

666 Zhang Y., Hu L., Zhu C. Air activation by a metal-free photocatalyst for «totally-green» hydrocarbon selective oxidation. // *Catalysis Science and Technology*. – 2016. – V. 6. – № 19. – P. 7252-7258.

667 Liang Q., Huang Z.H., Kang F., Yang Q.H. Facile synthesis of crystalline polymeric carbon nitrides with an enhanced photocatalytic performance under visible light. // *ChemCatChem*. – 2015. – V. 7. – № 18. – P. 2897-2902.

668 Sun Q., Hu X., Zheng S. Effect of calcination on structure and photocatalytic property of N-TiO₂/g-C₃N₄@diatomite hybrid photocatalyst for improving reduction of Cr(VI). // *Environmental Pollution*. – 2019. – V. 245. – P. 53-62.

669 Shi Q., Qin Z., Yu C. Experimental and mechanistic understanding of photo-oxidation of methanol catalyzed by CuO/TiO₂-spindle nanocomposite: Oxygen vacancy engineering. // *Nano Research*. – 2020. – V. 13. – P. 949-956.

670 Yao D., Hu Z., Zheng R. Black TiO₂-based dual photoanodes boost the efficiency of quantum dot-sensitized solar cells to 11.7%. // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – P. 4294.

671 Compton R.G. *Understanding voltammetry* / R. G. Compton, C. E. Banks. – World Scientific, 2007. – P. 371.

672 Okumura F., Amaral R.B., Orestes E. Electrochemical and quantum chemical investigations of the insecticide fipronil. // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2016. – V. 27. – № 5. – P. 925-932.

673 Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1979. – V. 101. – № 1. – P. 19-28.

674 Chandra U., Kumara Swamy B.E., Gilbert O., Sherigara B.S. Voltammetric resolution of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid at poly (calmagite) film coated carbon paste electrode. // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – № 24. – P. 7166-7174.

675 Determination of fipronil and its metabolite fipronil sulfone in eggs by liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry using a modified quechers method / R. Jandova, E. McCall, E. Ross, S. Hird. – 2015. – P. 1-5.

676 Montes R.H.O., Dornellas R.M., Silva L.A.J. Amperometric determination of the insecticide fipronil using batch injection analysis: comparison between unmodified and carbon-nanotube-modified electrodes. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2016. – V. 20. – № 9. – P. 2453-2459.

677 Muhammad M., Yao G., Zhong J. A facile and label-free SERS approach for inspection of fipronil in chicken eggs using SiO₂@Au core/shell nanoparticles. // *Talanta*. – 2020. – V. 207. – № June 2019. – P. 120324.

678 Maulidiyah M., Azis T., Lindayani L. Sol-gel TiO₂/carbon paste electrode nanocomposites for electrochemical-assisted sensing of fipronil pesticide. // *Journal of Electrochemical Science and Technology*. – 2019. – V. 10. – № 4. – P. 394-401.

679 Nurdin M., Prabowo O.A., Arham Z. Highly sensitive fipronil pesticide detection on ilmenite (FeO.TiO₂)-carbon paste composite electrode. // *Surfaces and Interfaces*. – 2019. – V. 16. – № May. – P. 108-113.

680 Yin J. Quenched electrochemiluminescence sensor of ZnO@g-C₃N₄ modified glassy carbon electrode for fipronil determination. // *Microchemical Journal*. – 2019. – V. 145. – P. 295-300.

681 Handbook of vitamins. V. 52. – 2014. – P. 605.

682 Powers H.J. Riboflavin (vitamin B-2) and health. V. 77 / H. J. Powers. – 2003. – V. 77(6). – № 1352-60

683 Frade T. One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide

nanoparticles / T. Frade, M. E. Melo Jorge, A. Gomes // *Materials Letters*. – 2012. – V. 82. № 7715

684 Wahab R., Ansari S.G., Kim Y.S. Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method / R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim et al. // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 253. – № 18.

685 Kong X.Y., Ding Y., Yang R., Wang Z.L. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts / X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z. L. Wang // *Science*. – 2004. – V. 303. – № 5662.

686 Haider A.J. Controlled growth of different shapes for ZnO by hydrothermal technique / A. J. Haider, F. I. Sultan, A. Al-Nafiey // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 1968. – № 030085.

687 José-Yacamán M., Gutierrez-Wing C., Miki M. Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles / M. José-Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – № 19.

688 Polshettiwar V. Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis / V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – № 3.

689 Xie Q., Dai Z., Liang J. Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties / Q. Xie, Z. Dai, J. Liang [и др.] // *Solid State Communications*. – 2005. – V. 136. – № 5.

690 Wang Z.L. Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology / Z. L. Wang // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2. – № 10.

691 Chaari M. Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets / M. Chaari, A. Matoussi // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – V. 407. – № 17.

692 Osmond M.J. Zinc oxide nanoparticles in modern sunscreens: An analysis of potential exposure and hazard. V. 4 / M. J. Osmond, M. J. McCall. – 2010. – V. 4. – P. 15-41

693 Maduraiveeran G. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. // *Trends in Environmental*

Analytical Chemistry. – 2017. – V. 13. – P. 10-23.

694 Lee J. Hierarchical porous carbon electrodes with sponge-like edge structures for the sensitive electrochemical detection of heavy metals. // Sensors (Switzerland). – 2021. – V. 21. – № 4. – P. 1-15.

695 Hu P., Sun Z., Shen Y., Pan Y. A long-term stable sensor based on Fe@PCN-224 for rapid and quantitative detection of H₂O₂ in fishery products. // Foods. – 2021. – V. 10. – № 2. – P. 1-13.

696 Zhang Q., Li M., Qin C. Flexible free-standing Cu_xO/Ag₂O (x = 1, 2) nanowires integrated with nanoporous Cu-Ag network composite for glucose sensing / Q. Zhang, M. Li, C. Qin et al. // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – № 2.

697 Sun F., Wang S., Wang Y. Synthesis of Ni-Co hydroxide nanosheets constructed hollow cubes for electrochemical glucose determination / F. Sun, S. Wang, Y. Wang et al. // Sensors (Switzerland). – 2019. – V. 19. – № 13.

698 Ong C.B. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. V. 81 / C. B. Ong, L. Y. Ng, A. W. Mohammad. – 2018. – V. 81. – P. 536-551.

699 Cho S. Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: From basic to complex structures. // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – № 33.

700 Achehboune M., Khenfouch M., Boukhoubza I. Microstructural, FTIR and Raman spectroscopic study of Rare earth doped ZnO nanostructures. // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 53. – P. 319-323.

701 Sharma T. Optical and morphological characterization of ZnO nano-sized powder synthesized using single step sol-gel technique. // Optical Materials. – 2022. – V. 132. – № 112794.

702 Rao Y.B.S.B.S, Parajuli D., Someswara Rao M.V. Effect of Fe doped and capping agent – Structural, optical, luminescence, and antibacterial activity of ZnO nanoparticles. // Chemical Physics Impact. – 2023. – V. 7. – P. 1-6.

703 Amirthavalli C. Effect of zinc precursor ratio on morphology and luminescent properties of ZnO nanoparticles synthesized in CTAB medium. //

Ceramics International. – 2018. – V. 44. – № 13. – P. 15290-15297.

704 Mohan S., Vellakkat M., Aravind A. Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions. // Nano Express. – 2020. – V. 1. – № 3. – P. 030028.

705 Bindu P. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. // Journal of Theoretical and Applied Physics. – 2014. – V. 8. – № 4. – P. 123-134.

706 Kulkarni S.S. Optical and structural properties of zinc oxide nanoparticles. // International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS). – 2015. – V. 2. – № 1. – P. 2349.

707 Musa I. Synthesis and length dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods. // Results in Physics. – 2017. – V. 7. – P. 3552-3556.

708 Suche M., Christoulakis S., Moschovis K. ZnO transparent thin films for gas sensor applications. // Thin Solid Films. – 2006. – V. 515. – № 2. – P. 551-554.

709 Norton D.P., Heo Y.W., Ivill M.P. ZnO: growth, doping & processing. // Materials Today. – 2004. – V. 7. – № 6. – P. 34-40.

710 Bulcha B., Tesfaye J.L., Anatol D. Synthesis of zinc oxide nanoparticles by hydrothermal methods and spectroscopic investigation of ultraviolet radiation protective properties. // Hindawi Journal of Nanomaterials. – 2021. – V. 2021. – P. 1-10.

711 Fakhari S. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. // Green Chemistry Letters and Reviews. – 2019. – V. 12. – № 1. – P. 19-24.

712 Nadupalli S., Repp S., Weber S., Erdem E. About defect phenomena in ZnO nanocrystals. // Nanoscale. – 2021. – V. 13. – № 20. – P. 9160-9171.

713 Michael R.J.V., Sambandam B., Muthukumar T. Spectroscopic dimensions of silver nanoparticles and clusters in ZnO matrix and their role in bioinspired antifouling and photocatalysis. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – № 18. – P. 8541-8555.

714 Guo H.L., Zhu Q., Wu X.L. Oxygen deficient ZnO_{1-x} nanosheets with high visible light photocatalytic activity. // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – № 16. –

P. 7216-7223.

715 Zhang Y.H., Wang C.N., Gong F.L. Ultra-sensitive triethylamine sensors based on oxygen vacancy-enriched ZnO/SnO₂ micro-camellia. // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – V. 9. – № 18. – P. 6078-6086.

716 Liang Y., Wicker S., Wang X. Organozinc precursor-derived crystalline zno nanoparticles: synthesis, characterization and their spectroscopic properties. // *Nanomaterials.* – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 1-23.

717 Nikitenko V.A. Luminescence and EPR of zinc oxide (review). // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 1992. – V. 57. – № 5. – P. 783-798.

718 Tigari G. A surfactant enhanced novel pencil graphite and carbon nanotube composite paste material as an effective electrochemical sensor for determination of riboflavin. // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices.* – 2020. – V. 5. – № 1. – P. 1-9.

719 Sharma A. Synthesis of SnO₂ nanowires as a reusable and flexible electrode for electrochemical detection of riboflavin. // *Microchemical Journal.* – 2020. – V. 156. – P. 2086.

720 Pereira A.C. Electrochemical behavior of riboflavin immobilized on different matrices. // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2003. – V. 265. – № 2. – P. 351-358.

721 Tesfaye G. Sensitive and selective determination of vitamin B₂ in non-alcoholic beverage and milk samples at poly (glutamic acid)/zinc oxide nanoparticles modified carbon paste electrode. // *BMC Chemistry.* – 2022. – V. 16. – № 1. – P. 10-22.

722 Ebrahim Zarei. Application of TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode for the determination of vitamin B₂. // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2019. – V. 74. – № 12. – P. 1213-1222.

723 Zarei E. Electrochemical determination of riboflavin by an ionic liquid modified carbon paste electrode as a sensitive sensor. // *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry.* – 2018. – V. 10. – № 6. – P. 642-657.

724 Nezamzadeh-Ejhi A. Voltammetric determination of riboflavin based on

electrocatalytic oxidation at zeolite-modified carbon paste electrodes. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20. – № 4. – P. 2146-2152.

725 Mehmeti E., Stanković D.M., Chaiyo S. Manganese dioxide-modified carbon paste electrode for voltammetric determination of riboflavin. // *Microchimica Acta*. – 2016. – V. 183. – № 5. – P. 1619-1624.

726 Khaloo S.S., Mozaffari S., Alimohammadi P. Sensitive and selective determination of riboflavin in food and pharmaceutical samples using manganese (III) tetraphenylporphyrin modified carbon paste electrode. // *International Journal of Food Properties*. – 2016. – V. 19. – № 10. – P. 2272-2283.

727 Vijayaprasath G., Habibulla I., Dharuman V. Fabrication of Gd₂O₃nanosheet-modified glassy carbon electrode for nonenzymatic highly selective electrochemical detection of vitamin B₂. // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5. – № 29. – P. 17892-17899.

728 Ganesamurthi J. Electrochemical evaluation of vitamin B₂ through a portable electrochemical sensor based on binary transition metal oxide in various biological and vegetable samples. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2022. – V. 169. – № 9. – P. 096505.

729 Manoj D., Manigandan R., Rajendran S., Cornejo Ponce L. Self-assembled dendrite-like 3D-CeO₂ nanostructures for non-enzymatic vitamin B₂ sensor. // *Materials Letters*. – 2021. – V. 295. – P. 1334-1338.

730 Lavanya N., Radhakrishnan S., Sekar C. Fabrication of Cr doped SnO₂ nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals. // *Analyst*. – 2013. – V. 138. – № 7. – P. 2061-2067.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Grishina M., Potemkin A., **Bolshakov O.**, Potemkin V. Theoretical study of the thermodynamic and kinetic factors influence on nanosized titanium dioxide particles growth features // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7. – № 3. – С. 53–60. (БАК, 3 с./8 с.)

2. Grishina M., **Bolshakov O.**, Potemkin A., Potemkin V. Theoretical investigation of electron structure and surface morphology of titanium dioxide anatase nano-particles // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – V. 1091. – PP. 122–136. – <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.07.003>. (Q3 WoS/Scopus, 4 с./15 с.)

3. **Bol'shakov O.**, Potemkin V., Grishina M., Galushko A., Merzlov S., Morozov R., Shchelokov A., Popov V. Features of L-Amino acid adsorption on nanocrystalline anatase // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9. – № 1. – С. 5–15. – <https://doi.org/10.14529/chem170101>. (БАК, 8 с./11 с.)

4. Shchelokov A., Palko N., Potemkin V., Grishina M., Morozov R., Korina E., Uchaev D., Krivtsov I., **Bol'shakov O.** Adsorption of Native Amino Acids on Nanocrystalline TiO₂: Physical Chemistry, QSPR, and Theoretical Modeling // Langmuir. – 2019. – V. 35. – PP. 538–550. – <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02007>. (Q2 WoS/Scopus, 6 с./13 с.)

5. Korina E., Naifert S., Morozov R., Potemkin V., **Bol'shakov O.** Study of Short Peptide Adsorption on Solution Dispersed Inorganic Nanoparticles Using Depletion Method // JoVE. – 2020. – Article ID: 158. – 10 p. – doi:10.3791/60526. (Q3 WoS/Scopus, 8 с./10 с.)

6. Korina E., Naifert S., Palko N., Grishina M., Potemkin V., Morozov R., Adawy A., Merono R., Avdin V., Schelokov A., Popov V., **Bolshakov O.** Probing Adsorption of Dipeptides on Anatase in H₂O and D₂O: Thermodynamics and Molecular Geometry // ChemPhysChem. – 2021. – V. 22 (24). – PP. 2550-2561.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cphc.202100540>. (Q3 WoS/Scopus, 7 с./12 с.)

7. Гейнц Н., Воробьев Д., Корина Е., Морозов Р., Авдин В., Белозерова А., **Большаков О.** Сорбция комплексов титана с органическими кислотами на оксиде титана (IV) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13. – № 2. – С. 79–88. – <https://doi.org/10.14529/chem210208>. (ВАК, 8 с./10 с.)

8. De Rycke E., Foubert A., Dubruel P., **Bol'hakov O.**, De Saeger S., Beloglazova N. Recent advances in electrochemical monitoring of zearalenone in diverse matrices // Food Chemistry. – 2021. – V. 353. – Article ID: 129342. – 8 p. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129342>. (Q1 WoS/Scopus, 2 с./8 с.)

9. Korina E., Morozov R., Arkhipushkin I., Vorobiev D., Heintz N., Inyaev I., Adawy A., Mendoza R., Vasileva I., Dolinina T., Avdin V., Sozykin S., Schelokov A., Popov V., Strel'tsova E., **Bol'shakov O.** Surface dehydroxylation of nanocrystalline TiO₂ // Inorganic Chemistry Communications. – 2021. – V. 126. – Article ID: 108478. – 7 p. –

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108478>. (Q2 WoS/Scopus, 5 с./7 с.)

10. Morozov R., Golovin M., Uchaev D., Fakhrutdinov A., Gavrilyak M., Arkhipushkin I., Boronin V., Korshunov V., Podgornov F., Taydakov I., Avdin V., Zherebtsov D., **Bol'shakov O.** Polytriazine imide-LiCl semiconductor for highly efficient photooxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde // J. Chem. Sci. – 2021. – V. 133. – Article ID: 133. – 17 p. – doi:10.1007/S12039-021-01999-Y/FIGURES/12. (Q3 WoS/Scopus, 8с./17 с.)

11. El-Akaad S., Morozov R., Golovin M., **Bol'shakov O.**, De Saeger S., Beloglazova N. A novel electrochemical sensor for the detection of fipronil and its toxic metabolite fipronil sulfone using TiO₂-polytriazine imide submicrostructured composite as an efficient electrocatalyst // Talanta. – 2022. – V. 238. – № 2. – Article ID: 123025. – 9 p. – doi:10.1016/j.talanta.2021.123025. (Q1 WoS/Scopus, 3 с./9 с.)

12. Chernukha A., Zirnik G., Mustafina O., Nekorysnova K., Abramyan N., Grigoreva A., **Bol'shakov O.** Covalent doping of g-c3n4 with the benzo[c][1,2,5]-chalcogenadiazole acceptor blocks: photocatalysis and electronic structure // Bull.

South Ural State Univ. Ser. Chem. – 2022. – V. 14. – PP. 96–112. – <https://doi.org/10.14529/chem220410>. (BAK, 10 c./17 c.)

13. Korina E., Abramyan A., **Bol'shakov O.**, Avdin V., Savić S., Manojlović D., Stanković V., Stanković D. Microspherical Titanium-Phosphorus Double Oxide: Hierarchical Structure Development for Sensing Applications // *Sensors*. – 2023. – V. 23 (2). – Article ID: 933. – 15 p. – <https://doi.org/10.3390/s23020933>. (Q1 WoS/Scopus, 7 c./15 c.)

14. Vorobiev D., Heintz N., Korina E., Grafov O., Gusev S., Abramyan A., Avdin V., **Bol'shakov O.** Testing the support effect on deposited CuO nanoparticles in Ullmann reaction // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – V. 151. – Article ID: 110608. – 8 p. –

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110608>. (Q1 WoS/Scopus, 6 c./8 c.)

15. Korina E., Heintz N., Grafov O., Adawy A., Abramyan A., **Bol'shakov O.** Molten salt Cu(I) intercalation into the poly(triazine imide) for the electrochemical sensing of nitrite // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2023. – V. 140. – 12 p. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.54537>. (Q2 WoS/Scopus, 6 c./12 c.)

16. Korina E., Karaberova A., **Bol'shakov O.**, Bulatova E., Golovin M., Abramyan A., Stanković D.M. Enhancing Adrenaline Sensing with Lanthanum Cuprate: A Promising Approach for a Novel Sensor // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2024. – V. 171. – № 1. – Article ID: 017513. – 8 p. – <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad1ecb>. (Q2 WoS/Scopus, 5 c./8 c.)

17. Korina E., Karaberova A., **Bol'shakov O.**, Golovin M., Kuznetsov M., Stanković D. Zero-waste preparation of mixed oxides for submicromolar sensing of Bentazone pesticide // *Environmental Pollution*. – 2024. – V. 345. – Article ID: 123494. – 10 p. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123494>. (Q1 WoS/Scopus, 5 c./10 c.)

18. Tarasova N., Khanov M., Vorobiev D., Abramyan A., Uchaev D., Sozykin S., **Bol'shakov O.** Fly-Ash Cenosphere as Non-Porous Ag-Nanoparticle Support for Epoxidation of Styrene // *ChemistrySelect*. – 2024. – V. 9. - Article ID: e202401003.

– 9 p. - <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.202401003>. (Q3 WoS/Scopus, 5 с./9 с.)

19. Abramyan A., Golovin M., Zakharchenkova V., Lalov A., Stanković D., **Bol'shakov O.** Sensing reaching the stars: mild condition ZnO defect development for vitamin detection // Journal of Solid State Electrochemistry.-2024. – <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06020-3>. (Q2 WoS/Scopus, 6 с./11 с.)

Патент: нумерация продолжается

20. Способ получения фотокатализатора реакции разложения воды на основе молекулярно-допированного нитрида углерода / Чернуха А.С., **Большаков О.И.**, Зирник Г.М., Некорыснова Н.С., Мустафина К.Э., Пашнин Д.Р., Дюкова О.В. Патент на изобретение RU 2791361 С1, 07.03.2023. Заявка № 2022113353 от 19.05.2022.

21. Способ получения композитного наноразмерного фотокатализатора на основе диоксида титана и политриазинимида / Головин М.С., Захарченкова В.П., Миронова А.Т., Морозов Р.С., **Большаков О.И.** Патент на изобретение № 2819640, 22.05.2024. Заявка № 2023131867 от 05.12.2023.

Тезисы докладов конференции:

22. Морозов Р.С. Контролируемый синтез оксида титана при помощи пептидных темплатов / Р.С. Морозов, **О.И. Большаков**, В.В. Авдин // Достижения молодых ученых: химические науки: материалы всероссийской молодежной конференции, г. Уфа, 17–20 мая 2017 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2017. – С. 249–250. (2 с./2 с.)

23. Морозов Р.С. Реакции кросс-сочетания, катализируемые оксидом титана / Р.С. Морозов, В.В. Авдин, **О.И. Большаков** // «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения): материалы XI всероссийской школы – конференции молодых ученых, г. Иваново, 30 октября – 4 ноября 2017 г. – Иваново: ИГХТУ, 2017. – С. 104. (1 с./1 с.)

24. **Большаков О.И.** Микроструктурированный оксид титана-фосфора: динамика морфологии / **О.И. Большаков**, А.Д. Абрамян, Е.А. Корина // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: материалы докладов IX Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Суздаль, 3–7 октября 2022 г. – М.: ООО «Буки Веди», 2022. – С. 56–57. (2 с./2 с.)

25. Корина Е.А. Микросферический сплав двойного оксида титана и фосфора: разработка иерархической структуры для сенсорных приложений / Е.А. Корина, А.Д. Абрамян, **О.И. Большаков**, В.В. Авдин, С. Савич, Д. Манойлович, В. Станкович, Д.М. Станкович // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы VII Всероссийской научной конференции, г. Суздаль, 28 июня –1 июля 2023 г. – Казань: Бук, 2023. – С. 107–108. (2 с./2 с.)

26. Корина Е.А. Безотходное приготовление смешанных оксидов для субмикромольного определения бентазона / Е.А. Корина, А. С. Караберова, **О.И. Большаков**, М.С. Головин, М.В. Кузнецов, Д. Станкович // Современные материалы и методы решения экологических проблем постиндустриальной агломерации: сборник материалов I всероссийской научно-практической конференции / под ред. В.В. Авдина, г. Челябинск, 12–14 декабря 2023 г. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2024. – С.47. (1 с./1 с.)

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращение	Расшифровка
ААС	Атомно-абсорбционная спектроскопия
АСМ	Атомно силовая микроскопия
ВЗМО (НОМО)	Высшая занятая электронами молекулярная орбиталь
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
ГХ-МС	Газовая хроматография-масс-спектрометрия
ДИВ	Дифференциально-импульсная вольтамперометрия
ИК	Инфракрасная спектроскопия
ИСП-МС	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ИСП-ОЭС	Опико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
КВВ	Квадратно-волновая вольтамперометрия
КТ	Квантовые точки
КЭ	Капиллярный электрофорез
МД	Молекулярная динамика
НПО	Нижний предел обнаружения
НСМО (LUMO)	Низшая свободная молекулярная орбиталь
ОПМ	Оксиды переходных металлов
ПЭМ	Просвечивающий электронный микроскоп
ПТИ	Поли(триазин имид)
ПТФЭ	Политетрафторэтилен

РЗЭ	Редкоземельные элементы
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СВВ	Сверхвысокий вакуум
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп
ТНЗ	Точка нулевого заряда
ТОТЭ	Твердооксидные топливные элементы
ТФА	Трифениламин
УПЭ	Угольно-пастовые электроды
ФЛ	Фотолюминесцентная спектроскопия
ФПМ	Фосфиды переходных металлов
ХОПФ	Химическое осаждение из паровой фазы
ХПМ	Халькогениды переходных металлов
ЦВА	Циклическая вольтамперометрия
ЧОК	Число оборотов катализатора
ЭДС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭИС	Электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс
Ala	Аланин
Arg	Аргинин
Asp	Аспарагиновая кислота
Asn	Аспарагин
Bn	Байкалин

BET	Метод математического описания физической адсорбции основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции
BPA	Бисфенол А
BRBS	Буферный раствор Бриттона-Робинсона
CD-MOF	Электроосажденный циклодекстрин-металлорганического каркаса
CF	Углеродные волокна
CNT	Углеродные нанотрубки
C ₃ N ₄ -SWCNTs	Графитированный нанокompозит из однослойных углеродных нанотрубок и нитрида углерода
Co ₃ O ₄	Оксид кобальта
CoFe ₂ O ₄	Феррит кобальта(II)
CoMn ₂ O ₄	Манганат кобальта
CP	Углеродная паста
CuCo ₂ O ₄	Кобальтат меди
Cys	Цистеин
DDW	Бидистиллированная вода
D ₂ O	Оксид дейтерия
DSS	3-(триметилсилил)пропансульфоната натрия
DFT	Теория функционала плотности
DFT-MD	Молекулярная динамика теории функционала плотности

Glu	Глютамовая кислота
Gln	Глутамин
GGA	Обобщенный градиентный подход
GR	Графен
rGO	Восстановленный оксид графена
FLAPW	Метод полного потенциала линейризованных присоединенных плоских волн
His	Гистидин
HMT	Гексаметилентетрамин
LDA	Приближение локальной плотности
Lys	Лизин
PANI	Полианилин
PEDOT	Поли(3,4-этилендиокситиофен)
PPy	Полипиррол
RGD	Основной пептид клеточной адгезии
RhB	Родамин Б
SALDI-TOF MS	Времяпролетная масс-спектрометрия с использованием лазерной десорбции/ионизации на поверхности
SERS	Поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние
Ser	Серин
TNFL	Наноцветы диоксида титана
TNF	Нановолокна диоксида титана

TNR	Наностержни диоксида титана
XAFS	Тонкая структура поглощения рентгеновских лучей