

Л.Г. КОЛЗУНОВА, А.К. РУНОВ

Электрохимический синтез и свойства композита полиметилолакриламид/ TiO_2

Показана принципиальная возможность формирования методом электрополимеризации композита полиметилолакриламид/ TiO_2 . Отличительными особенностями процесса являются одностадийность и быстрота получения (5–10 мин) гибридной пленки на электропроводящей поверхности. Установлено, что наиболее устойчивая дисперсия порошка TiO_2 в водной мономерной композиции образуется в присутствии поверхностно-активного вещества Glucopon 650 EC и пеногасителя «Пента 4604». Определены электрохимические и импедансные характеристики процесса формирования композита. На примере разложения метилового оранжевого показано, что композитная пленка полиметилолакриламид/ TiO_2 обладает фотокаталитической активностью.

Ключевые слова: электрополимеризация, полиметилолакриламид, диоксид титана, фотокаталитическая активность.

Electrochemical synthesis and properties of polymethylolacrylamide/ TiO_2 composite. L.G. KOLZUNOVA, A.K. RUNOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The principal possibility of forming polymethylolacrylamide/ TiO_2 composite by electropolymerization method is shown. Distinctive features of the process are the one-stage and short production time (5–10 min) of the hybrid film on the electrically conductive surface. It has been found that the most stable dispersion of the TiO_2 powder in the aqueous monomer composition is formed in the presence of a surfactant Glucopon 650 EC and antifoaming agent "Penta 4604". The electrochemical and impedance characteristics of the composite formation process are determined. The example of methyl orange decomposition shows that the polymethylolacrylamide/ TiO_2 composite film has a photocatalytic activity.

Key words: electropolymerization, polymethylolacrylamide, titanium dioxide, photocatalytic activity.

Введение

В последние десятилетия стремительно развиваются исследования, направленные на создание новых функциональных полимерных композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов [2, 5, 6, 8, 9, 11, 15], оксидов металлов либо их смесей [1, 4, 7, 10, 12, 14]. Этот интерес в значительной мере обусловлен потребностями развивающихся нанотехнологий. Актуальность проблемы синтеза таких композитов в значительной мере связана с перспективностью создания на их основе разнообразных устройств, в частности оптического назначения: миниатюрных переключателей, сенсоров, модуляторов, высокоскоростных оптических приборов, устройств для трехмерной оптической записи информации и т.д. В отличие от материалов, содержащих наноразмерные частицы в неорганических носителях, нанокompозиты на основе органических полимеров

*КОЛЗУНОВА Лидия Глебовна – доктор химических наук, заведующая лабораторией, РУНОВ Андрей Константинович – ведущий инженер-технолог (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: kolzunova@ich.dvo.ru

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием на 2017–2019 гг., № гос. регистрации АААА-А17–117-03-09-100-84-4; тема 1.

обладают такой технической важной характеристикой, как формуемость, которая позволяет достаточно легко изготавливать детали заданной формы.

Среди гибридных органико-неорганических полимерных композитов особый интерес представляют гибридные материалы с включением в полимерную матрицу титан-оксида, обладающего уникальными оптическими свойствами, например обратимым УФ-индуцированным переходом $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, приводящим к возникновению полосы поглощения в видимой области спектра. Однако нестабильность гелей оксида титана и отсутствие их формоустойчивости определяют необходимость синтеза твердотельных образцов, способных выдерживать механическую обработку. Такие композиты, содержащие частицы оксида титана, могут быть перспективны для создания твердотельных элементов систем для оптической записи информации. Указанные материалы получают путем импрегнирования TiO_2 в органическую полимерную матрицу [1, 4, 7, 10, 12, 14]. В качестве матрицы для стабилизации частиц TiO_2 используют полимеры на основе метакрилата [1], акриловой кислоты и акриламида [10, 14], тиофена [4], пропилена [7], анилина [12], наффона [13]. В противоположность гелям титаноксида композиты TiO_2 /полимер отличаются стабильностью свойств, механической прочностью и формуемостью. Твердотельность образцов позволяет изменением соотношения органического и неорганического компонентов регулировать в широких пределах интенсивность перехода и время релаксации [2].

Рассмотренный подход к получению новых функциональных композиционных материалов является, в частности, перспективным для создания химических датчиков для оценки загрязнения окружающей среды. В качестве примера можно привести селективный датчик TiO_2 /наффон для определения гидразина, который отличается высокой чувствительностью $35,04 \text{ мкА/мМ} \cdot \text{см}^2$, хорошей селективностью от 1,0 нМ до 10,0 мМ, сверхнизким пределом обнаружения $28,8 \pm 0,2 \text{ пМ}$ и очень коротким временем отклика [13]. Датчик линейно реагирует на логарифм концентрации растворенного гидразина в диапазоне от 0,1 до 10,0 мМ. Принцип действия такого датчика представлен на рис. 1.

Синтез гибридных материалов TiO_2 /полимер обычно осуществляют с использованием: 1) одностадийного метода, сочетающего одновременно протекающие конденсационные и полимеризационные процессы, 2) двухстадийного метода, включающего золь-гель процесс получения геля полититаноксида с последующей полимеризацией органического компонента, 3) трех- либо четырехстадийных технологий в случае получения TiO_2 методом анодирования с последующим включением в композит частиц Au или Ag. Во всех случаях это довольно трудоемкие и продолжительные по времени (до 2 сут) способы. Поэтому чрезвычайно актуальной является разработка нового подхода, способного упростить

и соответственно удешевить технологию изготовления композитных материалов TiO_2 /полимер. Решить эту проблему можно с помощью разрабатываемого нами способа электрополимеризации. Так, в работах [3, 15] нами было показано, что реакция электрополимеризации позволяет совместить в одном процессе образование полимерной пленки, электровосстановление наночастиц платины и золота и их захват образующейся матрицей. При этом общее время формирования композита не превышает 5–10 мин. Для оксида титана такие исследования не проводились. Поэтому цель исследования состоит в изучении

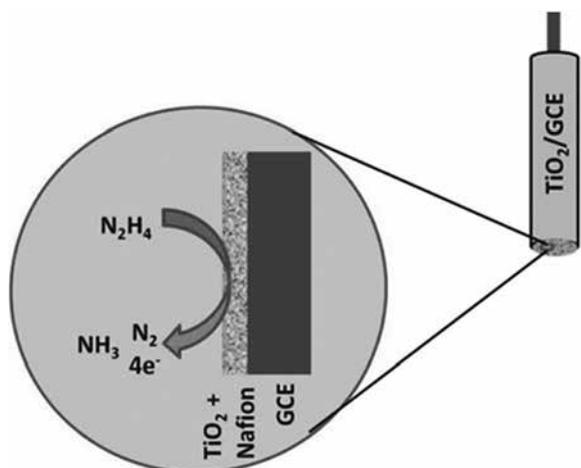


Рис. 1. Селективный датчик TiO_2 /наффон/стеклоуглерод для определения гидразина

возможностей электрохимического одностадийного формирования гибридных органо-неорганических композитов на основе полиметилолакриламида и титанооксида и определении их свойств.

Материалы и методы исследования

Для формирования композиционных пленок использовали следующие вещества: акриламид (АА) 2-кристаллизационный (Панэко), формальдегид (Ф) ГОСТ 1625-89 (Нева Реактив), N,N'-метилден-бис-акриламид (МБАА) 98 % (Панэко), хлорид цинка ≥ 97 % (Scharlau), порошок TiO_2 ПК-12-31 ТУ 2175-033-03533913-2003 (Россия, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) Glucorop 650 ЕС, пеногаситель «Пента 4604».

Состав базового электролита для электрополимеризации: 3М АА, 3М Ф, 0,05М МБАА, 0,2М ZnCl_2 , вода. В зависимости от условий эксперимента в раствор добавляли различное количество порошка TiO_2 , Glucorop 650 ЕС и «Пента 4064» из расчета 100–120 мг/л электрополимеризационного раствора. Пленки получали при температуре 25 °С.

После смешивания всех компонентов электролит встряхивали или подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке на приборе Bandelin Sonopuls HD3200 с зондом KE76. УЗ-обработку осуществляли в течение 2 мин циклами в режиме: 1 с – работа, 2 с – пауза. В рабочем режиме мощность составляла 3 кВт, среднее значение, соответственно, – 1 кВт.

Пленки формировали на электроде из титана ВТ1-0, предварительно протравленного в смеси HNO_3 : HF (3 : 1 об.). После травления электроды тщательно промывали деионизированной водой и сушили на воздухе. Рабочий электрод завешивали в горизонтальном положении в платиновом стакане, выполняющем роль анода.

В качестве источника питания использовали потенциостат-гальваностат Autolab 320 с FRA-приставкой. Электрохимическую полимеризацию осуществляли в квазипотенциостатическом режиме при потенциале -1,16 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ, снабженного капилляром Луггина. Одновременно проводили электрохимическую импедансную спектроскопию на фиксированной частоте 8000 Гц при амплитуде 50 мВ.

После получения пленки тщательно промывали деионизированной водой. Затем для растворения подслоя цинка электроды с покрытиями помещали в раствор 0,1М HCl на 4 ч, после чего промывали, а затем выдерживали в течение 1 сут в деионизированной воде при двукратной смене растворителя. Промытые пленки помещали в раствор метиленового оранжевого (МО) и выдерживали в течение 2 сут, дважды меняя раствор на свежий.

Фотоактивность пленок определяли под ультрафиолетом по уменьшению концентрации МО в растворе с образцом пленки. Для этого электрод с пленкой располагали горизонтально в химическом стакане, приливали 10 мл раствора МО, в котором хранилась пленка, и подвергали при постоянном перемешивании облучению ксеноновой лампой Labino 35-UV с УФ-фильтром с максимумом пропускания при 365 нм. Затем на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в кварцевой 10 мм кювете получали спектры пропускания обработанного раствора МО в диапазоне 190–700 нм.

Результаты и обсуждение

Формирование полимерной пленки на основе акриламида и его производных осуществляется в водной среде. Принципиальное отличие процесса формирования композита с включением нерастворимых в воде частиц оксида титана в полимерную матрицу от иммобилизации наночастиц золота или платины состоит в том, что благородные металлы вводили в электролит в виде водорастворимых солей золото- или платинохлористоводородной кислоты, в результате электровосстановления которых на

катоде образовывались наночастицы благородных металлов, захватываемые растущей полимерной матрицей. Для водонерастворимого TiO_2 такой механизм создания гибридного материала невозможен, поскольку добавление порошка оксида титана в мономерный раствор приводит к образованию дисперсии, которая очень нестабильна и сопровождается быстрой седиментацией гидрофобной неорганической компоненты. Поэтому первоначальная задача заключалась в создании устойчивой композиции, т.е. в подборе условий, при которых частицы TiO_2 оставались бы во взвешенном состоянии достаточно продолжительное время, необходимое для формирования композита полимер/ TiO_2 .

Решить эту проблему можно с помощью введения в водный раствор поверхностно-активных веществ. Учитывая, что частицы TiO_2 имеют заряд, близкий к 0, в качестве ПАВ для стабилизации суспензий мы использовали неионогенные поверхностно-активные вещества: Glucorpon 650 ЕС, Comperlan COD, Неонол АФ9-12, Twin 40. Проведенные эксперименты показали, что наиболее устойчивые системы образуются в присутствии Glucorpon 650 ЕС. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали именно это поверхностно-активное вещество. Для предотвращения пенообразования в электролизный раствор добавляли пеногаситель «Пента 4604».

Полимерные пленки, полученные методом электрополимеризации из водного раствора на основе акриламида, представляют собой в набухшем в воде состоянии упругий, бесцветный и прозрачный материал. При электрополимеризации в присутствии TiO_2 цвет пленок изменяется на белый, что визуально подтверждает включение порошка оксида титана в полимер.

При формировании пленок регистрировали значения ток–время и импеданс–время, а также действительную и мнимую составляющие импеданса (рис. 2). Номера линий

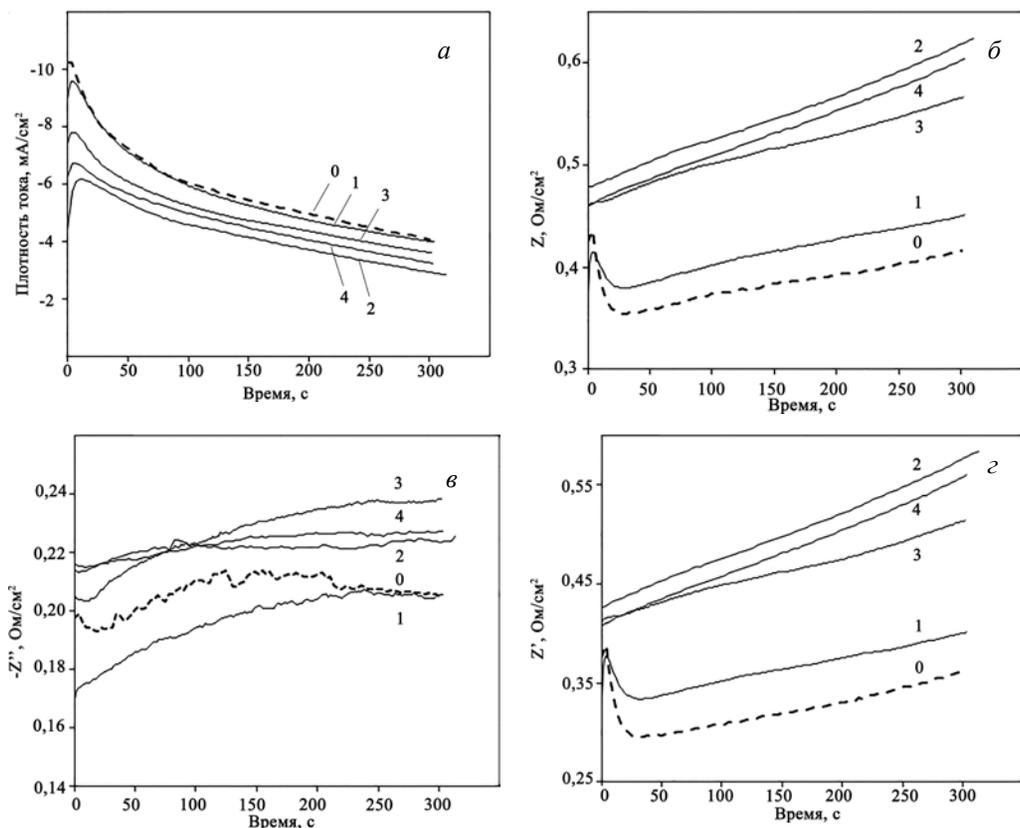


Рис. 2. Изменение электрохимических характеристик покрытий в процессе формирования: а – плотность тока, б – импеданс, в – мнимая составляющая импеданса, z – действительная составляющая импеданса

соответствуют номеру опыта (табл. 1, 2). Линии № 0 относятся к образцу, полученному без добавления TiO_2 .

Исследования показали, что при формировании пленок из растворов с различным содержанием TiO_2 , массовым соотношением $\text{TiO}_2/\text{ПАВ}$ и предварительной УЗ-обработкой характер хода кривых ток–время практически не меняется. Однако повышение содержания TiO_2 приводит к снижению как плотности тока максимума, так и остаточного тока, от которых зависит скорость роста пленки (рис. 2а). Это может говорить о том, что включаемый в пленку непроводящий порошок диоксида титана приводит к частичной изоляции поверхности, вследствие чего происходит торможение формирования композита и снижение толщины слоя. Пленки, полученные в растворе с высоким содержанием TiO_2 , были заметно тоньше и имели более выраженный белый цвет с включениями отдельных крупных частиц TiO_2 . Полученные результаты хорошо согласуются с данными импеданса Z , его активной составляющей Z' и характером изменения емкости Z'' , измеренными в процессе формирования пленок (рис. 2 б–г).

Таблица 1

Статистическая обработка результатов фотокаталитических экспериментов

№ опыта	№ образца	Abs ₄₆₄ , у.е.	МО разл, мкг	МО разл уд, мкг/см ² ·ч	Y, мкг/см ² ·ч	S ²	ФА по МО, мкг/см ² ·ч
1	6	1,257	11,9	2,8	3,17	0,107	3,17 ± 1,40
	10	1,242	13,7	3,3			
	12	1,246	13,2	3,4			
2	1	0,855	59,6	14,0	12,22	2,910	12,22 ± 7,34
	5	1,012	41,0	10,6			
	9	1,206	50,2	12,1			
3	2	1,251	12,7	2,8	3,53	0,517	3,53 ± 2,80
	7	1,229	15,3	3,6			
	8	1,206	18,0	4,2			
4	3	1,015	40,6	9,8	9,27	0,425	9,27 ± 3,09
	4	1,037	38,0	9,5			
	11	1,050	36,5	8,5			

Примечание. Abs₄₆₄ – светопоглощение растворов при 464 нм после фотокаталитической обработки, МО разл – масса разложенного метилового оранжевого МО, МО разл уд – удельная масса разложенного МО, Y – среднее значение фотоактивности, S² – дисперсия результатов эксперимента, ФА по МО – фотоактивность по МО с учетом ошибки эксперимента.

Таблица 2

Сопоставление условий формирования пленок и фотокаталитической активности

№ опыта	TiO ₂ , г/л	TiO ₂ /ПАВ	УЗ	ФК по МО, мкг/см ² ·ч	ε _{отн} , %
1	0,5	1	+	3,17 ± 1,40	44,3
2	2,5	1	-	12,22 ± 7,34	60,1
3	0,5	5	-	3,53 ± 3,09	87,6
4	2,5	5	+	9,27 ± 2,80	30,2

Примечание. УЗ – ультразвуковая обработка, ε_{отн} – относительная ошибка результатов эксперимента.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение фотокаталитической активности (ФК) композита полиметилолакриламид/ TiO_2 . С целью исключения ошибки, связанной с адсорбцией МО полимерной пленкой, все композитные образцы предварительно были выдержаны в растворе МО рабочей концентрации. Результаты фотокаталитического

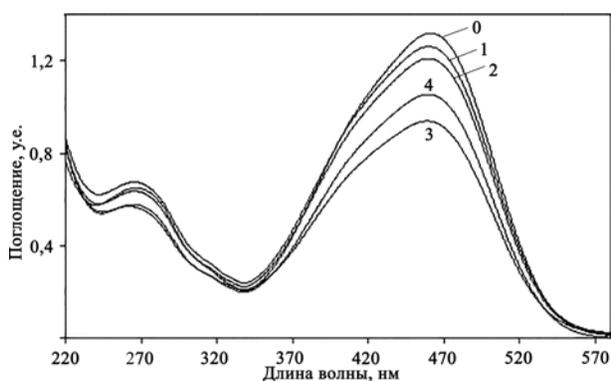


Рис. 3. Спектры пропускания растворов метилового оранжевого после фотокаталитической обработки

Спектры растворов после ФК-обработки по характеру хода кривых не отличаются от растворов МО с различной концентрацией, приготовленных по точной навеске, что говорит о разложении МО без образования побочных продуктов, регистрируемых спектрофотометрически в области 220–700 нм. Поскольку характер спектров одинаков, расчет концентраций МО проводили при фиксированной длине волны 464 нм. Результаты вычислений и статистической обработки в соответствии с работой [1] представлены в табл. 1.

Для количественного определения влияния каждого фактора на результаты эксперимента были найдены коэффициенты уравнения линейной регрессии и определены их значения. Матрица коэффициентов линейной регрессии B , весовая матрица P и матрица средних значений параметра оптимизации Y соответственно равны:

$$X = \begin{pmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{pmatrix}; \quad B = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}; \quad P = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}; \quad \bar{Y} = \begin{pmatrix} 3,17 \\ 12,22 \\ 3,53 \\ 9,27 \end{pmatrix},$$

где искомая матрица B может быть найдена как

$$B = (X^T P X)^{-1} X^T P \bar{Y};$$

$$B = \begin{pmatrix} 1/12 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/12 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/12 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/12 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & 3 & 3 & 3 \\ -3 & 3 & -3 & 3 \\ -3 & -3 & 3 & 3 \\ 3 & -3 & -3 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3,17 \\ 12,22 \\ 3,53 \\ 9,27 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7,05 \\ 3,70 \\ -0,65 \\ -0,83 \end{pmatrix}.$$

Условия экспериментов содержатся в матрице экспериментов X , второй столбец которой описывает содержание TiO_2 в растворе, третий – соотношение $\text{TiO}_2/\text{ПАВ}$, четвертый – наличие УЗ-обработки. Матрица B состоит из коэффициентов линейного уравнения, каждый из которых количественно отображает влияние каждого из факторов на результаты эксперимента. Главная диагональ матрицы P содержит информацию о количестве параллельных экспериментов в каждом опыте.

Эксперимент в выбранной нами подобласти интервалов варьирования факторов описывается уравнением:

$$y = 7,05 + 3,70x_1 - 0,65x_2 - 0,83x_3.$$

разложения МО представлены на рис. 3, где приведены спектры для пленок, полученных при разных условиях. Поскольку спектры для исходного раствора и раствора с пленкой без диоксида титана после облучения были идентичными, на рисунке представлен только холостой опыт (рис. 3, кривая № 0).

Фотоактивность возрастает с увеличением концентрации TiO_2 в рабочем растворе, что хорошо коррелирует с данными по снижению плотности тока (рис. 2а).

Проведенная проверка адекватности полученного уравнения показала, что исследуемый нами процесс хорошо описывается линейной моделью в выбранной подобласти многофакторного пространства.

Из полученного уравнения можно сделать вывод, что наибольшее положительное влияние на фотокаталитические свойства пленок оказывает содержание TiO_2 в растворе, снижение количества ПАВ и наличие УЗ-обработки приводят к снижению активности. Это можно объяснить тем, что при использовании ПАВ и УЗ образуется более устойчивая суспензия диоксида титана, поэтому в процессе формирования пленки в покрытие включается меньшее количество частиц. В случае отсутствия ПАВ и УЗ-обработки получается менее устойчивая суспензия и количество TiO_2 , осаждающегося на поверхность электрода, увеличивается, приводя к повышению ФК-активности. Однако, как можно судить по результатам статистической обработки экспериментальных данных, получаемые при таких условиях пленки отличаются гораздо большим разбросом характеристик. Использование ультразвука позволяет более точно контролировать свойства покрытий и уменьшает ошибку эксперимента почти в два раза (табл. 2).

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что применение ФК-свойств пленок в качестве единственного параметра оптимизации недостаточно, поскольку условия эксперимента влияют также на внешний вид пленки, характер распределения TiO_2 в покрытии и приводят к снижению воспроизводимости результатов. Из этого следует, что необходимо применять комплексную оценку результатов экспериментов, включающую упомянутые аспекты. При этом, несмотря на отрицательное влияние ультразвука на величину фотоактивности, его применение представляется полезным.

Заключение

Проведенные исследования показали принципиальную возможность формирования методом электрополимеризации композита на основе полиметилоакриламида с включением TiO_2 в полимерную матрицу. Отличительной особенностью такого подхода является одностадийность и быстрота получения гибридной пленки на электропроводящей поверхности – время электрохимического синтеза не превышает 5–10 мин. Показано, что наиболее устойчивая дисперсия порошка TiO_2 в водной мономерной композиции образуется в присутствии ПАВ Glucorop 650 ЕС и пеногасителя «Пента 4604». Определены электрохимические и импедансные характеристики процесса формирования композита полиметилоакриламид/ TiO_2 .

Установлено на примере разложения МО, что полученный композитный материал обладает фотокаталитической активностью. Это свойство, а также простота и быстрота технологии синтеза композита делают его перспективным для практического использования. Однако многие характеристики нового ФК-материала на данный момент остаются не исследованными. Настоящая работа является лишь первым шагом. Поэтому совершенно очевидно, что работа в этом направлении должна быть продолжена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М: Наука, 1976. 280 с.
2. Маркин А.В., Якимович Н.О., Смирнова Л.А., Смирнова Н.Н. Калориметрическое исследование органико-неорганических сополимеров на основе монометакрилата этиленгликоля и титаноксида // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2008. Т. 50. № 5. С. 933–937.
3. Щитовская Е.В., Карпенко М.А., Колзунова Л.Г., Сарин С.А. Электрохимическое включение частиц золота в непроводящую полиметилоакриламидную пленку // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 75–80.
4. Baran E., Yazıcı B. Preparation and characterization of poly (3-hexylthiophene) sensitized Ag doped TiO_2 nanotubes and its carrier density under solar light illumination // Thin Solid Films. 2017. Vol. 627. P. 82–93.

5. Chumachenko V., Kutsevol N., Rawiso M., Schmutz M., Blanck Ch. *In situ* formation of silver nanoparticles in linear and branched polyelectrolyte matrices using various reducing agents // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. Vol. 9. P. 164–171.
6. Clukay C.J., Grabill Ch.N., Hettinger M.A., Dutta A., Freppon D.J., Robledo A., Heinrich H., Bhattacharya A., Kuebler S.M. Controlling formation of gold nanoparticles generated *in situ* at a polymeric surface // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 292. P. 128–136.
7. Ehsani A., Babaei F., Nasrollahzadeh M. Electrosynthesis and absorbance spectra of TiO₂ nanoparticles dispersed in the conductive polymer // *Applied Surface Science.* 2013. Vol. 283. P. 1060–1064.
8. García-Hernández C., García-Cabezón C., Medina-Plaza C., Martín-Pedrosa F., Blanco Y., de Saja J.A., Rodríguez-Méndez M.L. Electrochemical behavior of polypyrrol/AuNP composites deposited by different electrochemical methods: sensing properties towards catechol // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 6. P. 2052–2061.
9. Haghshenas E., Madrakian T., Afkhami A. A novel electrochemical sensor based on magneto Au nanoparticles/carbon paste electrode for voltammetric determination of acetaminophen in real samples // *Mater. Sci. Engineer.: C.* 2015. Vol. 57. P. 205–214.
10. Kangwansupamonkon W., Jitbunpot W., Kiatkamjornwong S. Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation // *Polymer Degradation and Stability.* 2010. Vol. 95. P. 1894–1902.
11. Priezel P., Salami H.A., Padilla R.H., Zhong Z., Lopez-Sanchez J.A. Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis // *Chin. J. Catalysis.* 2016. Vol. 37, iss. 10. P. 1619–1650.
12. Radoičić M.B., Milošević M.V., Miličević D.S., Suljovrujić E.H., Ćirić-Marjanović G.N., Radetić M.M., Šaponjić Z.V. Influence of TiO₂ nanoparticles on formation mechanism of PANI/TiO₂ nanocomposite coating on PET fabric and its structural and electrical properties // *Surface Coatings Technology.* 2015. Vol. 278. P. 38–47.
13. Rahman M.M., Alfonso V.G., Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Asiri A.M., Alshehri A.A., Albar H.A. Hydrazine sensors development based on a glassy carbon electrode modified with a nanostructured TiO₂ films by electrochemical approach // *Microchim. Acta.* 2017. Vol. 184. P. 2123–2129.
14. Sedghi R., Asadi Sh., Heidari B., Heravi M.M. TiO₂/polymeric supported silver nanoparticles applied as superior nanocatalyst in reduction reactions // *Materials Research Bull.* 2017. Vol. 92. P. 65–73.
15. Shchitovskaya E.V., Kolzunova L.G., Kuryavyi V.G., Slobodyuk A.B. Electrochemical formation and properties of polymethylacrylamide film with inclusion of platinum particles // *Russ. J. Electrochem.* 2015. Vol. 51. P. 1097–1107.