

УДК 621.35

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ¹

© 2023 г. А. В. Храменкова^{a, *}, Д. Н. Изварина^{a, **}, В. И. Мишуров^b,
А. А. Шершакова^c, М. А. Кириленко^c, О. Ю. Кузнецов^c

^aЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
Новочеркасск, Россия

^bДонской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

^cИвановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

**e-mail: ariskina.daria@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Проведено исследование морфологии, структуры и элементного состава гибридных материалов на поверхности нержавеющей стали на основе полиэлектrolитных комплексов хитозана с оксидами кобальта и никеля, полученных с помощью переменного асимметричного тока. Методом рентгенофазового анализа установлено, что основной фазой полученных гибридных материалов является гидроксидоксид кобальта. Показана перспективность использования полученных гибридных материалов в качестве электродных для суперконденсаторов с щелочным электролитом, при этом его удельная емкость при плотности тока 1 A g^{-1} достигает 479 F g^{-1} . Определена антибактериальная активность гибридных материалов в отношении грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) микроорганизмов. Проведено исследование коррозионно-защитных свойств разработанных гибридных материалов в растворе 3.5 мас. % NaCl, показано, что для гибридного материала потенциал коррозии сдвинул в область положительных значений по сравнению с чистой сталью.

Ключевые слова: нестационарный электролиз, гибридные электродные материалы, антибактериальная активность, защита от коррозии

DOI: 10.31857/S0424857023110087, EDN: TKMSQA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время стремительное развитие микроэлектроники, оптики, катализа, электрохимической энергетики привело к тому, что существующие “классические” материалы, используемые в данных областях, не всегда отвечают предъявляемым к ним требованиям и имеют ряд ограничений [1]. Поэтому актуальным представляется проведение исследований по созданию нового класса материалов с управляемыми свойствами, так называемых полифункциональных гибридных материалов, прежде всего органо-неорганических. Свойства таких материалов определяются не только суммой отдельных вкладов их компо-

нентов, но и значительной синергией благодаря их взаимодействию на молекулярном уровне [2].

В качестве неорганических компонентов гибридных материалов используют металлические наночастицы или композиты, содержащие наночастицы металлов или их оксидов.

Большой интерес представляют оксисоединения кобальта и никеля благодаря наличию у них нескольких валентных состояний. Это обуславливает возможность образования различных форм кислородных соединений, которые в наноразмерном состоянии могут характеризоваться большим числом практических приложений [3]. Так, например, авторами [4] синтезированы бифункциональные композитные материалы на основе NiMn металлоорганического каркаса и CoOОН, показавшие свою эффективность одновременно и как катализаторы реакции электровосстановления кислоро-

¹ По материалам XX Всероссийского Сессии “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

да, и как электродные материалы для суперконденсаторов.

Оксиды и гидроксиды никеля и композиты на их основе также находят широкое применение как компоненты электродных материалов в электрохимической энергетике [5]. В работе [6] показана перспективность использования синтезированных гибридных материалов со структурой “ядро—оболочка” на основе хитозана, модифицированного нанотрубками полипиролла и оксидом никеля NiO, в качестве электродных для суперконденсаторов.

Высокая окислительно-восстановительная активность оксидов и гидроксидов кобальта и никеля связана в первую очередь с особенностями их структуры, носящей слоистый или пластинчатый характер, что облегчает диффузию ионов из электролита в объем и в результате приводит к высоким значениям удельной емкости [7].

В качестве органической составляющей материалов подобного рода большой интерес представляют полимеры, в макромолекулах которых содержатся ионогенные группы — полиэлектролиты. Они обладают рядом функциональных специфических особенностей, что обусловлено сочетанием свойств высокомолекулярных соединений и электролитов.

К таким полимерам можно отнести хитозан — полисахарид, обладающий фунгицидными и бактерицидными свойствами, биodeградируемостью, имеющий высокие сорбционные свойства и способность к комплексо- и пленкообразованию [8].

К настоящему времени гибридные материалы на основе полиэлектролитных комплексов хитозана нашли достаточно широкое применение в качестве электродных материалов для суперконденсаторов, при этом они характеризуются высокой удельной емкостью, электропроводностью, а также стабильностью при длительном циклировании [9]. Кроме того, хитозан и гибридные материалы на его основе характеризуются высокой антибактериальной активностью [10] и могут выполнять роль ингибиторов в некоторых коррозионных процессах [11].

На основании вышеизложенного представляется перспективным получение гибридных материалов, представляющих собой полиэлектролитные комплексы хитозана с оксисоединениями кобальта и никеля, нанесенные на твердый носитель, которые могут иметь самый широкий спектр практических приложений.

Среди методов синтеза полифункциональных гибридных материалов в основном используют высокотемпературные многостадийные химические методы, так называемые методы “мокрой химии” [12–14], электрохимические используют редко, в то время как к их преимуществам можно

отнести технологичность, простоту реализации и возможность масштабирования [15].

При этом среди электрохимических методов синтеза отдельного внимания заслуживают нестационарные режимы электролиза: импульсные и переменноточковые (симметричные и асимметричные). Так, в работе [16] показано, что использование импульсного электроосаждения позволяет получать композиты с улучшенной износостойкостью, микротвердостью и более развитой структурой, по сравнению с постоянным током.

Действительно, процесс формирования материалов при использовании переменного тока сопровождается протеканием целого ряда электродных реакций, при этом изменение потенциала электрода происходит в условиях, далеких от состояния равновесия. Поэтому использование этого метода в ряде случаев позволяет получать материалы и покрытия, которые невозможно получить при электролизе на постоянном токе [17–19].

Данная статья является логическим продолжением исследований, направленных на получение гибридных материалов на основе полиэлектролитных комплексов хитозана с оксисоединениями кобальта и никеля на поверхности нержавеющей стали с использованием метода нестационарного электролиза. Ранее нами был разработан состав электролита на водной основе, включающий в себя соли кобальта и никеля, хитозан и поверхностно-активное вещество, а также установлены режимы электролиза [20]. При этом новизной предлагаемого подхода к получению таких гибридных материалов является метод синтеза, основанный на использовании метода нестационарного электролиза.

Известно, что эксплуатационные характеристики гибридных материалов и покрытий в высокой степени определяются их физико-химическими свойствами. Поэтому для гибкого управления функциональными свойствами синтезированных гибридных материалов необходимо детальное изучение их морфологии, валентного состояния элементов и фазового состава.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств и возможных практических приложений гибридных материалов на основе полиэлектролитных комплексов хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование гибридных материалов проводили на предварительно подготовленной поверхности нержавеющей стали марки 08X18H10 (АО ВМК “Красный Октябрь”, Россия) с использованием переменного асимметричного синусоидального тока

промышленной частоты (50 Гц), представляющего две полусинусоиды разной амплитуды.

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер (ООО “Номакон”, Россия) емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектроды, термометр и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из нержавеющей стали размером $30 \times 20 \times 0.5$ мм (с обеих сторон), в качестве противоэлектродов – никелевые пластины. Источником тока служило устройство, состоящее из двух диодов, включенных параллельно и проводящих ток в разных направлениях через регулируемые сопротивления. В качестве рабочего электролита использовали водный раствор, содержащий г л⁻¹: нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 100.00–120.00, хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20.00–25.00, нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20.00–25.00, хитозан ($(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$) 1.00–2.00, поверхностно-активное вещество (ПАВ) – полиэпихлоргидриндиметиламин (полиЭХГДМА) ($\text{C}_5\text{H}_{16}\text{NCl}_n$) 4.00–6.00. В работе использовали пищевой водорастворимый хитозан производства ООО “Биопрогресс” (г. Щелково, Россия), ПАВ производства ООО “МБИ-Синтез” (г. Волжский, Россия), соли металлов – производства АО “ЛенРеактив” (г. Санкт-Петербург, Россия). Все используемые химические реактивы марки “х. ч.” Плотность среднего за период катодного тока составила 0.45 А дм^{-2} , среднего за период анодного тока – 0.27 А дм^{-2} . Температура электролиза 25°C , время – 60 мин. pH раствора электролита поддерживали равным 2–3 с помощью 2 М раствора HCl.

Морфологию гибридных материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 (FEI Company, США) с системой рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) EDAX Genesis XVS 30 (EDAX, США). Для установления фазового состава гибридных материалов использовали порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'tra (ARL X'TRA, США) (излучение – $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$), скорость съемки 5 град мин^{-1}). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получали на электронном спектрометре SPECS с энергоанализатором FOIBOS-150 (“SPECS”, Германия) с использованием монохроматизированных $\text{MgK}\alpha$ - и $\text{AlK}\alpha$ -излучений (1253.6 и 1486.6 эВ). Измерение микротвердости полученных материалов проводили на приборе ИТВ-1-ММ (ООО “Метротест”, Россия) согласно ГОСТ 9450-76, а толщины – с помощью вихретокового толщиномера Константа К5 с преобразователем ИД1 (ООО “Константа”, Россия) в соответствии с ГОСТ Р 51694-2000. Испытание ад-

гезионной прочности гибридных материалов проводили согласно ГОСТ 14759-69.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и гальваностатические заряд-разрядные кривые снимали на потенциостате/гальваностате Р-40Х (Elins, Россия) в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения, относительно которого в работе приведены потенциалы. Пластины Pt использовались в качестве вспомогательного электрода и токосъемника для рабочего электрода. Электролитом служил 2 М раствор гидроксида калия (КОН). Циклирование проводили при различных скоростях развертки потенциала $2\text{--}200 \text{ мВ с}^{-1}$ в диапазоне от -0.2 до 0.4 В . Гальваностатические заряд-разрядные кривые регистрировали при различных плотностях тока в диапазоне от 1 до 10 А г^{-1} .

Гравиметрическая емкость рассчитывалась по площади кривых ЦВА:

$$C_{\text{sp}} = \frac{\int_{i \geq 0} i du}{m v_s \Delta U},$$

где i – ток, А; v_s – скорость развертки, В с^{-1} ; C_{sp} – удельная емкость, Ф г^{-1} ; m – масса образца, г; ΔU – диапазон потенциалов, В.

Гравиметрическая емкость из кривых гальваностатического заряда-разряда была определена как:

$$C_{\text{sp}} = \frac{2E}{m \Delta U 2}; \quad E = I \int_{t_1}^{t_2} U(t) dt,$$

где I – плотность тока, А г^{-1} ; E – энергия разряда электрода, А В с; C_{sp} – удельная емкость, Ф г^{-1} ; m – масса образца, г.

Длительное циклирование гибридных материалов проводили в симметричной двухэлектродной ячейке.

Массу образцов гибридного материала для электрохимических измерений определяли с помощью аналитических весов ГОСМЕТР ВЛ-84В-С (дискретность: 0.0001 г). При этом массой подложки (нержавеющей стали) пренебрегали.

Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от -500 до 200 мВ при скорости развертки 1 мВ с^{-1} в 3.5 мас. \% растворе NaCl. Площадь исследуемого образца составляла 1 см^2 . Значение потенциала и тока коррозии определяли аналитически по пересечению тафельских зависимостей полученных поляризационных кривых.

Антибактериальную активность гибридных материалов исследовали нефелометрическим методом на приборе КФК-2 (ИЦ “Мератест”, Россия) с зеленым светофильтром (540 нм), объем кюветы 3 мл . Предварительно образцы гибридных материалов стерилизовали в автоклаве при

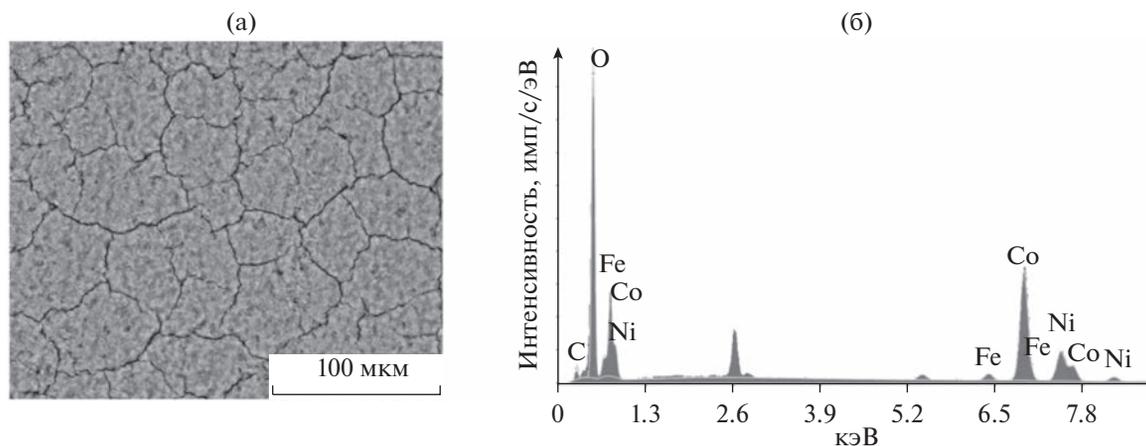


Рис. 1. Микрофотография поверхности гибридного материала (а) и данные РСМА (б).

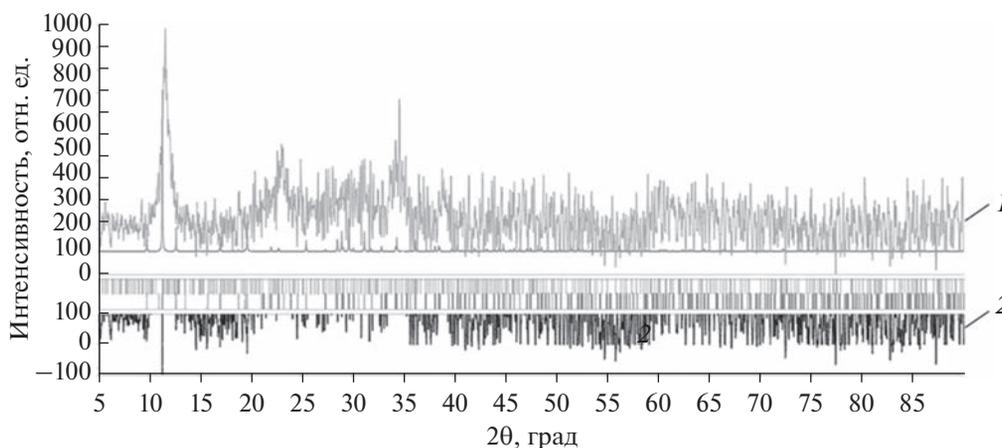


Рис. 2. Рентгенограммы гибридного материала (1) и эталонной фазы $\text{Co}(\text{OCN})_{0.6}(\text{OH})_{1.4}(\text{H}_2\text{O})_{0.6}$ (PDF Card № 04-015-5621) (2).

температуре 121°C , давлении 1 атм с экспозицией в течение 15 мин и высушивали в течение 24 ч при комнатной температуре с соблюдением правил асептики. Стерильные образцы помещали в жидкую питательную среду, представляющую собой 9 мл мясо-пептонного бульона (МПБ). Для оценки антибактериальной активности гибридных материалов на тест-культуры микроорганизмов (*Escherichia coli* штамм М-17, *Staphylococcus aureus* 6538-Р АТСС=209-Р FDA) в каждую пробирку вносили тест-культуры микробов объемом 100 мкл. Затем все посева помещали в термостат при температуре 37°C на 24 ч. Через сутки проводили нефелометрические замеры оптической плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенной на рис. 1а микрофотографии видно, что поверхность гибридного материала носит фрагментарный характер, присущий кислород-

ным соединениям переходных металлов [19]. По данным РСМА, основными элементами гибридного материала являются кислород, углерод, кобальт, никель, железо (рис. 1б).

Как видно из рис. 1б, концентрация кобальта в составе гибридного материала выше, чем никеля. Это согласуется с литературными данными о различных механизмах и кинетике соосаждения никеля и кобальта [21]. Специфика процесса заключается в том, что он характеризуется аномальным соосаждением с обогащением Со. Одним из объяснений этого может служить более высокая адсорбционная способность ионов кобальта [22].

При исследовании фазового состава синтезированного гибридного материала четкую дифракционную картину получить не удалось ввиду высокой степени его рентгеноаморфности. Как видно (рис. 2), на рентгенограмме гибридного материала (1) наблюдается сильное размытие линий, что за-

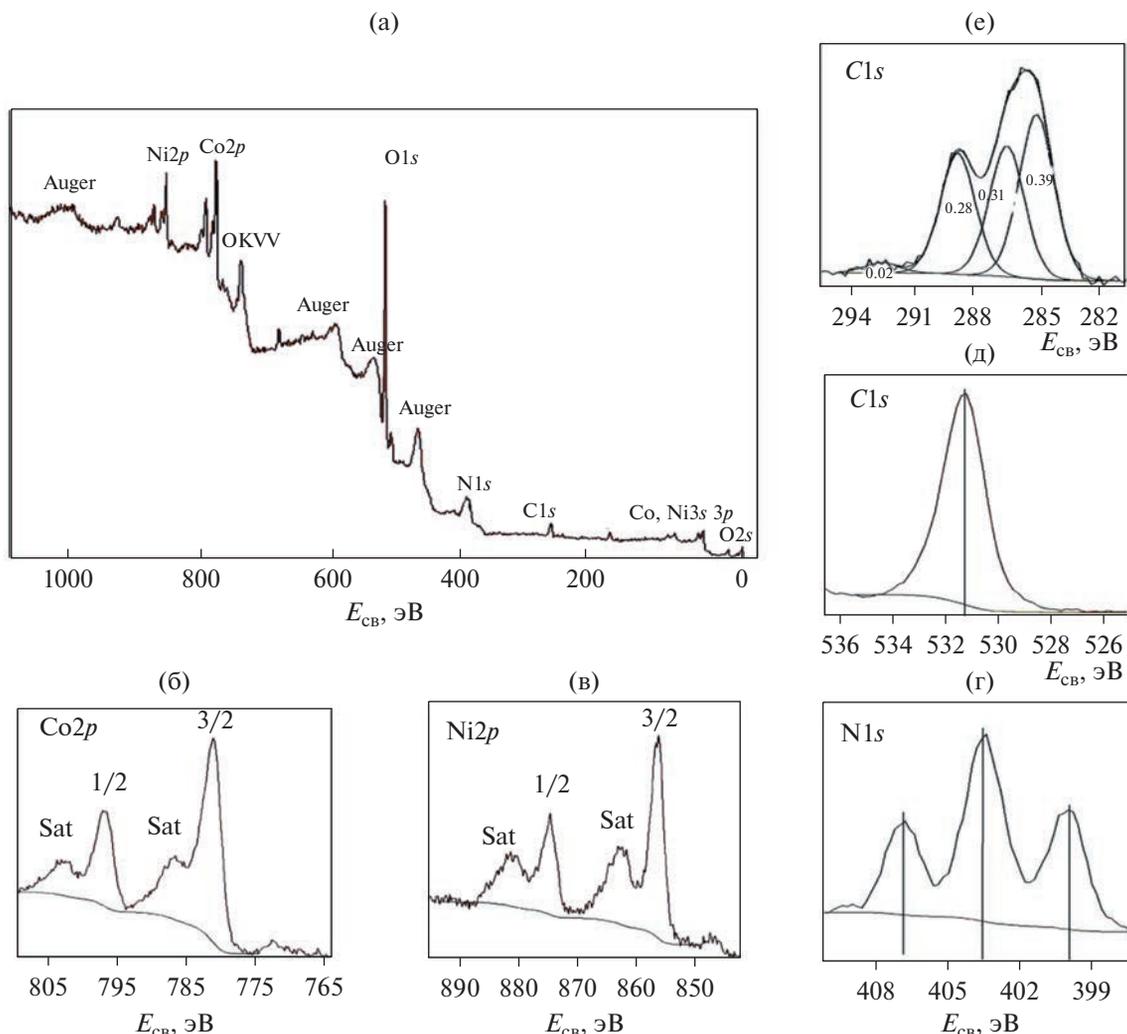


Рис. 3. Исследование гибридного материала методом РФЭС: обзорный спектр (а), спектры Co2p (б), Ni2p (в), N1s (г), O1s (д), C1s (е).

трудняет установление фазового состава и позволяет определить материал как рентгеноаморфный. При этом сравнение имеющихся слабо выраженных пиков на дифрактограмме гибридного материала с пиками на стандартной рентгенограмме из базы PDF (2) позволяет с большой долей вероятности говорить о присутствии кристаллической составляющей – фазы гидроксиизоцианата кобальта $\text{Co}(\text{OCN})_{0.6}(\text{OH})_{1.4}(\text{H}_2\text{O})_{0.6}$ ($P6_3/mmc$, $z = 2$) (PDF Card № 04-015-5621).

Для убедительного доказательства формирования гибридного материала проводили дополнительное исследование валентного состояния элементов с использованием РФЭС (рис. 3).

Основными интенсивными линиями на обзорном спектре с возбуждением MgK_α являются серии спектров никеля, кобальта и кислорода (рис. 3а). Для них же обозначены оже-серии (au-

ger). Кроме того, наблюдаются пики углерода (C1s). Для анализа участка, характерного для спектра азота (N1s), было использовано возбуждение алюминиевого анода, во избежание наложения слабоинтенсивного спектра азота с оже-линией никеля в области 400 эВ.

Спектр Co2p (спин-дублет) (рис. 3б) содержит явно выраженные интенсивные сателлиты (shake-up) на расстояниях ~6 эВ от основных линий, характерные исключительно для зарядового состояния Co^{2+} . Сами пики $\text{Co}2p_{3/2}$ и $\text{Co}2p_{1/2}$ сдвинуты в сторону больших энергий связи более чем на 1 эВ, что возможно связано с наличием катионов Co^{2+} , входящих в состав многокомпонентных соединений.

Наличие интенсивных сателлитов shake-up – неоспоримый признак заряда катионов никеля $2+$ (рис. 3в).

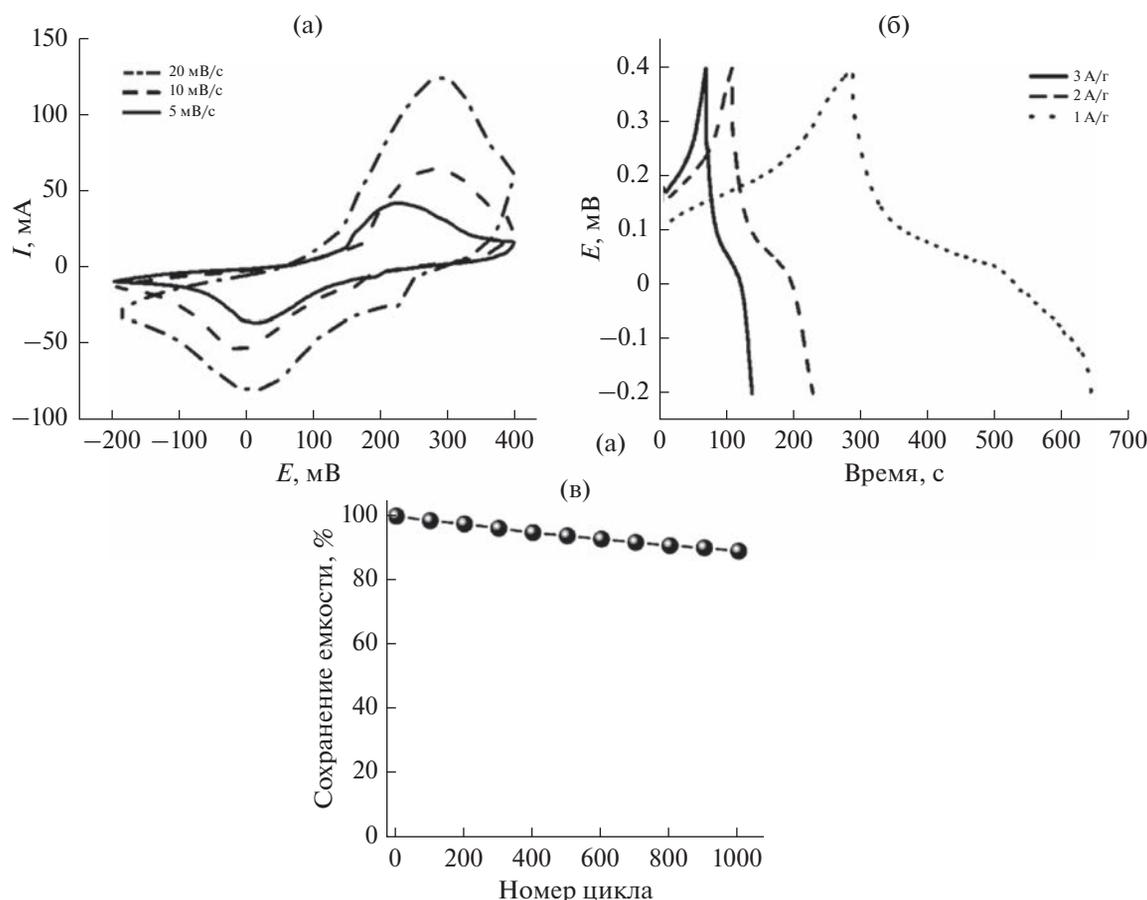


Рис. 4. Характеристики электрохимического поведения гибридного материала в режиме ЦВА (а) и гальваностатического разряда–заряда (б). Стабильность гибридного материала при длительном циклировании (в).

На рис. 3г наблюдаются три компонента спектра азота, что связано с наличием азота в трех неэквивалентных кристаллохимических позициях. Позицию в области 400 эВ, как правило, связывают с азотом (sp^2) в химической связи с углеродом, 403–405 – с азотом в химической связи с кислородом, 407–409 эВ – с азотом в сложных многокомпонентных химических соединениях.

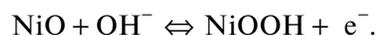
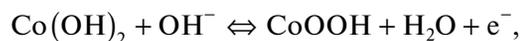
Максимум спектра кислорода (рис. 3д) приходится на область 531.2–531.4 эВ, что может свидетельствовать об образовании сложных кислородсодержащих соединений.

Как видно, спектр углерода (C1s) многокомпонентный (рис. 3е). Объяснить это можно вкладом хитозана и образующихся комплексных соединений. При этом интенсивная компонента при 284.6 эВ может относиться к sp^2 -гибридизованным атомам углерода, компонента при 286.0 эВ может соответствовать атомам углерода вблизи групп C–O, а пики в области 287–288 эВ – к атомам углерода, ковалентно связанным с кислородом [23].

Внешний вид полученных ЦВА (рис. 4а) и соответствующих разрядно-зарядных кривых (рис. 4б)

характерен для протекания фарадеевских процессов. При этом наблюдается смещение анодных и катодных пиков вследствие существенной поляризации гибридного материала.

Исследуемый электрохимический процесс может быть представлен следующими одноэлектронными реакциями [24, 25]:



Значение емкости гибридного материала составило 294, 344, 456 Ф г^{-1} при скорости развертки потенциала 20, 10, 5 мВ с^{-1} соответственно, а также 281, 327, 479 Ф г^{-1} при плотности тока 3, 2, 1 А г^{-1} соответственно. Как видно из рис. 4в, гибридный материал характеризуется достаточной стабильностью при долговременном циклировании с сохранением емкости до 90%, что сопоставимо с характеристиками аналогичных материалов (табл. 1).

Известно, что хитозан и его комплексы обладают антибактериальными свойствами в отноше-

Таблица 1. Сравнительная характеристика разработанных гибридных материалов

Электродный материал	Удельная емкость, Ф г ⁻¹	Плотность тока, А г ⁻¹	Сохранение емкости/число циклов	Электролит	Ссылка на источник
β-Co(OH) ₂ с гексагональной структурой	285	2	94.0%/500	6 М КОН	[24]
Нанокompозиты графен/Co ₃ O ₄	278.5	1	84.0%/700	6 М КОН	[26]
NiO@полипиррол	595	1	80.7%/1000	6 М КОН	[25]
Нанолистовой α-Ni(OH) ₂ , легированный F	158.75	1	82.0%/9000	2 М КОН	[27]
Гибридный материал на основе поли-электролитных комплексов хитозана	479	1	90.0%/1000	2 М КОН	Данная работа

Таблица 2. Оценка антибактериальной активности культур *E. coli* и *S. aureus* при культивировании в присутствии гибридного материала

Микробные культуры	Оптическая плотность			Эффект воздействия на развитие микробной культуры, %
	контроль (культура микробов в МПБ)	гибридный материал в МПБ без микробной культуры	гибридный материал в МПБ с микробной культурой	
<i>S. aureus</i>	0.190 ± 0.006	0.013 ± 0.001	0.128 ± 0.005	-35.00
<i>E. coli</i>	0.223 ± 0.019	0.013 ± 0.001	0.194 ± 0.007	-7.00

нии ряда микроорганизмов [28]. Антибактериальная активность полиэлектролитных комплексов хитозана может быть описана в соответствии с кислотно-основной теорией Льюиса [29], при этом ионы металлов называют “суперкислотами”. Механизм ингибирующего действия роста микроорганизмов гибридными материалами на основе хитозана, предложенный авторами [29], заключается в следующем: при низких значениях pH ввиду процессов хелатообразования хитозана с ионами металлов происходит увеличение плотности положительного заряда хитозана, что приводит к повышению адсорбции поликатионов на поверхности бактериальных клеток, которые в свою очередь заряжены отрицательно. При этом координация металлов также оказывает влияние на антибактериальную активность таких гибридных материалов.

В настоящей работе определение антибактериальной активности разработанных гибридных материалов проводили в отношении тест-культур грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) бактериальных микроорганизмов. Для этого оценивали оптическую плотность (ОП) растворов (среды культивирования МПБ тест-культур) в отсутствие образцов гибридных материалов и при их наличии.

Такой подход дает возможность оценить количественно характер воздействия изучаемого образца на микробную культуру в процентах со знаком воздействия на микробную культуру: ингибирование “минус” или стимуляция “плюс”. Результаты

исследований антибактериальной активности приведены в табл. 2.

Оценка развития микробных культур нефелометрическим методом в присутствии образцов гибридных материалов свидетельствует об антибактериальной активности в отношении микробных культур как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, что подтверждается данными оптической плотности развивающихся микробных тест-культур. Обнаружено, что антибактериальное воздействие более выражено в отношении тест-культуры *S. aureus*, чем в отношении *E. coli*.

Известно, что композиты на основе хитозана используют в качестве ингибиторов коррозии [30]. Противокоррозионные свойства покрытия могут быть оценены по поляризационным кривым, представленным на рис. 5. Наличие покрытия приводит к довольно заметному смещению потенциала коррозии $E_{кор}$ в положительную область, что может указывать на затруднение коррозионного процесса. В то же время характер и скорость анодного растворения заметным образом не изменяется, а показатель коррозии сохраняется на уровне 3×10^{-7} А/см², что по всей видимости, связано с нарушением сплошности покрытия.

Толщина покрытия равна 18–20 мкм, микротвердость составила 315 МПа, что сопоставимо с данными микротвердости для оксидных покры-

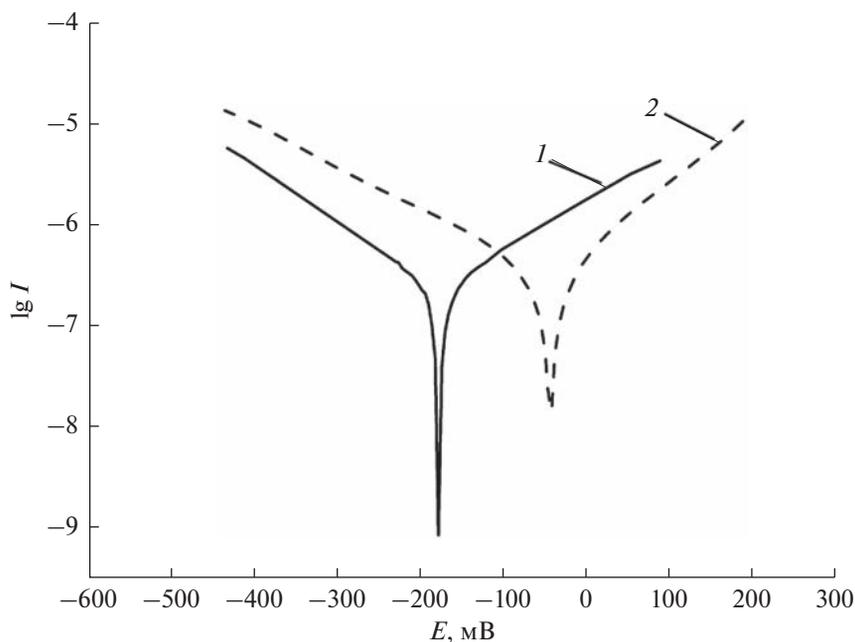


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3.5 мас. % NaCl для чистой стали (1) и для гибридного материала (2).

тий [31]. Прочность на сдвиг по ГОСТ 14759-69 составила 1.35 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам, полученным в настоящей работе, можно сделать следующие выводы:

1. С использованием метода нестационарного электролиза на поверхности нержавеющей стали сформирован гибридный материал на основе полиэлектролитного комплекса хитозана с кобальтом и никелем, характеризующийся рентгеноаморфной структурой, который представляет собой перспективные электродные материалы для суперконденсаторов с щелочным электролитом.

2. Исследование электрохимической коррозии показало, что синтезированные гибридные материалы обладают коррозионно-защитными свойствами в растворе 3.5 мас. % NaCl, а исследование антибактериальной активности — устойчивость против грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) микроорганизмов, при этом наблюдается их более высокая антибактериальная активность против культуры *S. aureus*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в интерпретации данных рентгенофазового анализа гибридных материалов сотрудникам Института физики прочности и материаловедения СО РАН к. т. н., м. н. с. Лаборатории физики наноструктурных биоконструктов М.А. Химич и д. ф.-м. н., заведующему Лаборато-

рией материаловедения сплавов с памятью формы, руководителю ЦКП “НАНОТЕХ” И.Ю. Литовченко.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Студенческий стартап Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Договор № 159ГССС15-L/78896.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kickelbick, G. and Schubert, U., *Inorganic clusters in organic polymers and the use of polyfunctional inorganic compounds as polymerization initiators*, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 2001, vol. 132, p. 13.
2. Choudhary, N., Islam, M.A., Kim, J.H., Ko, T.J., Schropp, A., Hurtado, L., Weitzman, D., Zhai, L., and Jung, Y., Two-dimensional transition metal dichalcogenide hybrid materials for energy applications, *Nano Today*, 2018, vol. 19, p. 16.
3. Shinde, V., Uthayakumar, M., and Karthick, R., Self-assembled cobalt hydroxide micro flowers from nanoparticles: Structural, fractal analysis and molecular docking study, *Surfaces and Interfaces*, 2022, vol. 32, p. 102163.
4. Yao, S., Jiao, Y., Lv, C., Kong, Y., Ramakrishna, S., and Chen, G., Lattice-strain engineering of CoOOH induced by NiMn-MOF for high-efficiency supercapacitor and water oxidation electrocatalysis, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2022, vol. 623, p. 1111.
5. Pandey, U., Singh, A.K., and Sharma, C., Development of anti-corrosive novel nickel-graphene oxide-

- polypyrrole composite coatings on mild steel employing electrodeposition technique, *Synthetic Metal*, 2022, vol. 290, p. 117135.
6. Vijeth, H., Ashokkumar, S.P., Yesappa, L., Vandana, M., and Devendrappa, H., Hybrid core-shell nanostructure made of chitosan incorporated polypyrrole nanotubes decorated with NiO for all-solid-state symmetric supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 354, p. 136651.
 7. Aguilera, L., Leyet, Y., Almeida, A., Moreira, J.A., de la Cruz, J.P., Milán-Garcés, E.A., and Pocrifka, L.A., Electrochemical preparation of Ni(OH)₂/CoOOH bilayer films for application in energy storage devices, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 874, p. 159858.
 8. Abd El-Hack, M.E., El-Saadony, M.T., Shafi, M.E., Zaberawi, N.M., Arif, M., Batiha, G.E., Khafaga, A.F., Abd El-Hakim, Y.M., and Al-Sagheer, A.A., Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review, *Intern. J. Biol. Macromol.*, 2020, vol. 164, p. 2726.
 9. Roy, B.K., Tahmid, I., and Rashid, T.U., Chitosan-based materials for supercapacitor application—a review, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 17592.
 10. Adewuyi, S., Kareem, K.T., Atayese, A.O., Amolegbe, S.A., and Akinremi, C.A., Chitosan—cobalt(II) and nickel(II) chelates as antibacterial agents, *Intern. J. Biol. Macromol.*, 2011, vol. 48, p. 301.
 11. Yang, S.F., Wen, Y., Yi, P., Xiao, K., and Dong, C.F., Effects of chitosan inhibitor on the electrochemical corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel, *Intern. J. Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2017, vol. 24, p. 1260.
 12. Catauro, M., Tranquillo, E., Barrino, F., Blanco, I., Dal Poggetto, F., and Naviglio, D., Drug release of hybrid materials containing Fe(II) citrate synthesized by sol-gel technique, *Materials*, 2018, vol. 11, p. 2270.
 13. Ebisike, K., Okoronkwo, A.E., and Alaneme, K.K., Synthesis and characterization of Chitosan—silica hybrid aerogel using sol-gel method, *J. King Saud Univer.-Sci.*, 2020, vol. 32, p. 550.
 14. Lei, Q., Guo, J., Noureddine, A., Wang, A., Wuttke, S., Brinker, C.J., and Zhu, W., Sol-gel-based advanced porous silica materials for biomedical applications, *Adv. Functional Mater.*, 2020, vol. 30, p. 1909539.
 15. Mbugua, N.S., Kang, M., Zhang, Y., Ndiithi, N.J., Bertrand, G.V., and Yao, L., Electrochemical deposition of Ni, NiCo alloy and NiCo—ceramic composite coatings—A critical review, *Materials*, 2020, vol. 13, p. 3475.
 16. Gyftou, P., Pavlatou, E., and Spyrellis, N., Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites, *Appl. Surface Sci.*, 2008, vol. 254, p. 5910.
 17. Khramenkova, A.V., Moshchenko, V.V., Yakovenko, A.A., Pushnitsa, K.A., Pavlovskii, A.A., and Maximov, M.Y., Synthesis, structure investigation and future prospects of transition metal oxides/carbon cloth hybrids as flexible binder-free anode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.*, 2022, vol. 329, p. 133250.
 18. Khramenkova, A.V., Ariskina, D.N., Polozhentsev, O.E., Lyatun, I.I., Kuznetsov, D.M., and Yatsenko, E.A., Hybrid polymer-oxide materials formed by non-stationary electrolysis as catalysts for hydrogen peroxide decomposition, *Composite Interfaces*, 2022, vol. 29, p. 1229.
 19. Khramenkova, A.V., Ariskina, D.N., Moshchenko, V.V., and Polozhentsev, O.E., Study of the structure of hybrid coatings on the surface of stainless steel obtained using an alternating asymmetric current, *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2022, vol. 16, p. 682.
 20. Храменкова, А.В., Изварина, Д.Н., Шершакова, А.А., Кириленко, М.А., Кузнецов, О.Ю. Электрохимическое получение гибридных покрытий на основе оксидов кобальта, никеля и хитозана и исследование их функциональных свойств. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2022. № 30 (3). С. 57. [Khramenkova, A.V., Izvarina, D.N., Shershakova, A.A., Kirilenko, M.A., and Kuznetsov, O.Yu., Electrochemical preparation of hybrid coatings based on cobalt nickel oxides and chitosan and investigation of their functional properties, *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti* (in Russian), 2022, no. 30 (3), p. 57.
 21. Ignatova, K. and Lilova, D., A study on the kinetics of the electrodeposition of Ni, Co and Ni—Co alloy in citrate electrolyte. Part 1: the kinetic study of the independent electrodeposition of Ni and Co, *J. Chem. Technology and Metallurgy*, 2015, vol. 50, p. 199.
 22. Schweckandt, D.S. and del Carmen Aguirre, M., Electrodeposition of Ni-Co alloys. Determination of properties to be used as coins, *Procedia Mater. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 91.
 23. Tiwari, N., Kadam, S., Ingole, R., and Kulkarni, S., Facile hydrothermal synthesis of ZnFe₂O₄ nanostructures for high-performance supercapacitor application, *Ceram. Intern.*, 2022, vol. 48, p. 29478.
 24. Ghosh, D., Giri, S., and Das, C.K., Preparation of CTAB-assisted hexagonal platelet Co (OH)₂/graphene hybrid composite as efficient supercapacitor electrode material, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, vol. 1, p. 1135.
 25. Ji, W., Ji, J., Cui, X., Chen, J., Liu, D., Deng, H., and Fu, Q., Polypyrrole encapsulation on flower-like porous NiO for advanced high-performance supercapacitors, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 7669.
 26. Khalaj, M., Golkhatmi, S.Z., and Sedghi, A., High-performance supercapacitor electrode materials based on chemical co-precipitation synthesis of nickel oxide (NiO)/cobalt oxide (Co₃O₄)-intercalated graphene nanosheets binary nanocomposites, *Diamond and Related Materials*, 2021, vol. 114, p. 108313.
 27. Hussain, N., Yang, W., Dou, J., Chen, Y., Qian, Y., and Xu, L., Ultrathin mesoporous F-doped α-Ni(OH)₂ nanosheets as an efficient electrode material for water splitting and supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 9656.
 28. Zheng, L.Y. and Zhu, J.F., Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights, *Carbohydrate polymers*, 2003, vol. 54, p. 527.
 29. Fred, B. and Pearson Ralph, G. *Mechanisms of inorganic reactions*. N.Y.: Wiley, 1967.
 30. John, S., Joseph, A., Jose, A.J., and Narayana, B., Enhancement of corrosion protection of mild steel by chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes, *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 84, p. 28.
 31. Беспалова, Ж.И., Храменкова, А.В. Исследование возможности получения каталитически активных оксидных соединений на твердом носителе методом нестационарного электролиза. *Журн. прикл. химии*. 2013. Т. 86. С. 578. [Bespalova, Zh.I. and Khramenkova, A.V., A study of the possibility of obtaining catalytically active oxide compounds on a solid support by transient electrolysis, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, p. 539.]