

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ BIOTEХНОЛОГИИ»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ БИОХИМИИ им. А.Н. БАХА**

На правах рукописи

Отрохов Григорий Владимирович

**ЛАККАЗА-МЕДИАТОРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ
ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 03.01.04 Биохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., проф. А. И. Ярополов

Москва 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. ЛАККАЗЫ И ЛАККАЗА-МЕДИАТОРНЫЕ СИСТЕМЫ	10
1.1.1. Распространение и функции лакказ	11
1.1.2. Структура, субстратная специфичность и каталитические свойства лакказ	12
1.1.3. Лакказа-медиаторные системы.....	16
1.1.4. Лакказа-медиаторные системы в органическом синтезе	22
1.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ	26
1.2.1. Электропроводящие полимеры	26
1.2.2. Полианилин – важнейший представитель класса ЭПП	28
1.2.3. Поли(3,4-этилендиокситиофен)	31
1.2.4. Полипиррол	33
1.2.5. Ферментативный синтез электропроводящих полимеров и их физико- химические свойства	35
1.2.5.1. Безматричный ферментативный синтез электропроводящих полимеров ...	36
1.2.5.2. Матричный ферментативный синтез ЭПП.....	38
1.2.5.3. Ферментативный синтез хирального полианилина	41
1.2.5.4. Фермент-медиаторный подход для синтеза ЭПП.....	43
1.3. СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ: ПРИНЦИПЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ.....	44
1.3.1. Электроактивные материалы для изготовления электродов суперконденсатора...44	
1.3.2. Композиты на основе электропроводящих полимеров и углеродных материалов...47	
1.3.3. Суперконденсаторы на основе композитов из ЭПП и углеродных материалов.....50	
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	54
2.1. МАТЕРИАЛЫ	54
2.1.1. Ферментные препараты.....	54
2.1.2. Реактивы	54
2.2. МЕТОДЫ	55
2.2.1. Получение и характеристика очищенных ферментов.....	55
2.2.1.1. Выделение и очистка фермента.....	55
2.2.1.2. Определение концентрации белка.....	55
2.2.1.3. Контроль каталитической активности фермента	55
2.2.1.4. Исследование операционной стабильности лакказы	56
2.2.2. Синтез электропроводящего полианилина	56
2.2.2.1. Ферментативный синтез полианилина	56
2.2.2.2. Химический синтез полианилина	57
2.2.3. Ферментативная полимеризация димера анилина	58
2.2.4. Лакказа-медиаторный синтез полианилина	58
2.2.5. Лакказа-медиаторный синтез поли(3,4-этилендиокситиофена).....	58
2.2.6. Лакказа-медиаторный синтез полипиррола	59

2.2.7. Лакказа-медиаторный синтез композита ПАНИ/МУНТ	59
2.2.8. Характеризация ЭПП и композитов ПАНИ/МУНТ	60
2.2.8.1. Спектральные исследования	60
2.2.8.2. Электрохимические исследования	61
2.2.8.3. Изучение морфологии синтезированных наноматериалов	63
2.2.8.4. Измерение электропроводности	63
2.2.9. Изготовление и испытания макета гибкого ультратонкого суперконденсатора	63
2.2.9.1. Создание макета гибкого ультратонкого суперконденсатора	63
2.2.9.2. Электрохимические испытания макета гибкого ультратонкого суперконденсатора.....	64
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	66
3.1. СРАВНЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА.....	66
3.1.1. Изучение особенностей лакказы-катализируемой и химической матричной полимеризации анилина.....	66
3.2. ЛАККАЗА-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕРА АНИЛИНА	73
3.2.1. Ферментативное окисление димера анилина в водном мицеллярном растворе ДБСNa.....	73
3.2.2. Изучение операционной стабильности лакказы	77
3.2.3. Влияние pH на ферментативное окисление ФФДА	78
3.2.4. FTIR-спектроскопия и ПЭМ исследования продуктов лакказы-катализируемого окисления димера анилина	80
3.2.5. Определение молекулярной массы олигомеров анилина, полученных ферментативным окислением ФФДА на матрице ДБСNa	81
3.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАККАЗА-МЕДИАТОРНЫХ СИСТЕМ (ЛМС) ДЛЯ СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ	84
3.3.1. Лакказа-медиаторный синтез электропроводящего ПАНИ	84
3.3.2. Лакказа-медиаторный синтез олигоЭДОТ	93
3.3.3. Лакказа-медиаторный синтез ПП.....	96
3.4. СОЗДАНИЕ МАКЕТА ГИБКОГО ТОНКОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ПАНИ/МУНТ	98
3.4.1. Ферментативный синтез композита ПАНИ/МУНТ с использованием ЛМС	98
3.4.2. Физико-химические характеристики композитов ПАНИ/МУНТ.....	99
3.4.3. Ферментативный синтез композита ПАНИ/МУНТ с использованием димера анилина и фитиновой кислоты	109
3.4.4. Изготовление и электрохимические характеристики макета гибкого тонкого суперконденсатора на основе ферментативно синтезированного композита ПАНИ/МУНТ.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	123

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

FTIR – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

АБТС – диаммониевая соль 2,2`-азино-*бис*-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой) кислоты

АНИ – анилин

АУ – активированный уголь

ВЛК – виолуровая кислота

ГАА – N-гидроксиацетанилид

ГБК – 4-гидроксibenзойная кислота

ГБС – 4-гидроксibenзиловый спирт

ГБТ – 1-гидроксibenзотриазол

ГФИ – N-гидроксифталеимид

ДБСNa – додецилбензолсульфонат натрия

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ДЭГСЦNa – ди(2-этилгексил)сульфоцианат натрия

ИК – инфракрасный

КД – круговой дихроизм

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

ЛМС – лакказа-медиаторная система

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

НВЭ – нормальный водородный электрод

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

олигоЭДОТ – олигомеры 3,4-этилендиокситиофена

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПАМПС – поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая) кислота

ПАНИ – полианилин

ПАУ – полиароматические углеводороды

ПВС – поливиниловый спирт

ПП – полипиррол

ПСА – пероксидисульфат аммония

ПССК – полистиролсульфоновая кислота
ПХ – пероксидаза из корней хрена
ПЭДОТ – поли(3,4-этилендиокситиофен)
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РМ – радикальный механизм
РНК – рибонуклеиновая кислота
СК – суперконденсатор
СКК – сульфокамфорная кислота
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТГФ – тетрагидрофуран
ТЕМПО – 2,2',6,6'-тетраметил-1-пиперидинилоксил
ТСК – *n*-толуолсульфоновая кислота
УНТ – углеродные нанотрубки
УФ – ультрафиолетовый
ФК – фитиновая кислота
ФФДА – *N*-фенил-1,4-фенилендиамин
ЦФБ – *Na*-цитратно-фосфатный буферный раствор
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭДОТ – 3,4-этилендиокситиофен
ЭПП – электропроводящие полимеры
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ЭТМ – электрон-транспортный механизм

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Биокатализ, являясь важным методом синтеза различных соединений, отвечает требованиям «белой» технологии [1, 2]. Использование природных биокатализаторов для *in vitro* синтеза электропроводящих полимеров (ЭПП) позволяет устранить или минимизировать большинство недостатков традиционных методов получения этих соединений (химический и электрохимический синтез). В первую очередь биокаталитический синтез ЭПП позволяет уменьшить нагрузку на окружающую среду, так как проводится в «мягких» условиях (рН, температура, давление) и не сопровождается образованием токсичных побочных продуктов. Кроме того, биокаталитическая реакция окислительной полимеризации мономеров является кинетически контролируемой, может быть остановлена на стадии образования олигомеров с определённой молекулярной массой и индексом полидисперсности, не зависит от наличия электропроводящей подложки и может обеспечивать высокий выход конечного продукта. Наиболее привлекательными ферментами для синтеза ЭПП являются грибные высоко редокс-потенциальные лакказы, субстратом-окислителем которых является молекулярный кислород, восстанавливающийся в процессе реакции до воды.

Уникальные свойства ЭПП позволяют использовать их для изготовления электрохромных устройств; покрытий, защищающих от коррозии, статического электричества и электромагнитного излучения; био- и хемосенсоров; «лёгких» гальванических элементов; электродов суперконденсатора и т.д. [3 – 16].

Цель исследования

Разработка нового лакказа-медиаторного подхода для получения электропроводящих полимеров и нанокомпозитных материалов на их основе для использования в качестве электроактивных материалов электродов суперконденсатора

Задачи исследования

1. Сравнить лакказа-катализируемую и химическую полимеризации анилина (АНИ).
2. Провести лакказа-медиаторный синтез электропроводящих полианилина (ПАНИ), поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ), полипиррола (ПП) и композитов на основе ПАНИ и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).
3. Изучить физико-химические свойства синтезированных электропроводящих полимеров и композитов ПАНИ/МУНТ.
4. Разработать и протестировать макет гибкого тонкого суперконденсатора, в котором в качестве электроактивного материала электродов был использован композит ПАНИ/МУНТ, полученный лакказа-медиаторным способом.

Методы исследования

При выполнении работы были использованы следующие методы: ионообменная хроматография, УФ-видимая спектрофотометрия, электрохимический метод регистрации редокс-потенциала реакционной среды при разомкнутой цепи, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, циклическая вольтамперометрия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, гальваностатический метод, четырёхточечный метод определения удельной электропроводности, а также сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии.

Научная новизна и практическая значимость

В ходе выполнения работы были расширены представления о механизме лакказа-катализируемой и химической полимеризации анилина и показано их различие. Разработан и впервые проведён экологически приемлемый лакказа-медиаторный синтез электропроводящих полимеров (полианилин, поли(3,4-этилендиокситиофен), полипиррол) и композитов ПАНИ/МУНТ. Разработан новый ферментативный подход для синтеза гидрогеля композита

ПАНИ/МУНТ с использованием димера анилина в качестве ускорителя ферментативной реакции и фитиновой кислоты как кислотного допанта. На основе композита ПАНИ/МУНТ разработан и протестирован макет гибкого тонкого суперконденсатора, обладающий высокими значениями удельной ёмкости, плотности мощности и плотности энергии. Благодаря хорошим удельным характеристикам суперконденсаторы на основе композита ПАНИ/МУНТ могут быть использованы в различных электронных устройствах.

Степень достоверности результатов проведённых исследований

Все исследования и расчёты проведены корректно. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Новый лакказа-медиаторный подход к получению электропроводящих полимеров.
2. Лакказа-медиаторный подход позволяет получать электропроводящий полианилин с хорошими электрохимическими характеристиками, а также другие электропроводящие полимеры (полипиррол и поли(3,4-этилендиокситиофен)), мономеры которых обладают высоким потенциалом окисления.
3. Лакказа-медиаторный подход может быть использован для получения композитного материала на основе электропроводящего полианилина и многостенных углеродных нанотрубок (ПАНИ/МУНТ).
4. Композит ПАНИ/МУНТ, полученный лакказа-медиаторным способом, может использоваться в качестве электроактивного материала электродов гибкого тонкого суперконденсатора (СК), обладающего высокими значениями плотности мощности и энергии.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы изложены в 8 публикациях, в том числе 4 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 1 патенте на изобретение РФ и 3 тезисах материалов конференций.

Результаты проделанной работы были представлены на следующих научных конференциях и конкурсах: III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Москва, 2012 г.; Осенний финал «У.М.Н.И.К.» РАН – 2012, Москва, 2012г.; Международная заочная научно-практическая конференция «Наука и образование в XXI веке», Тамбов, 2013 г.; VIII Московский международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития», Россия, Москва, 2015 г.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Настоящая диссертационная работа представляет собой исследование, посвящённое разработке фермент-медиаторного подхода для синтеза электропроводящих полимеров и композитов на их основе, с целью получения электроактивного материала для использования в суперконденсаторах. Литературный обзор включает в себя описание биохимических и каталитических свойств лакказ, методов синтеза электропроводящих полимеров, характеристик композитов на основе электропроводящих полимеров и углеродных нанотрубок, а также принципов функционирования и возможностей использования суперконденсаторов. Так как настоящая работа носит междисциплинарный характер, в литературном обзоре не ставилась задача предоставить исчерпывающую информацию о современном состоянии исследований в этих областях. Анализ литературы, с одной стороны, позволил в целом выяснить состояние проблемы по теме диссертации, а с другой, получить данные, необходимые для выполнения работы. Однако литературный обзор не претендует на полноту описания всех известных результатов по каждому из представленных в нём разделов.

1.1. Лакказы и лакказа-медиаторные системы

В настоящее время наблюдается неуклонный рост интереса к ферментативному синтезу органических соединений *in vitro* [17 – 19]. Это обусловлено тем, что многие ферменты можно использовать не только для катализа реакций с участием природных субстратов, но и для модификации различных техногенных соединений с целью получения на их основе новых материалов [20, 21]. К таким ферментам относятся оксидоредуктазы, которые играют важную роль в синтезе и деградации природного полимера лигнина.

Для биокаталитической окислительной полимеризации в основном используют два класса оксидоредуктаз: пероксидазы и лакказы. Несмотря на большие различия в каталитическом механизме и структуре активного центра, эти ферменты могут катализировать реакции отщепления атома

водорода от органических субстратов, что приводит к образованию соответствующих радикалов и инициированию реакции полимеризации.

1.1.1. Распространение и функции лакказ

Лакказы (КФ 1.10.3.2, *n*-дифенол: кислород оксидоредуктазы) относятся к большой группе медьсодержащих ферментов. В зависимости от источника фермента и условий синтеза субстратная специфичность и каталитическая активность лакказ может значительно различаться [19, 22, 23]. Они способны катализировать окисление широкого круга субстратов органической и неорганической природы, в результате которого происходит четырёхэлектронное восстановление молекулярного кислорода до воды [24, 25].

Впервые лакказа была обнаружена Yoshida в латексе японского лакового дерева *Rhus vernicifera* [26]. Впоследствии лакказы и лакказоподобные оксидазы были найдены во многих других растениях [27 – 30]. Кроме того, эти ферменты были также обнаружены в некоторых бактериях [31 – 33], где они участвуют в процессах пигментации и патогенеза [34, 35]. Однако большинство описанных к настоящему времени лакказ были выделены из различных видов грибов [22, 36, 37]. Наиболее изученными из них являются ферменты, выделенные из базидиальных грибов, вызывающих белую гниль древесины. К этим грибам относятся *Trametes versicolor*, *Trametes hirsuta*, *Trametes ochracea*, *Trametes villosa*, *Trametes gallica*, *Trametes maxima*, *Coriolopsis polyzona*, *Lentinus tigrinus*, *Pleurotus eryngii* и др.

Как отмечалось выше, лакказы являются медьсодержащими оксидазами, которые катализируют окисление различных органических субстратов с образованием радикальных продуктов. Следующая за этим процессом реакция окислительного сочетания играет ключевую роль в синтезе многих биологически важных соединений: лигнинов, меланинов, алкалоидов, а также гуминовых и дубильных веществ [38 – 41]. В связи с этим основными функциями лакказ в живых организмах являются формирование плодовых тел грибов, участие в патогенезе, а также

деградация и биосинтез лигнина [34, 35, 42 – 44]. Тем не менее, очень не многие из этих функций доказаны экспериментально.

1.1.2. Структура, субстратная специфичность и каталитические свойства лакказ

Несмотря на ежегодно возрастающее число публикаций в области исследования лакказ из различных источников, принципиально новых результатов по структуре и механизму действия этих ферментов за последние 5 лет получено не было.

Все лакказы являются гликопротеинами и, как правило, состоят из одной полипептидной цепи. К настоящему времени определена аминокислотная последовательность для некоторых грибных и растительных ферментов [45 – 47]. Молекулярная масса лакказ варьирует от 40000 до 140000 Да и зависит от доли углеводов в составе фермента. Предположительно углеводная часть отвечает за стабильность фермента и составляет от 10 до 50 % массы белка [48].

Как и многие другие медьсодержащие белки лакказы имеют ярко-голубой цвет, что связано с наличием в активных центрах этих ферментов ионов меди. Обычно в нативном состоянии активный центр лакказ содержит четыре иона меди, определённым образом координированных на полипептидной цепи. По своим оптическим свойствам они могут быть разделены на три различных типа, называемые T1, T2 и T3 центрами [49, 50].

T1 центр лакказ включает один ион Cu (II), который характеризуется сильным электронным поглощением в области 600 нм и слабым ЭПР сигналом [49]. T2 центр, также включает один ион меди, который не имеет оптического поглощения в УФ и видимой областях спектра, однако обладает парамагнитными свойствами и детектируется методом ЭПР [51, 52]. В состав T3 центра входят два иона Cu (II). Этот центр характеризуется поглощением в ближней ультрафиолетовой области ($\lambda = 330$ нм) и отсутствием ЭПР сигнала. Установлено, что ионы меди T2 и T3 образуют уникальный трёхъядерный кластер [46, 53, 54], где происходит восстановление

молекулярного кислорода до воды. По данным рентгеноструктурных исследований расстояние от иона меди T1 центра до T2/T3 кластера составляет $\sim 12 \text{ \AA}$. Эта модель строения активного центра лакказ подтверждена результатами многочисленных рентгеноструктурных исследований и изучением внутримолекулярных реакций переноса электрона, которые происходят между ионами меди во время катализа [52, 55 – 57].

Процесс катализа с участием лакказ начинается с восстановления иона меди T1 центра, который функционирует как первичный акцептор электронов от субстрата-донора. На следующей стадии электроны от иона меди T1 переносятся на трёхъядерный T2/T3 кластер, после чего на T2/T3 кластере происходит четырёхэлектронное восстановление молекулярного кислорода, в результате которого образуется вода [58 – 60].

К настоящему времени предложено несколько моделей связывания и активации O_2 в трёхъядерном медном кластере [61, 62]. Экспериментальные данные подтверждают схему «асимметричной» активации O_2 , в ходе которой молекула кислорода сначала связывается с ионом меди T2, а затем с одним из ионов меди T3 центра. Последующее восстановление кислорода проходит по четырёхэлектронному механизму с формированием четырёх O–H связей (Рис. 1) [53]. Этот механизм подтверждается данными об отсутствии H_2O_2 вне молекулы лакказы в ходе процесса восстановления кислорода.

Лакказы катализируют окисление широкого спектра соединений. При этом неорганические субстраты лакказ являются донорами электронов, а органические (за исключением АБТС и ТЕМПО) – донорами атомов водорода, которые при ферментативном катализе отщепляются от молекул органических соединений с образованием радикалов. В дальнейшем эти радикалы могут подвергаться повторному окислению с участием лакказы (например, преобразование двухатомных *para*-фенолов в *para*-хиноны) или вступать в неферментативные реакции (например, гидратации, диспропорционирования или полимеризации).

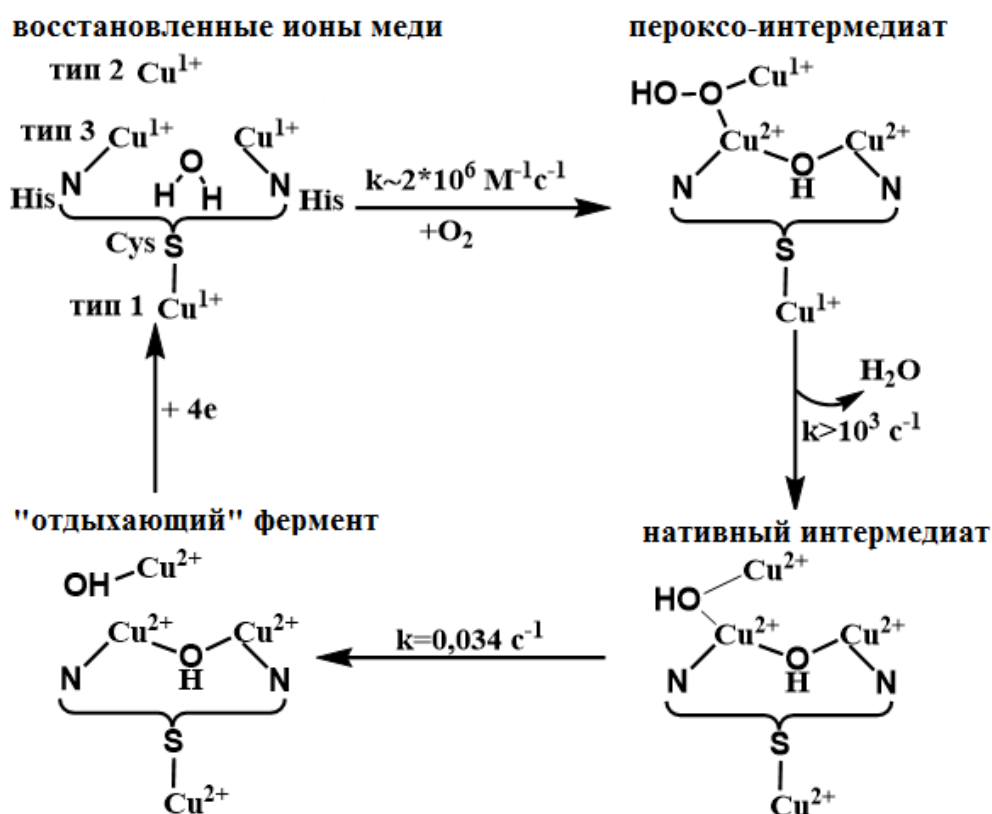


Рис. 1. Механизм восстановления и окисления медных центров лакказы.

К органическим субстратам лакказ относятся *орто*- и *пара*- замещённые дифенолы, амино- и полифенолы, полиамины, лигнины и арилдиамины. К неорганическим субстратам, окисление которых катализирует лакказа, относятся ряд ионов, таких как, [W(CN)₈]⁴⁻, [Mo(CN)₈]⁴⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, VO²⁺ и Mn²⁺. В ходе лакказа-катализируемого окисления как органических, так и неорганических соединений, происходит восстановление молекулярного кислорода до воды, без образования пероксида водорода.

Однако лакказы напрямую могут катализировать окисление только тех субстратов, чьи потенциалы окисления не превышают 0,8 – 1,0 В (отн. НВЭ). В своих исследованиях Хи с соавторами [63] показал, что субстратная специфичность лакказ напрямую связана с редокс-потенциалом Т1 центра фермента. Чем выше значение редокс-потенциала Т1 центра, тем шире круг соединений, окисление которых лакказа может катализировать непосредственно. Редокс-потенциал Т1 центра большинства грибных лакказ

составляет ~ 750 – 780 мВ (отн. НВЭ), а растительных – ~ 420 – 440 мВ (отн. НВЭ) [63 – 65].

Кинетика окисления различных субстратов некоторыми лакказами подчиняется «пинг-понг» механизму [66]. Оптимум рН лакказной активности зависит от типа субстрата и источника, из которого был получен фермент. Например, для субстратов, чьё окисление протекает без участия протонов (например, ферроцианид, $K_4[Fe(CN)_6]$, АБТС), активность лакказ уменьшается с увеличением рН среды [63, 67 – 69]. Для типичных субстратов грибных лакказ – фенольных соединений – рН-профиль имеет колоколообразную форму, и находится в диапазоне от 3 до 7. Для некоторых растительных лакказ рН-оптимум окисления фенольных субстратов может достигать до 9 [63].

Колоколообразная форма рН-профиля ферментативного окисления фенольных и других органических соединений с участием грибных лакказ объясняется двумя причинами. Во-первых, скорость ферментативной реакции при щелочных значениях рН раствора уменьшается из-за ингибирующего действия OH^- ионов, которые связываются с трёхъядерным Т2/Т3-кластером фермента. Во-вторых, потенциал ионизации органических субстратов лакказ уменьшается при увеличении рН, а скорость реакции, соответственно возрастает [70].

Каталитическая активность грибных лакказ может быть ингибирована различными соединениями. Фторид-, азид-, цианид- и гидроксил-анионы связываются с трёхъядерным кластером активного центра лакказ и ингибируют активность фермента, препятствуя внутримолекулярному переносу электрона [71 – 73]. К конкурентным ингибиторам этих ферментов относятся хлорид-анионы. В отличие от грибных лакказ растительные лакказы менее чувствительны к ингибированию хлорид-анионами. Другая группа ингибиторов лакказ включает ионы тяжёлых металлов (например, Hg^{2+}), жирные кислоты, гидроксиглицин, койевую кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту, десферал и положительно заряженные

четвертичные аммониевые детергенты [36, 44, 74 – 79]. Эти ингибиторы могут замещать ионы меди активного центра лакказ.

В работах [80 – 81] приводятся данные по ингибированию активности лакказ такими восстановителями, как 2-меркаптоэтанол, дитиотрейтол, L-цистеин. В качестве хромогенного субстрата при измерении активности ферментов в этих работах использовали АБТС, при каталитическом окислении которого с участием грибных лакказ образуется катион-радикал АБТС^{•+}, который, в свою очередь, восстанавливается указанными выше соединениями до исходного АБТС. Таким образом, эти восстановители, по-видимому, нельзя рассматривать в качестве ингибиторов лакказ.

Как правило, при одинаковых условиях грибные лакказы из термофильных продуцентов, более термостабильны, чем из мезофильных [63]. Температурный оптимум большинства лакказ находится в интервале от 50 до 70 °С [22].

1.1.3. Лакказа-медиаторные системы

Как уже отмечалось выше, лакказы могут катализировать окисление соединений, потенциал ионизации которых близок, либо немного превышает редокс-потенциал первичного акцептора электронов этих ферментов – иона меди T1 центра. В 1990 году было показано, что использование так называемых редокс-медиаторов (или усилителей действия) ферментов, позволяет осуществлять ферментативное окисление соединений с более высоким редокс-потенциалом. Редокс-медиаторы являются низкомолекулярными субстратами лакказ, в результате ферментативного окисления которых образуются высокореакционные продукты, способные неферментативно окислять различные соединения, не являющиеся субстратами фермента. При этом окисленный медиатор восстанавливается до исходной формы и таким образом формируется замкнутый цикл [82]. Схема функционирования фермент-медиаторных систем представлена на Рис. 2.

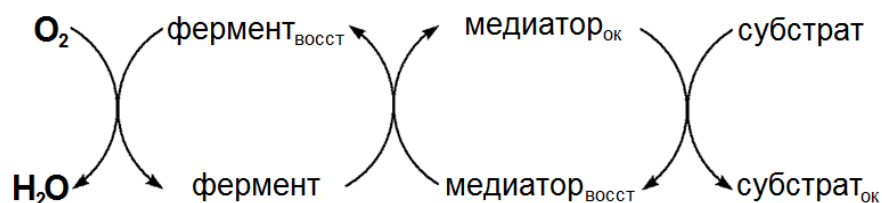


Рис. 2. Схема функционирования фермент-медиаторных систем.

От выбора редокс-медиатора во многом зависит общая эффективность лакказы-медиаторной системы. В результате ферментативного окисления «идеального» редокс-медиатора должны образовываться устойчивые высоко редокс-потенциальные продукты, а сам медиатор должен выдерживать большое число редокс-циклов без структурных изменений и не инактивировать фермент. Первым соединением, которое было использовано в качестве редокс-медиатора лакказы для окисления нефенольных модельных соединений лигнина, являлась диаммониевая соль 2,2'-азино-бис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоной) кислоты [83].

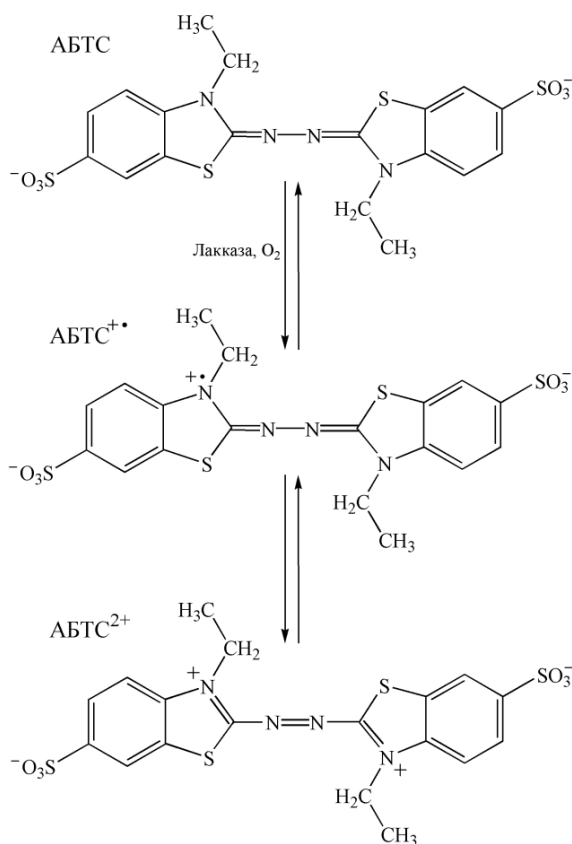


Рис. 3. Структурная формула АБТС и продуктов его ферментативного окисления с участием лакказы.

Предполагается, что при окислении АБТС с участием лакказы сначала образуется катион-радикал (АБТС^{•+}), который затем может крайне медленно окисляться до дикатиона (АБТС²⁺) [84, 85] (Рис. 3). Обе окисленные формы АБТС являются достаточно стабильными и электрохимически обратимыми [85, 86]. Окисление нефенольных модельных соединений лигнина и органических красителей с участием АБТС происходит по неферментативному электрон-транспортному механизму (Рис. 4) [82, 87, 88].

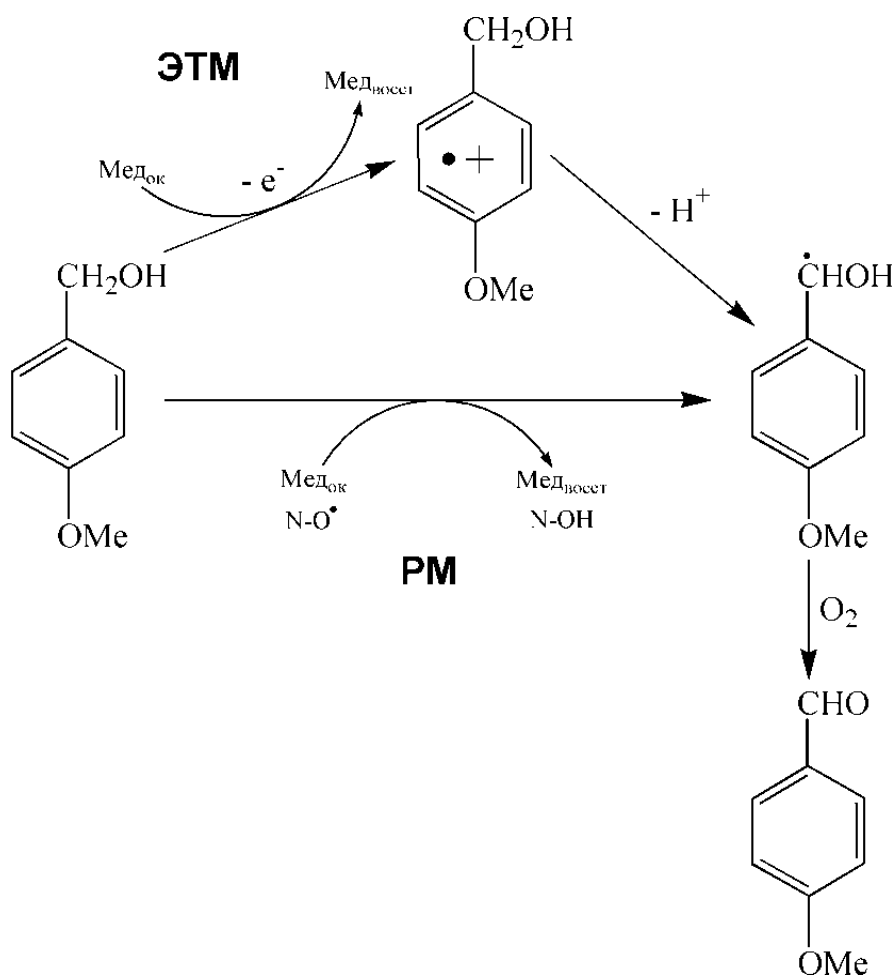


Рис. 4. Электрон-транспортный (ЭТМ) и радикальный механизмы (РМ) окисления нефенольных единиц лигнина.

После открытия возможности использования АБТС в качестве усилителя действия лакказ, внимание многих исследователей было направлено на поиск новых редокс-медиаторов и выяснение механизмов их окисления. К настоящему времени описано более 100 редокс-медиаторов лакказ различной природы [89, 90]. Самыми эффективными из них являются

соединения, включающие $>N-OH$ группу, такие как 1-гидроксибензотриазол (ГБТ), N-гидроксифталеимид (ГФИ), виолуровая кислота (ВЛК), N-гидроксиацетанилид (ГАА) и 2,2',6,6'-тетраметил-1-пиперидинилоксил (ТЕМПО) [88, 91 – 96] (Рис. 5).

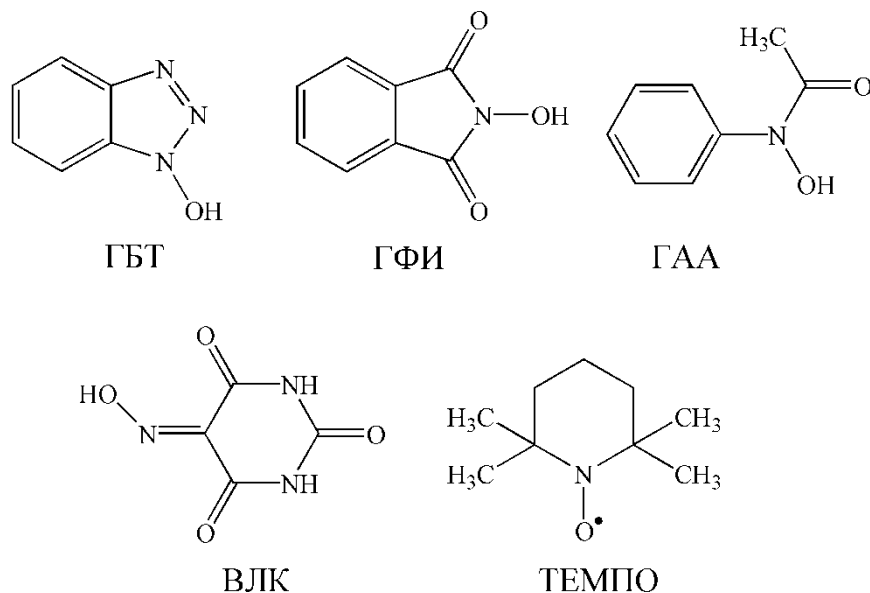


Рис. 5. Структурные формулы некоторых редокс-медиаторов $>N-OH$ типа и ТЕМПО.

При окислении $>N-OH$ редокс-медиаторов с участием лакказы происходит ферментативное отщепление электрона с последующим высвобождением протона, в результате чего образуется высокореакционный нитроксильный радикал ($>N-O^\bullet$), который, в свою очередь, способен окислять различные субстраты по радикальному механизму (Рис. 4) [82, 92, 97]. Однако соединения этого типа нельзя в полной мере отнести к редокс-медиаторам, так как их циклическая стабильность невысока. Возможно, лучше именовать их усилителями действия ферментов.

Наиболее известным среди редокс-медиаторов $>N-OH$ типа является 1-гидроксибензотриазол. В отличие от АБТС при лакказа-катализируемом окислении ГБТ образуется нестабильный радикал. Тем не менее, этот радикал способен окислять различные нефенольные соединения с образованием соответствующих альдегидов.

В отличие от соединений >N-OH типа, ТЕМПО находится в обычных условиях в виде стабильного нитроксильного радикала, который окисляется молекулярным кислородом в присутствии лакказы с формированием оксоаммонийного иона, взаимодействующего с окисляемым соединением по нерадикальному механизму [82, 96].

Ещё одним классом эффективных редокс-медиаторов лакказ являются природные замещённые фенолы [98, 99]. Они присутствуют во многих грибах и растениях. К природным замещённым фенолам относятся сирингальдегид, ацетосирингон, ванилин, ацетованилон, *n*-кумаровая кислота, а также тирозин и его производные (Рис. 6). Наиболее изученными редокс-медиаторами фенольного типа являются метаболиты грибов белой гнили: 4-гидроксибензойная кислота и 4-гидроксибензиловый спирт [100 – 102].

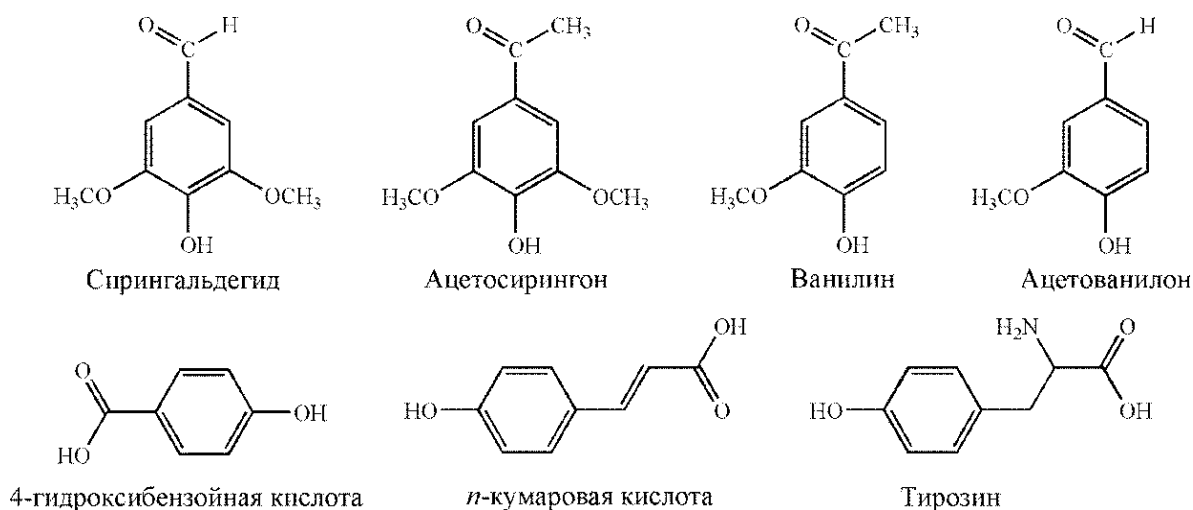


Рис. 6. Структурные формулы некоторых фенольных редокс-медиаторов лакказ.

Считается, что механизм действия фенольных редокс-медиаторов ферментов подобен радикальному механизму действия редокс-медиаторов с >N-OH типа. Анализ продуктов реакции окисления полиароматических углеводов в присутствии *n*-кумаровой кислоты [103] показал, что образующиеся при ферментативном окислении редокс-медиатора феноксильные радикалы действуют аналогично нитроксил-радикалам (>N-O[•]), т.е. окисление субстрата происходит путём отщепления атома водорода.

Позднее было показано [104], что окисление нефенольного соединения бензилового спирта, инициированное лакказой в присутствии двух фенольных медиаторов (фенолового красного и гидрохинона), протекает по радикальному механизму. Было установлено, что под действием фенокси-радикалов происходит расщепление бензиловых С-Н связей с последующим восстановлением окисленных редокс-медиаторов. Кроме того, в этой работе было отмечено, что совместное сочетание различных типов усилителей действия лакказ приводит к увеличению скорости окисления нефенольных соединений. Подобный синергетический эффект увеличения скорости лакказ-медиаторной реакции был описан при совместном использовании АБТС и ГБТ для окисления полициклических ароматических углеводородов [105], а также АБТС и двух природных фенольных редокс-медиаторов (ванилина и ацетованилона) для трансформации пентахлорфенола [106]. При этом использование только фенольных редокс-медиаторов не приводило к увеличению скорости окисления пентахлорфенола. Это свидетельствует о том, что в отличие от АБТС, активные окисленные формы ГБТ и фенольных редокс-медиаторов взаимодействуют с нефенольными соединениями совершенно по другому механизму.

В качестве усилителей действия лакказ могут выступать и такие известные природные соединения, как цистеин и глутатион [100]. Они имеют в своей структуре сульфгидрильные группы, в результате ферментативного окисления которых образуются тиольные радикалы, способные взаимодействовать с субстратами различной природы.

Помимо перечисленных выше редокс-медиаторов, усилителями действия лакказ могут быть и другие органические соединения: нитрозосоединения, производные трифениламина и фенотиазина [84, 98].

К неорганическим усилителям действия лакказ можно отнести комплексы ионов Mn^{3+} [70, 107], полиоксометаллаты [108, 109], а также комплексы переходных металлов (напр., октоцианомолибдат, октоциановольфрамат калия и др.) [110].

1.1.4. Лакказа-медиаторные системы в органическом синтезе

Как правило, редокс-медиаторные системы используются для ферментативного окисления различных нефенольных соединений и деградации ксенобиотиков. В частности, в нескольких работах описано использование лакказа-медиаторных систем на основе ГБТ для ферментативного окисления бензильных гидроксильных групп в различных модельных соединениях лигнина (Рис. 7) [88, 91, 111].

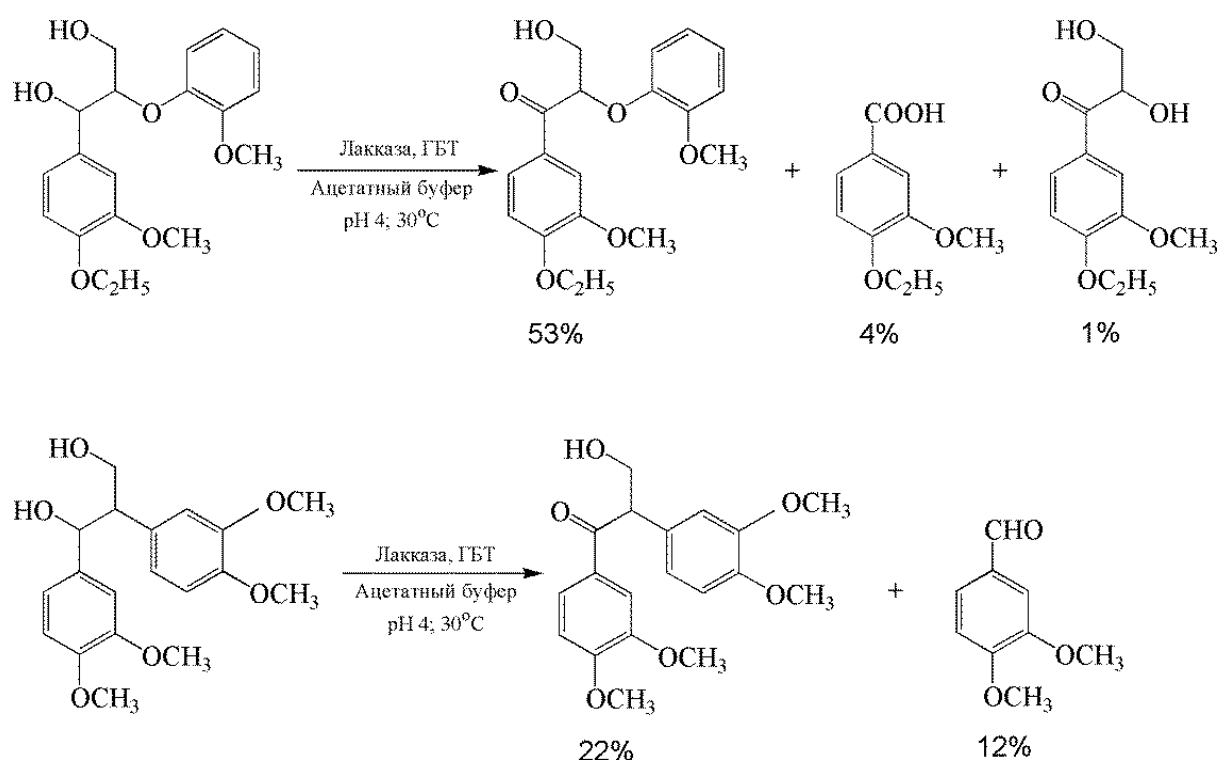


Рис. 7. Лакказа-медиаторное окисление модельных соединений лигнина.

В работе Johannes с соавторами лакказа-медиаторная система на основе фермента из гриба *Trametes versicolor* и ГБТ использовалась для окисления двух полициклических ароматических углеводородов: аценафтена и аценафтилена, в результате чего образовывались 1,2-аценафтендион и ангидрид нафтойной кислоты [112].

Лакказа-медиаторная система на основе АБТС успешно применялась для окисления двойных связей, сопряжённых с ароматическим кольцом, в таком модельном соединении лигнина как 4-*O*-метилизоевгенол (Рис. 8) [113].

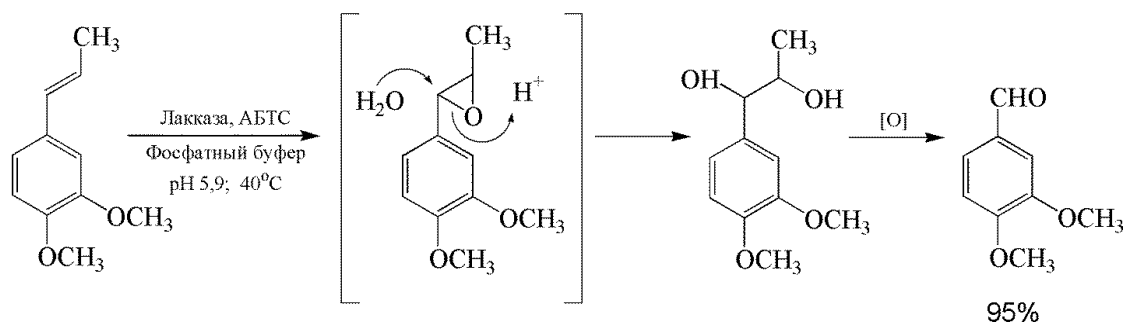


Рис. 8. Лакказа-медиаторное окисление 4-*O*-метилизоэвгенола.

Помимо модельных соединений лигнина лакказа-медиаторные системы могут быть использованы для окисления бензильного, гетероароматических, аллильных, пропаргилового и алифатических спиртов с образованием соответствующих альдегидов или кетонов [96, 114 – 117].

Например, Fabbrini с соавторами разработали способ эффективного окисления спиртов до карбонильных соединений с использованием системы лакказа/ТЕМПО [118]. Эта лакказа-медиаторная система позволяет получать карбонильные продукты с хорошим выходом.

В ряде работ были проведены исследования эффективности действия различных редокс-медиаторов (Рис. 9) и было показано, что ТЕМПО является наиболее эффективным редокс-медиатором лакказы для окисления спиртов [84, 117 – 119].

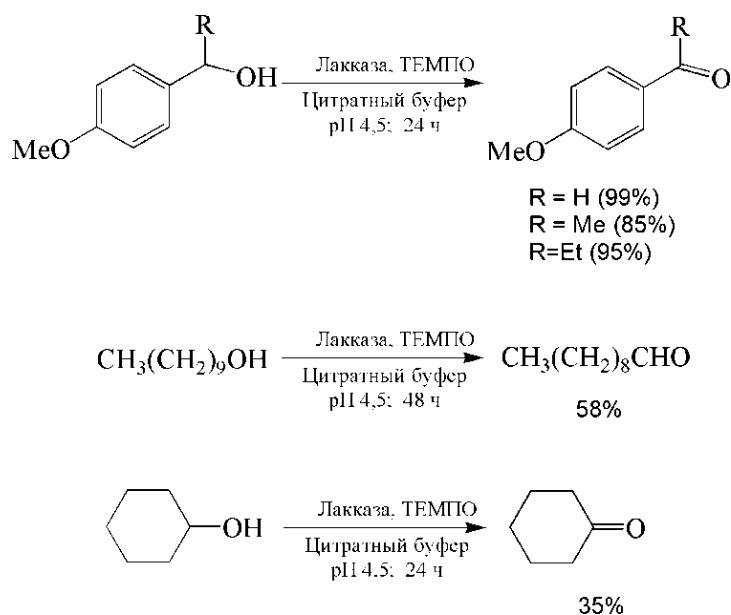


Рис. 9. Окисление спиртов до карбонильных соединений с использованием системы лакказа/ТЕМПО.

Редокс-медиаторная система лакказы/ТЕМПО была использована для региоселективного окисления в «мягких» условиях азиатикозида [120], природных гликозидов [121], моно- и дисахаридов [122] (Рис. 10).

Кроме того, лакказа-медиаторные системы могут быть использованы для окисления других соединений, таких как алкены, эфиры, амиды и полициклические ароматические углеводороды [103, 123 – 126] (Рис. 11).

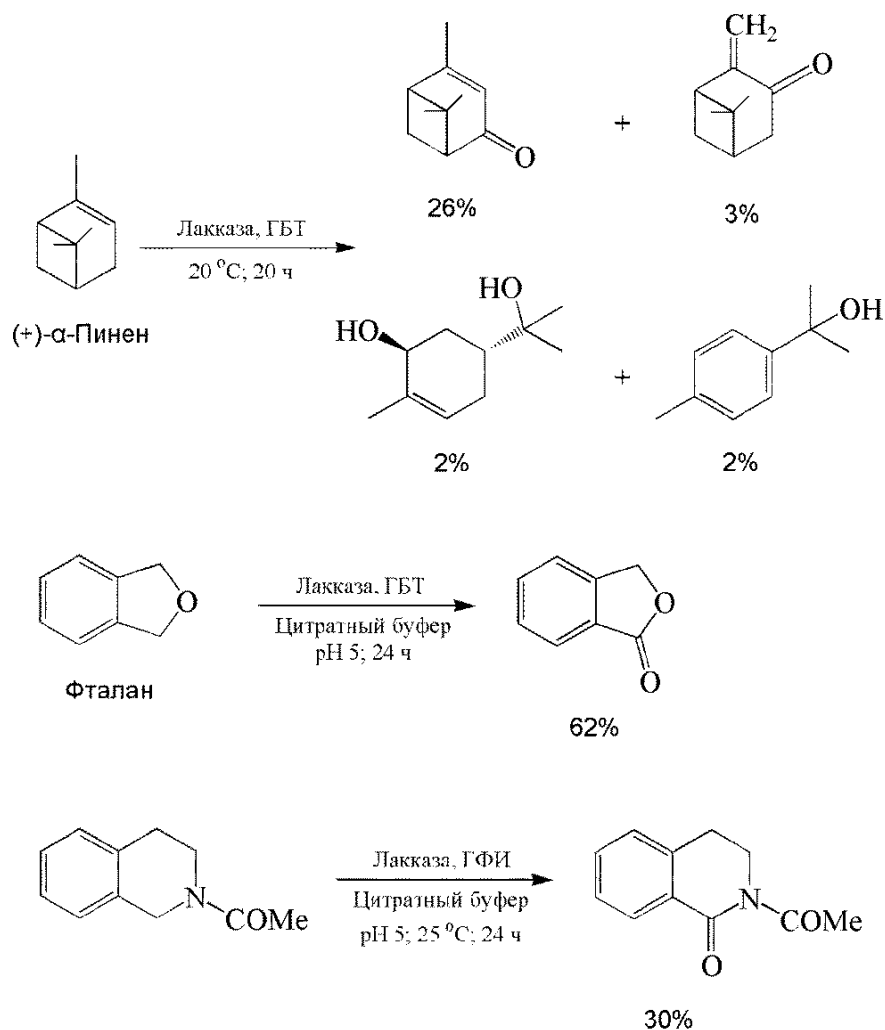


Рис. 11. Лакказа-медиаторное окисление алкенов, эфиров и амидов.

Исследования окисления ненасыщенных жиров с использованием системы лакказы/ГБТ [127] показали, что основными продуктами окисления жирных кислот являются эпокси- и гидроксикислоты, в то время как основные продукты окисления стеролов – стероидные кетоны (Рис. 12).

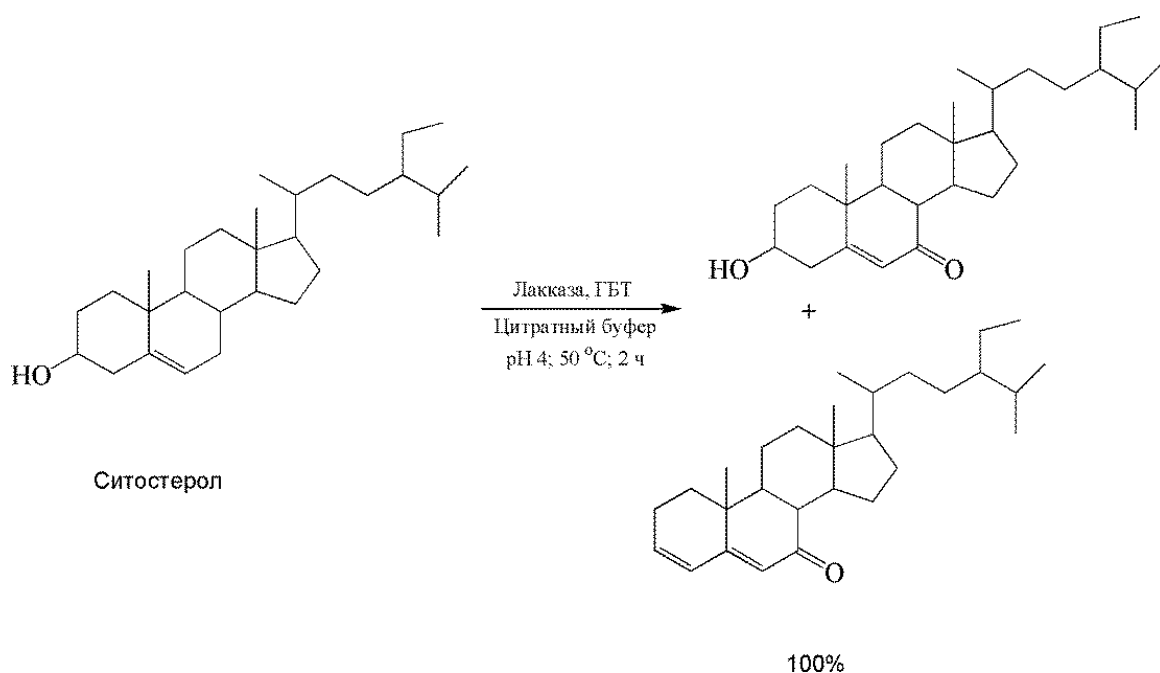


Рис. 12. Лакказа-медиаторное окисление ситостерола.

Было показано, что, несмотря на возможность окисления фенолов с участием только одной лакказы, скорость этой реакции и выход полимерного продукта увеличивается в присутствии редокс-медиаторов [119, 128, 129].

Анализ литературных данных по использованию лакказа-медиаторных систем позволил предположить, что некоторые редокс-медиаторы лакказ могут быть с успехом использованы для ускорения окислительной полимеризации соединений, приводящих к образованию различных полимеров, в том числе и ЭПП.

1.2. Электропроводящие полимеры и способы их получения

1.2.1. Электропроводящие полимеры

Электропроводящие полимеры – это соединения, которые в отличие от других полимерных материалов обладают «внутренней» или «собственной» электропроводностью. Благодаря своим свойствам (устойчивость в условиях окружающей среды, относительно высокая электропроводность, термическая стабильность, небольшая удельная масса и простота получения) электропроводящие полимеры могут быть использованы в различных областях [3 – 16].

ЭПП представляют собой соединения с повторяющимися одинарными и двойными связями. Электронная проводимость ЭПП обусловлена наличием в молекулярной структуре этих соединений системы сопряжённых двойных связей, позволяющих электрическим зарядам перемещаться вдоль цепи полимера.

Однако в дедопированном состоянии эти полимеры обладают низкой электропроводностью. Поэтому для улучшения их электропроводящих характеристик в процессе полимеризации мономера в реакционную систему вводят допирующие ионы, которые играют важную роль в распределении заряда по цепи полимера и приводят к резкому увеличению электропроводности конечного продукта. Процесс химической модификации полимера, позволяющий достичь относительно высокой плотности заряда в полимерной цепи, называется допированием. Как правило, в качестве допантов используют сильные кислоты. Кислоты-допанты протонируют цепи ЭПП, переводя их тем самым в электропроводящую форму. При этом электронная проводимость ЭПП напрямую зависит от степени протонирования цепи полимера и природы допирующей кислоты [130 – 132]. Такой процесс называют кислотным допированием или *n*-допированием.

Наиболее известными электропроводящими полимерами являются полианилин (ПАНИ), полипиррол (ПП), поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ), а также полиацетилен и полифенилвинилен. Структурные формулы ПАНИ, ПП и ПЭДОТ приведены на Рис. 13.

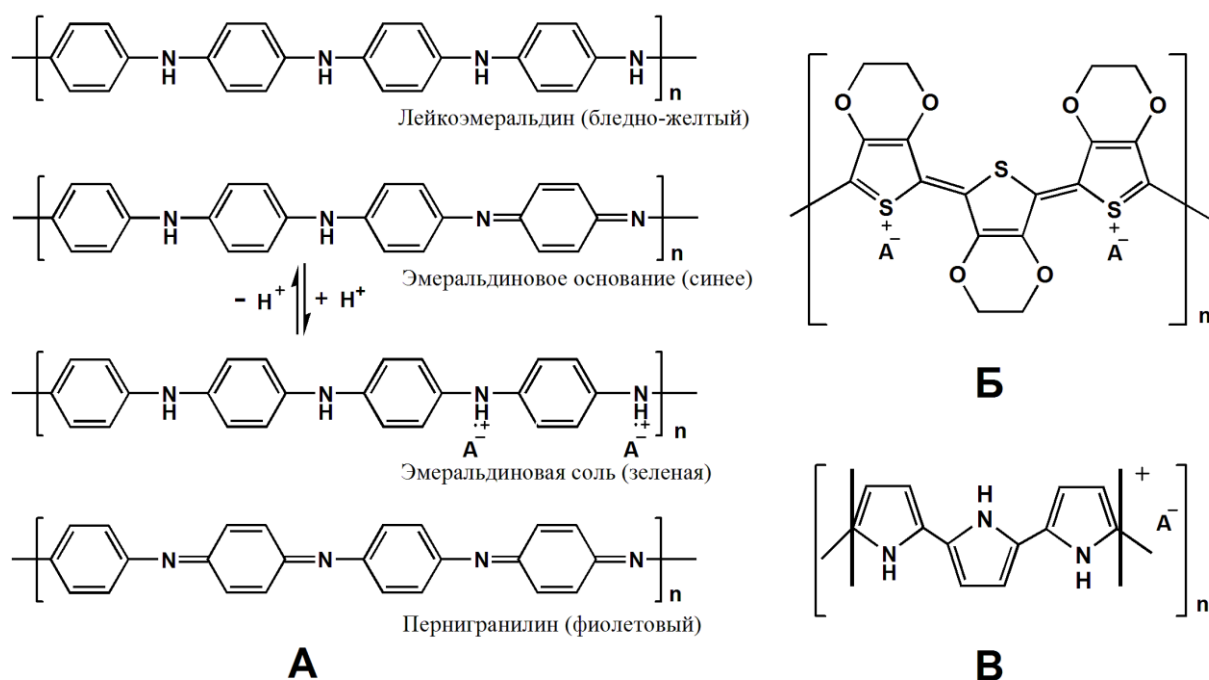


Рис. 13. Структурные формулы повторяющегося звена полианилина и его возможные редокс-состояния (А), поли(3,4-этилендиокситиофена) (Б) и полипиррола (В).

1.2.2. Полианилин – важнейший представитель класса ЭПП

В настоящее время одним из самых известных и изученных электропроводящих полимеров является полианилин, что объясняется его стабильностью в условиях окружающей среды, простотой получения, дешевой мономером и уникальными оптоэлектрическими характеристиками.

В зависимости от различного сочетания окисленных и восстановленных структурных единиц в повторяющемся звене ПАНИ, этот полимер может существовать в трёх редокс-состояниях – лейкоэмеральдин, эмеральдин и пернигранилин, отличающихся по своим химическим и физическим свойствам [133 – 135]. В результате окислительно-восстановительных реакций все три редокс-состояния способны обратимо переходить одно в другое. К тому же могут образовываться цепи ПАНИ с промежуточными состояниями окисления, например, нигранилин [136]. Пернигранилиновое состояние окисления ПАНИ весьма неустойчиво в водных растворах и может подвергаться гидролизу [136].

Среди редокс-состояний ПАНИ электропроводящим является допированное эмеральдиновое (полуокисленное) состояние этого полимера (эмеральдиновая соль) (Рис. 13А). Однако в работе [137] было показано, что пернигранилин в допированной форме также обладает электропроводностью. Электропроводность эмеральдиновой соли может изменяться от 10^{-4} до 10^2 См/см [138 – 140], что во многом зависит от условий синтеза, используемых допантов, содержания воды в образце и морфологии полимера [138 – 144]. Однако в литературе имеются сведения о ПАНИ с электропроводностью более 1000 См/см [145].

К традиционным способам получения ЭПП, в том числе и ПАНИ, относятся химическая и электрохимическая полимеризации [146 – 151]. К достоинствам химического способа получения ПАНИ можно отнести простоту проведения синтеза и возможность получать значительные количества полимера. При химическом получении ПАНИ, как правило, используют сильные окислители, такие как пероксидисульфат аммония, хлорное железо, бихромат и перманганат калия в концентрациях эквивалентных концентрации мономера [152 – 154]. Обычно реакцию химической полимеризации анилина проводят в сильноокислой среде (рН 0,0 – 2,0) при температурах от 0 до + 5 °С.

Серьёзным недостатком химического синтеза является его большая нагрузка на окружающую среду. При этом полимеризация мономера проводится в реакционной среде с высокой кислотностью и с использованием большого количества химических окислителей, многие из которых являются токсичными, что требует дополнительных расходов, связанных с утилизацией продуктов их восстановления. К тому же химический синтез является экзотермическим процессом, протекающим в кинетически неконтролируемом режиме.

Получаемый в результате химической полимеризации ПАНИ практически нерастворим в известных растворителях, что затрудняет его использование [155 – 157]. Плохая растворимость ПАНИ обусловлена

многочисленными межмолекулярными водородными связями между аминными и иминными группами цепей полимера.

Для улучшения технологичности использования ПАНИ его синтез часто проводят на поверхности «твёрдых» или «мягких» матриц. «Твёрдые» матрицы – это металлы, различные углеродные материалы, пластмассы, оксиды кремния и оксиды металлов от макро- до микроразмеров. К «мягким» матрицам относятся отрицательно заряженные полиэлектролиты, мицеллы анионных поверхностно-активных веществ, а также эмульсии электронейтральных полимерных соединений [144, 158, 159]. Композиты на основе этих материалов имеют значительно больший потенциал технологического использования по сравнению с чистым ПАНИ.

Электрохимическую полимеризацию, как правило, также проводят в сильноокислой среде на электропроводящем электроде с ограниченными геометрическими размерами. В результате на аноде происходит образование достаточно равномерного полимерного покрытия.

Благодаря обширным возможностям технологического использования и сравнительно недорогой стоимости мономера ПАНИ является самым технически важным ЭПП. Защита металлов от коррозии является одним из перспективных направлений использования ПАНИ [160 – 162], поскольку он способен приводить к образованию пассивирующего оксидного слоя на поверхности металлов. В последние годы активно исследуется возможность использования ПАНИ в качестве адсорбента для удаления органических и неорганических загрязнителей, что связано с наличием у него большого количества аминных и иминных групп несущих заряд и хорошей стабильностью этого полимера в условиях окружающей среды [163, 164].

Кроме того, ПАНИ также может быть использован для изготовления, био- и хемосенсоров, электрохромных устройств, светоизлучающие диодов, покрытий защищающих от статического электричества и электромагнитных излучений, «лёгких» гальванических элементов, солнечных и аккумуляторных батарей, суперконденсаторов и т. д. [3, 4, 8, 12 – 14, 16, 165 – 167].

Однако плохие эксплуатационные свойства ПАНИ серьёзно ограничивают его практическое применение. Для того чтобы преодолеть эти недостатки, на основе ПАНИ и других органических и неорганических соединений (углеродные нанотрубки, графен, благородные металлы, оксиды металлов) получают новые композитные материалы. Эти композиты обладают улучшенными механическими и электрическими свойствами, которые открывают новые возможности для технологического применения ПАНИ во многих областях [168 – 170].

1.2.3. Поли(3,4-этилендиокситиофен)

Поскольку гетероароматический тиофен обладает плохой растворимостью, были синтезированы замещённые производные этого соединения [171, 172]. Наиболее широко используемым производным тиофена для синтеза полимера, обладающего собственной электронной проводимостью, является 3,4-этилендиокситиофен (ЭДОТ). Наличие заместителей в положениях 3 и 4 у ЭДОТ исключает возможность образования нерегулярных структур при синтезе поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ). Структура ПЭДОТ представлена на Рис. 13Б.

УФ-видимый спектр псевдорастворимого ПЭДОТ, допированного полисульфокислотой, имеет характерную полосу поглощения с максимумом при 700 нм. Было показано, что обработка ПЭДОТ гидразином приводит к появлению полосы поглощения в области 450 – 530 нм, что связано с переходом полимера в дедопированную форму [173].

От других электропроводящих полимеров ПЭДОТ отличается высокой термической стабильностью и хорошей электропроводностью (~ 300 См/см). Кроме того, тонкие плёнки ПЭДОТ почти прозрачны в *p*-допированной форме и обладают высокой стабильностью в окисленном состоянии [173, 174].

Химические методы синтеза ПЭДОТ можно подразделить на две группы – окислительная полимеризация и реакция кросс-сочетания 2,5-дигалоген производных ЭДОТ.

Метод окислительной полимеризации мономера позволяет получать допированный ПЭДОТ. В качестве окислителей для полимеризации используют FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и пероксидисульфат аммония [175 – 177]. ПЭДОТ, получаемый традиционным химическим методом, с использованием низкомолекулярных кислотных допантов, практически нерастворим в известных растворителях. Эту проблему удалось решить, используя для синтеза ПЭДОТ в качестве матрицы полистиролсульфоновую кислоту (ПССК), которая также выполняет роль кислотного допанта. Такой подход позволил получить псевдодорастворимые полиэлектролитные комплексы ПЭДОТ/ПССК с высокими значениями электропроводности (около 10 См/см) и коэффициента пропускания видимого света, а также отличной стабильностью [174, 178, 179]. К тому же, плёнки ПЭДОТ/ПССК выдерживают нагревание на воздухе до 100 °С в течение 1000 ч с минимальными изменениями электропроводности. Для получения композитов на основе ПЭДОТ, помимо ПССК используют и другие матрицы [180 – 182].

Кросс-сочетание дигалогенопроизводных ЭДОТ обычно используют для синтеза растворимых полимеров, хотя возможно также его использование для получения ПЭДОТ без заместителей в боковой цепи. Метод кросс-сочетания дигалогенопроизводных ЭДОТ позволяет получать нейтральный недопированный полимер с низкой молекулярной массой [183].

При электрохимической полимеризации ЭДОТ на аноде образуется тонкая плёнка полимера голубого цвета [184, 185]. Полимеризацию проводят либо в среде различных электролитов, в том числе полиэлектролитов [186 – 188], либо в кислых водных растворах мицелл ПАВ [146, 189, 190]. Этим методом удаётся достаточно быстро получать полимерные плёнки ПЭДОТ необходимой толщины, незагрязнённые продуктами превращения окислителя.

ПЭДОТ находит широкое практическое применение в качестве антистатического покрытия, в электрохромных устройствах и светодиодах [191 – 195]. Кроме того он успешно используется и как электропроводящий

компонент в нанокompозитных материалах [196 – 198]. Перспективным является использование интерполимерных комплексов ПЭДОТ в медицине: в качестве интерфейса нейронных сетей, в электроэнцефалографии, для доставки лекарственных препаратов и электростимулирования роста нервных окончаний [199, 200].

1.2.4. Полипиррол

Ещё одним хорошо изученным представителем класса ЭПП является полипиррол (Рис. 13 В) [201]. В отличие от ПАНИ, который теряет электропроводность при $pH > 3$ при использовании низкомолекулярных кислотных допантов, ПП обладает умеренной электропроводностью в нейтральных средах и относится к биосовместимым полимерам [202, 203]. Необходимо отметить, что ПП имеет резонансную структуру. В нейтральном состоянии он является диэлектриком, а электропроводящим становится только после окисления. Заряд обычно делокализован на нескольких пиррольных единицах и полимер может образовывать катион-радикал (полярон) или дикатион (биполярон), которые являются носителями заряда и образуются при допировании полимера [204, 205]. Как правило, полярон и биполярон в ПП охватывают три-четыре звена полимерной цепи [206].

Экспериментальные данные по исследованию свойств ПП свидетельствуют, что он не является линейным полимером, и его следует рассматривать как сетчатый, в боковых цепях и межцепных сшивках которого присутствуют до 30 % мономерных звеньев [207].

Растворимость ПП ограничена его жёсткой структурой. В работах [208, 209] растворимость ПП увеличивали путём модификации пиррольных колец в 3,4-положениях алкильными группами или использования N-замещённых производных пиррола. Другим способом увеличения растворимости ПП является использование «мягких» матриц, таких как додецилбензолсульфонат натрия (ДБСNa) [210, 211], ди(2-этилгексил)сульфоцианат натрия (ДЭГСЦNa) [212, 213] или полистиролсульфоната [214]. Электронные спектры комплексов ПП/ДЭГСЦNa с характерными полосами поглощения представлены на Рис. 14.

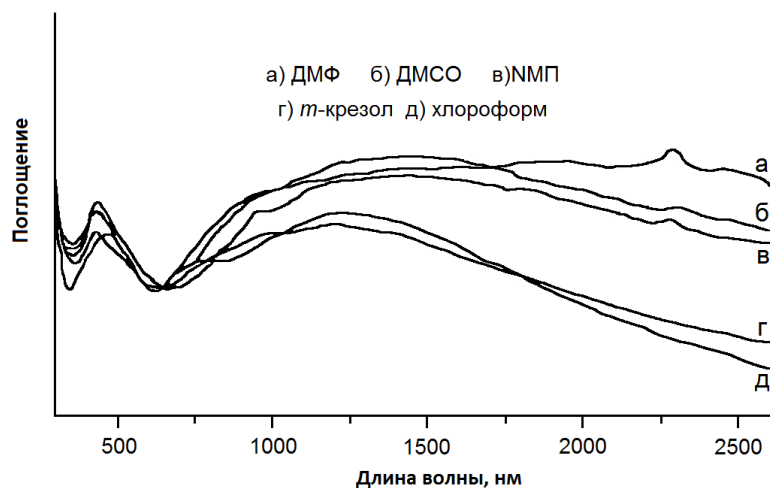


Рис. 14. Электронные спектры водорастворимых комплексов ПП/ДЭГСЦNa в различных органических растворителях.

ПП, имеющий блочную структуру, может быть получен окислительной полимеризацией мономера, как в водных, так и в неводных средах (хлороформ, ацетонитрил и др.) с использованием химических окислителей или методом электрохимической полимеризации [215 – 218]. В качестве окислителей широко используются водная или безводная соль FeCl_3 [219, 220] и пероксидисульфат аммония [213, 221]. На выход и электропроводность получаемого ПП влияют многие факторы: выбор растворителя и окислителя, начальное молярное соотношение между мономером и окислителем, время и температура полимеризации [222, 223]. Уменьшение времени полимеризации и понижение температуры реакции до $0 - 5\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению электропроводности ПП [224, 225]. Кроме того, электропроводность ПП сильно зависит от редокс-потенциала реакционной среды [226].

Получение ПП электрохимическим способом является сложным процессом, зависящим от многих факторов. На электрохимическую реакцию и характеристики плёнки ПП сильное влияние оказывают природа электролита, соотношение мономер/электролит, конструкция ячейки, растворитель, материал электрода, приложенный потенциал и скорость его изменения, температура и pH среды [227 – 229].

ПП и композиты на его основе активно применяются в сенсорах, устройствах для хранения энергии, покрытиях для защиты от коррозии, суперконденсаторах и топливных элементах [230 – 234]. Кроме того, благодаря хорошей биосовместимости ПП, он может быть использован для изготовления искусственных мышц и биосенсоров [235 – 237].

1.2.5. Ферментативный синтез электропроводящих полимеров и их физико-химические свойства

Ферментативное получение электропроводящих полимеров привлекает внимание исследователей из различных стран. Многочисленные примеры такого подхода приведены в нескольких обзорных публикациях [21, 238 – 240].

В основном для ферментативного синтеза электропроводящих полимеров, и в первую очередь ПАНИ, используют пероксидазу из корней хрена (ПХ), что связано с коммерческой доступностью и широкой известностью этого фермента. Однако использование ПХ имеет ряд недостатков. Для получения электропроводящего полианилина линейного строения реакцию полимеризации необходимо проводить в сильноокислой среде ($\text{pH} < 3,0$). Однако известно, что ПХ нестабильна при этих значениях pH и быстро теряет активность в результате диссоциации на гем и апофермент [241]. Кроме того, следует отметить, что фермент из этого источника, как и другие пероксидазы, крайне чувствителен к присутствию пероксида водорода в реакционной среде, и при его концентрации, превышающей 1мМ, ПХ инактивируется. Для частичного устранения этих недостатков для синтеза ПАНИ были использованы pH -стабильные пероксидазы из других растительных источников, например, из бобов сои и листьев пальмы [242 – 245].

В последние годы в качестве биокатализатора для синтеза электропроводящего ПАНИ было предложено использовать лакказу [1, 158, 246]. В отличие от пероксидаз, в реакции полимеризации анилина, катализируемой лакказой, окислителем является атмосферный кислород, а

продукт его восстановления – вода. К тому же лакказы из некоторых источников являются кислотостабильными.

Важно отметить, что в отличие от химического метода синтеза ЭПП, ферментативная реакция полимеризации протекает в мягких условиях и является кинетически контролируемой.

1.2.5.1. Безматричный ферментативный синтез электропроводящих полимеров

По-видимому, патент США № 5,420,237 (1995) является одним из первых литературных источников, в котором описывается использование фермента для синтеза электропроводящего ПАНИ [247]. Реакцию полимеризации мономера проводили в течение суток в сильноокислой среде (рН 2,2) с использованием в качестве биокатализатора пероксидазы из корней хрена. Однако при этом значении рН происходит быстрая инактивация нативной ПХ. Вероятно, реакцию полимеризации анилина в этих условиях катализировал гем, освобождающийся при диссоциации голофермента.

В работе [248] описан синтез ПАНИ при нейтральных значениях рН раствора с использованием билирубиноксидазы, иммобилизованной на различных твёрдых носителях (стеклянные и пластиковые пластины). Окислителем являлся молекулярный кислород. В результате ферментативной полимеризации на поверхности носителя образовывалась тонкая плёнка ПАНИ. Полимер имел частично разветвлённое строение и обладал крайне низкой электропроводностью.

В работе [249] для безматричного синтеза ПАНИ применялась кислотостабильная пероксидаза из бобов сои (Рис. 15). Реакцию проводили в водных или водно-органических средах (диоксан/вода, 30/70 об. %) при значениях рН 3,0 и 5,0, с использованием в качестве кислотного допанта толуолсульфоновую кислоту.

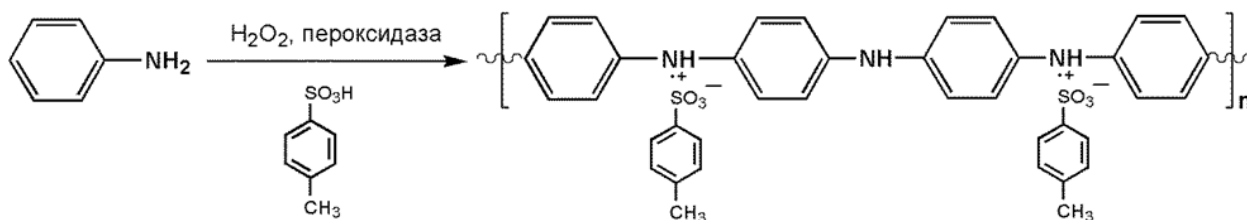


Рис. 15. Схема ферментативного безматричного синтеза ПАНИ с использованием пероксидазы из бобов сои.

Было показано, что при pH 3,0 в результате ферментативной полимеризации, образовывался темно-зелёный осадок полимера (выход 71 %), электропроводность которого составляла 2,4 См/см, а при pH 5,0 – тёмно-коричневый осадок с электропроводностью $< 10^{-6}$ См/см. Исследования образцов ПАНИ методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье показали, что синтезированный при pH 3,0 полимер имел линейное строение с предпочтительным сочетанием молекул анилина в 1,4-положениях. Об этом свидетельствуют характерные полосы поглощения при частотах 1598 см^{-1} и 1500 см^{-1} , соответствующие хиноиддиминым и фенилендиаминным группам повторяющегося звена ПАНИ, соответственно. Образец ПАНИ, синтезированный при pH 5,0, имел полосы поглощения при частотах в области $700 - 750\text{ см}^{-1}$, которые авторы относят к 1,2-замещённым ароматическим кольцам анилина, что характерно для полимера разветвленного строения.

В работе [250] для ферментативного синтеза ПАНИ использовали глюкозооксидазу. В насыщенный воздухом реакционный раствор, содержащий анилин, добавляли субстрат фермента – глюкозу, при ферментативном окислении которой происходило образование пероксида водорода и глюконовой кислоты. Пероксид водорода являлся окислителем в реакции полимеризации анилина, а глюконовая кислота выступала в роли слабого кислотного допанта. УФ-видимые спектры ПАНИ, синтезированного с использованием глюкозооксидазы, соответствовали полимеру разветвлённого строения.

Такой же подход был использован для синтеза полипиррола, катализируемого лактатоксидазой [251]. В результате ферментативного

окисления лактата кислородом воздуха происходило образование пероксида водорода, который выступал в роли окислителя в реакции полимеризации пиррола.

1.2.5.2. Матричный ферментативный синтез ЭПП

Термин «матрица» («template») используется в различных исследовательских областях и часто имеет различное значение. При синтезе ЭПП матрицы рассматриваются как «добавки» (например, некоторые макромолекулы, мицеллы или неорганические структуры), с помощью которых можно контролировать результат полимеризации органических мономеров. Если эти «добавки» позволяют получать полимеры с известной морфологией, структурой и свойствами, то такой тип реакции полимеризации называется матрично-контролируемым процессом. Можно выделить два направления использования матриц при синтезе ЭПП:

- 1) непосредственное взаимодействие матрицы с мономером и растущей полимерной цепью;
- 2) «структурирование» реакционной среды таким образом, чтобы реакция полимеризации мономера проходила в строго ограниченном объёме.

Как уже отмечалось выше, полианилин и другие ЭПП трудно подвергаются технологической обработке, что делает их малопригодными для практического применения. Поэтому для синтеза электропроводящих полимеров используют матричный подход. Как правило, для получения устойчивых водных дисперсий полимеров при ферментативном синтезе используют такие «мягкие» матрицы, как полистиролсульфонат [252 – 254], поливинилсульфоновая кислота [255], поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая) кислота (ПАМПС) [256 – 258], ДНК [259, 260], нейтральные стерические стабилизаторы [261, 262], мицеллы поверхностно-активных веществ – ДБСNa [263 – 265] и додецилдифенилоксиддисульфонат натрия [266], анионные везикулы, состоящие из ДБСNa и декановой кислоты [267].

Такие «мягкие» матрицы при полимеризации мономеров выполняют четыре основные функции: 1) обеспечивают «локальное» окружение молекул

мономера, при котором значение рН, плотность заряда и концентрация мономера отличаются от соответствующих в объеме раствора; 2) в результате электростатического взаимодействия положительно заряженных протонированных молекул мономера с отрицательно заряженной матрицей молекулы мономера упорядоченно ориентируются на матрице, обеспечивая предпочтительный рост полимерной цепи по типу «голова к хвосту» (в случае анилина) с минимальным разветвлением; 3) присутствие отрицательно заряженных полиэлектролитов или мицелл ПАВ позволяет получать ЭПП в водных и водно-органических растворах в высоко дисперсном состоянии, а также наносить тонкие слои полученных ЭПП на проводящие и непроводящие поверхности различной природы и формы; 4) часто молекулы матрицы выполняют роль заряд-компенсирующих анионов основной цепи полимера.

Свойства получаемых композитных материалов сильно зависят от матрицы, на которой происходит ферментативная полимеризация мономера. В работе [268] было проведено изучение влияния различных матриц на синтез и свойства электропроводящего ПАНИ. В качестве биокатализатора использовали ПХ. Полимеризацию анилина проводили при рН 4,3, при котором фермент оставался стабильным и каталитически активным. Было показано, что ПАНИ, синтезированный с использованием поликатионной (полидиаллилдиметиламмоний хлорид) или нейтральной (полиэтиленгликоль) матриц по своим физико-химическим свойствам близок к неэлектропроводящему полимеру разветвленного строения, который образуется при рН > 4,0 в отсутствие матрицы. Использование других катионных и нейтральных матриц, таких как поливиниловый спирт и поливиниламин, в отсутствие низкомолекулярных сильноокислых допантов приводило к такому же результату [268].

При использовании полисульфокислот, ДНК, РНК, мицеллярных растворов анионных ПАВ происходило образование электропроводящего

ПАНИ с различными физико-химическими свойствами и электропроводностью.

Для ферментативного матричного синтеза ПАНИ использовали кислотостабильные пероксидазы из бобов сои [245, 269], листьев пальмы [244], хлоропероксидазу [270, 271]. Электропроводящий ПАНИ был также получен с использованием высоко редокс-потенциальной грибной лакказы *Trametes hirsuta* ($E^0_{T1} = 0,78$ В отн. НВЭ) на матрицах ПАМПС, полистиролсульфоната и ДБСNa [158, 257]. Следует отметить, что низко редокс-потенциальная лакказа из латекса лакового дерева *Rhus vernicifera* ($E^0_{T1} = 0,42$ В отн. НВЭ) не катализирует реакцию полимеризации анилина в виду большой разницы между потенциалом ионизации анилина и редокс-потенциалом первичного акцептора электронов фермента – T1 центра растительной лакказы.

Сравнение свойств ПАНИ, синтезированного матричным методом с участием пероксидазы из бобов сои [249] и грибной лакказы [257] со свойствами полимера, полученного в аналогичных условиях химическим методом, показало близость физико-химических свойств, ферментативно и химически синтезированных полимеров.

В ряде работ для многократного использования ферментов было предложено проводить синтез электропроводящего ПАНИ с участием иммобилизованных на твёрдых носителях пероксидазы [272] и лакказы [273] или в бифазной системе на основе ионной жидкости [274]. Во всех случаях были получены образцы электропроводящего ПАНИ, которые по своим свойствам весьма близки к полимеру, синтезированному с использованием гомогенного биокатализатора. Необходимо отметить, что свойства полимеров, синтезированных с использованием иммобилизованных ферментов, не отличались от свойств полианилина, синтезированного с использованием гомогенного биокатализатора.

1.2.5.3. Ферментативный синтез хирального полианилина

В последние годы большой интерес вызывает синтез хиральных электропроводящих полимеров, так как они имеют большой потенциал практического применения в различных областях, например, для создания поверхностно-модифицированных электродов, электрохимического асимметричного синтеза, хиральной хроматографии и хиральной мембранной разделительной технологии [275, 276]. Ферменты в синтезе хиральных электропроводящих полимеров обеспечивают не только экологическую чистоту процесса, но и получение конечного продукта с необычными свойствами. В работе [277] матричным способом с участием ПХ был получен псевдодорастворимый хиральный ПАНИ. В качестве матрицы использовали слабую полиакриловую кислоту, а в качестве допанта – S или R оптические изомеры сульфокамфорной кислоты (СКК). Поскольку в молекуле ПАНИ отсутствуют ассиметричные атомы углерода, хиральность полимера была обусловлена его спиралевидной конформацией, которая возникала в результате взаимодействия основной цепи полимера с соответствующим энантиомером СКК. Было показано, что ПХ обуславливает одинаковую оптическую активность полианилина, не зависящую от оптической активности используемых изомеров СКК. Авторы объясняют такой эффект «внутренними свойствами» используемого фермента.

При биокаталитическом синтезе хирального ПАНИ с использованием другого фермента – грибной высоко редокс-потенциальной лакказы *T. hirsuta*, и тех же энантиомеров СКК в качестве низкомолекулярных допантов, были получены другие результаты [1]. В зависимости от используемого допанта получаемый ПАНИ имел разную оптическую активность. В результате обработки раствором R-СКК ферментативно синтезированного ПАНИ, допированного S-СКК, происходила смена оптической активности полимера. При последующей обработке ПАНИ раствором S-СКК, образовывался исходный оптически активный полимер – ПАНИ/S-СКК. Таким образом, в отличие от ПХ, при использовании лакказы в качестве

катализатора реакции окислительной полимеризации анилина получались образцы ПАНИ/СКК оптическая активность которых зависела от оптической активности хирального допанта. Аналогичный эффект наблюдался, если ферментативный синтез ПАНИ проводили в присутствии R-СКК, а передопирование осуществляли другим оптическим изомером допанта.

Необходимо отметить, что хиральность химически синтезированного ПАНИ, как и при ферментативной полимеризации с участием лакказы, зависела от используемого оптического изомера СКК [278, 279].

Другим вариантом получения оптически активного ПАНИ является ферментативный синтез полимера на хиральной матрице ДНК. В работе [280] описан способ получения оптически активного ПАНИ на двойной спирали длинноцепочечной ДНК с использованием ПХ при рН 4,3. Методом спектроскопии кругового дихроизма было показано, что хиральный ПАНИ, допированный фосфатными группами ДНК, обладал оптической активностью, а в дедопированном состоянии (при рН 9,0) оптическая активность полимера исчезала.

В литературе также описан синтез хирального ПАНИ на матрице короткоцепочечной ДНК с использованием в качестве биокатализаторов окислительной полимеризации анилина ПХ и микропероксидазы-11 [281]. Методом КД-спектроскопии было показано, что в электропроводящих интерполимерных комплексах ПАНИ/ДНК в зависимости от использованного биокатализатора ПАНИ имел разную оптическую активность в области 370 – 450 нм. Различие в хиральности ПАНИ/ДНК комплексов свидетельствовало о важной роли биокатализатора в направлении закручивания спирали электропроводящего ПАНИ на матрице ДНК. Связывание электроактивного ПАНИ с биологической матрицей и возможность контроля его конформации важно для фундаментальных исследований биомолекул, а также для конструирования уникальных биосенсоров, нанопроводов или создания интерфейса между электронными устройствами и биообъектами.

1.2.5.4. Фермент-медиаторный подход для синтеза ЭПП

Несмотря на то, что реакция ферментативной окислительной полимеризации анилина протекает в кинетически контролируемом режиме без индукционного периода, скорость этой реакции относительно невысока и для её увеличения требуется использование достаточно высоких концентраций ферментов. Редокс-медиаторы ферментов могут значительно ускорять реакции полимеризации мономеров, что позволяет синтезировать электропроводящие полимеры с более высокой электропроводностью, чем в их отсутствии.

В отличие от анилина, ЭДОТ, имеющий высокий потенциал ионизации, не подвергается окислению с участием одних пероксидаз или лакказ. В литературе имеется только одна публикация, в которой описан синтез ПЭДОТ на матрице полисульфостирола с участием ПХ [282]. Электропроводность полученных образцов ПЭДОТ составила 2×10^{-3} См/см. Реакцию проводили при рН 2,0 в течение суток. Как отмечалось выше, ПХ при таком значении рН полностью теряет свою активность в течение нескольких минут. По-видимому, в условиях эксперимента при сильнокислых значениях рН реакционной среды образуются низкомолекулярные олигомеры 3,4-этилендиокситиофена, аналогично процессу полимеризации пиррола под действием кислот в отсутствие окислителя [283, 284]. Олигомеры ЭДОТ имеют более низкий потенциал окисления по сравнению с мономером, и их окисление может катализироваться гемом, образующимся при диссоциации голофермента при кислых значениях рН раствора. Косвенно это подтверждается данными, представленными в работе [285] по матричному синтезу ПЭДОТ с участием пероксидазы из бобов сои, инициированному тримером тиофена. Однако это предположение требует дополнительного подтверждения. В связи с этим перспективно использование редокс-медиаторов для ферментативного окисления ЭДОТ и получения электропроводящего полимера.

Фермент-медиаторные системы на основе лакказы [286, 287], ПХ [288] и АБТС в качестве редокс-медиатора были использованы для синтеза электропроводящего полипиррола (ПП). В результате ферментативного окисления редокс-медиатора образовывался катион-радикал АБТС^{•+}, который неферментативно окислял пиррол. При этом редокс-медиатор восстанавливался до исходной формы. В этих публикациях показано, что в отсутствие редокс-медиатора скорость окисления мономера с участием ферментов была невысока и продуктами окисления пиррола являлись его олигомеры с низкой молекулярной массой. В работе [261] было проведено сравнение спектральных характеристик и электропроводности ПП, полученного с использованием системы пероксидаза/АБТС и ПП, синтезированного традиционным химическим методом с использованием хлорного железа в качестве окислителя. Было показано, что образцы ПП, синтезированные этими методами, имели близкие физико-химические характеристики.

1.3. Суперконденсаторы: принципы функционирования и использование

1.3.1. Электроактивные материалы для изготовления электродов суперконденсатора

Суперконденсаторы (ионисторы, электрохимические конденсаторы, гиперконденсаторы, ультраконденсаторы) представляют собой новое поколение устройств накопления и хранения электрической энергии, превосходящих по ёмкости обычные физические конденсаторы как минимум на несколько порядков. Суперконденсаторы (СК) имеют большую удельную мощность, обладают способностью накапливать значительное количество энергии и отдавать её за короткий промежуток времени, выдерживая большое количество циклов заряд/разряд. Кроме того СК обладают высокой плотностью энергии и занимают по этому показателю промежуточное положение между обычными конденсаторами и аккумуляторами.

Большая ёмкость СК обусловлена уменьшением расстояния между обкладками устройства до нескольких нанометров (толщина двойного электрического слоя) и увеличением эффективной площади поверхности электродов СК. При контакте электрода с электролитом с двух сторон их межфазовой границы формируются слои с избыточными носителями противоположной полярности. Межфазная граница раздела двух материалов нанометровой толщины служит диэлектриком конденсатора.

Таким образом, конденсаторный элемент образует два слоя с избыточными концентрациями носителей заряда на границе раздела электрод/электролит. Отсюда второе название суперконденсаторов – электрохимические конденсаторы. Фактически в одном СК объединены два последовательно включённых конденсатора с различными значениями последовательного сопротивления.

Все суперконденсаторы подразделяются на два типа: устройства, основанные на ёмкости двойного электрического слоя, и так называемые псевдосуперконденсаторы, основанные на фарадеевской реакции на границе электрод/электролит. Материалами для изготовления первого типа СК являются различные углеродные материалы, в первую очередь – угли [289 – 292]. Материалами для второго типа СК служат оксиды переходных металлов или электропроводящие полимеры [293 – 299].

В СК, основанных на ёмкости двойного электрического слоя, суммарная ёмкость возрастает с увеличением удельной поверхности материала электрода за счёт уменьшения размеров его пор. Однако это приводит к проблеме транспорта ионов и заполнения пор материала электролитом. В качестве материала для электродов СК наиболее часто используется дешёвый и широкодоступный активированный древесный уголь. Однако сейчас активно изучается возможность применения новых углеродных материалов – графена и углеродных нанотрубок [299 – 302].

Ёмкость псевдосуперконденсаторов основана на фарадеевской реакции на границе раздела электрод/электролит и ёмкости двойного электрического

слоя. Используемые в псевдосуперконденсаторах оксиды переходных металлов обладают высокой удельной ёмкостью, однако их широкое применение ограничивается большой стоимостью и, в некоторых случаях, токсичностью.

Помимо оксидов переходных металлов в качестве материалов, пригодных для изготовления электродов псевдосуперконденсаторов, рассматривают ЭПП, обладающие высокой удельной ёмкостью, но имеющие недостаточную стабильность в циклах заряд/разряд. Тем не менее, ЭПП обладают хорошей электропроводностью – от единиц до сотен См/см [304, 305], небольшой шириной запрещённой зоны (1 – 3 эВ) [305], сравнительно быстрой кинетикой процессов заряд/разряд и высокой скоростью процессов изменения уровня допирования [294]. К тому же, эти материалы обладают подходящей морфологией и могут быть легко изготовлены в виде тонких плёночных покрытий.

По ёмкости, отнесённой к единице массы, псевдоконденсаторные устройства на основе ЭПП имеют преимущество перед электрохимическими конденсаторами с двойным электрическим слоем, поскольку реакции и, соответственно, накопление заряда происходит не только на поверхности, но и в объёме материала. В связи с этим использование ЭПП в суперконденсаторных устройствах может позволить заполнить имеющийся пробел между литиевыми батареями и электрохимическими конденсаторами с двойным электрическим слоем.

Мировой рынок суперконденсаторов можно разделить на два основных сегмента: СК большой ёмкости для транспортных и промышленных систем и СК для электронной аппаратуры. В последнем сегменте в связи с постоянным уменьшением габаритов техники требуются автономные источники питания с высокой плотностью энергии и мощности. По мере совершенствования СК и перехода к нанотехнологиям при их изготовлении, они будут все активнее дополнять стандартные источники питания во множестве малогабаритных электронных устройствах.

1.3.2. Композиты на основе электропроводящих полимеров и углеродных материалов

Одним из основных параметров, определяющим перспективность того или иного материала, с точки зрения возможности его использования в суперконденсаторах, является удельная ёмкость (ёмкость, отнесенная к единице массы или объёма). Разработка композитов на основе углеродных материалов и синтезированных непосредственно на их поверхности ЭПП, таких как полианилин, полипиррол или поли(3,4-этилендиокситиофен), позволит достичь синергетического эффекта увеличения удельной ёмкости и стабильности в циклах заряд/разряд за счёт комбинации ёмкостной и фарадеевской составляющих гибридного материала. В свою очередь, удельная ёмкость композита будет определяться удельной площадью поверхности и электрохимическими характеристиками углеродной матрицы и ЭПП.

В основном, для создания СК используют композиты, полученные путём химического или электрохимического синтеза ЭПП на поверхности углеродного материала. В качестве углеродных материалов в композитах традиционно используют активированные угли [289 – 292] и углеродные волокна [306 – 308].

В работе Patil с соавторами [309] методом химической *in situ* полимеризации анилина был получен композит активированный уголь/полианилин (АУ/ПАНИ), который обладал хорошей пористостью и большим отношением площади поверхности к объёму. Такая структура композита способствовала высокой скорости процесса заряд/разряд и улучшенным электрохимическим характеристикам материала. Полученный композит АУ/ПАНИ обладал высокой удельной ёмкостью – 534 Ф/г при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с и высокой плотностью энергии – 78,49 Вт·ч/кг при плотности тока 1 мА/см², что указывает на положительный синергетический эффект сочетания АУ и ПАНИ.

Успешный пример создания гибкого электрода суперконденсатора на основе углеродных нановолокон представлен в работе [307], в которой описана методика изготовления бумагообразного материала, представляющего собой устойчивый гибкий композит из углеродных нановолокон и ПАНИ. Композитный материал получали путём электрополимеризации анилина на поверхности электрода. В результате ПАНИ равномерно распределялся по поверхности углеродных нановолокон с образованием тонкой, лёгкой и гибкой бумаги. Гальваностатические исследования в циклах заряд/разряд при плотности тока 2 А/г показали, что полученный композит обладает высокой удельной ёмкостью (600 Ф/г).

Как уже отмечалось выше, важными факторами, определяющими характеристики композита, являются площадь поверхности, доступной для электролита, и скорость массопереноса ионов. Дальнейшее улучшение характеристик композита углеродный материал/ЭПП возможно за счёт перехода от активированного угля и углеродных нановолокон к углеродным нанотрубкам (УНТ) или графену. В частности, перспективность данного направления обусловлена быстрым развитием рынка УНТ и графеноподобных материалов. К тому же, помимо большой удельной поверхности, УНТ и графен обладают целым рядом уникальных свойств [310 – 314], благодаря которым материалы на их основе могут обладать повышенной электро- и теплопроводностью, а также улучшенными механическими характеристиками (прочность, гибкость и пр.).

Электромеханические свойства этих материалов приобретают особое значение в композитах с ЭПП, так как миграция ионов из электролита к полимерным цепям приводят к объёмным изменениям в полимере. Добавление небольшого количества УНТ заметно улучшает механические свойства композитов и электродов СК на их основе [315 – 318]. Процесс допирования/дедопирования ЭПП сопровождается изменением их электропроводности в циклах заряд/разряд, а наличие в композите УНТ позволяет нивелировать эти изменения.

В работе [319] исследовали композит на основе сульфированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). ПАНИ наносили на поверхность МУНТ методом окислительной полимеризации мономера в растворе хлорной кислоты. Удельная ёмкость такого композита сильно зависела от массовой доли УНТ. Максимальное значение удельной ёмкости, составляющее 515,2 Ф/г, наблюдали при массовой доле полианилина в композите 76,4%. Тестирование нанокompозитного материала в процессах заряд/разряд показало его хорошую стабильность по сравнению с полианилином. Потеря ёмкости композита не превышала 10 % после 1000 циклов сканирования потенциала.

В работе [320] описаны композиты, состоящие из полианилина и УНТ, которые были получены путём химической окислительной полимеризации мономера анилина методом *in situ* с использованием практически бездефектных МУНТ в качестве каркаса. В полученных сопряжённых системах эффективность переноса заряда значительно повышалась благодаря π -стэкингу между соответствующими структурами ПАНИ и УНТ. Максимальная удельная ёмкость – 560 Ф/г была достигнута для композитов, массовая доля полианилина в которых была 66 %. При этом удельная ёмкость электрода на основе этого композита после 700 циклов уменьшалась на 29,1%.

Другой пример композита из ПАНИ и МУНТ, приведён в работе [321]. Окислительную полимеризацию анилина в данном случае проводили химическим методом в водной суспензии МУНТ с использованием в качестве окислителя пероксидисульфата аммония. Ёмкостные характеристики композита определяли из циклических вольтамперограмм и гальваностатическим методом в циклах заряд/разряд. Несмотря на сравнительно небольшую величину удельной ёмкости (22 Ф/г), авторы считают весьма перспективным использование разработанного ими композита благодаря его большой стабильности.

Дальнейшего увеличения удельной ёмкости композитного материала удаётся достичь при использовании смесей углеродных наноматериалов. Так, в работе Kim с соавторами основой композита являлся графен, смешанный с многостенными углеродными нанотрубками, обработанными кислотой [322]. Такие композиты на основе графена, МУНТ и ПАНИ получали в процессе химической окислительной полимеризации анилина. Авторами было установлено, что наноуглеродные структуры, покрытые полианилином, имели улучшенные электрические характеристики за счёт π - π взаимодействия между ПАНИ и углеродным материалом на основе графена и МУНТ. Помимо этого было достигнуто улучшение электрохимических характеристик, таких, как количество циклов заряд/разряд и удельная ёмкость. Максимальное значение удельной ёмкости составило 1118 Ф/г.

Таким образом, композиты на основе электропроводящих полимеров и углеродных наноматериалов обладают высокими удельными характеристиками и могут использоваться для изготовления электродов суперконденсатора.

1.3.3. Суперконденсаторы на основе композитов из ЭПП и углеродных материалов

Разработка новых композитов на основе углеродных наноматериалов и электропроводящих полимеров позволяет создавать гибкие и тонкие суперконденсаторы с высокими удельными характеристиками, которые могут применяться в различных гаджетах. Как правило, электроды для СК изготавливают либо путём формирования плёнок композита на поверхности токоотвода, либо путём нанесения его дисперсии на тонкие неэлектропроводящие полимерные подложки [323 – 325].

К настоящему времени в литературе описано множество примеров создания СК на основе композитов из ЭПП и различных углеродных материалов. Удельная ёмкость СК на основе композитного материала мезопористый углерод (СМК-3)/ПАНИ [326] достигала 87,4 Ф/г при плотности тока 5 мА/см² и напряжении 1,4 В. Положительный и

отрицательный электроды СК изготавливали из композитного материала ПАНИ/СМК-3 и чистого мезопористого углерода, соответственно. Такие ассиметричные конденсаторы обладали высокой эффективностью в процессах заряд/разряд, а плотность энергии и плотность мощности СК достигала 23,8 Вт·ч/кг и 206 Вт/кг.

В нескольких публикациях описано использование в СК композитов на основе графена [300, 302, 318]. В работе Salas с соавторами путём электрохимической полимеризации пиррола на поверхности оксида графена были получены многослойные плёнки композита оксид графена/ПП, которые обладали значительно большей удельной ёмкостью по сравнению аналогичными однослойными плёнками [302]. Полученные многослойные плёнки выполняли роль электродов при формировании СК с симметричной структурой. Изготовленный СК обладал высокой удельной ёмкостью 332 Ф/г, большей, чем удельная ёмкость СК с электродами из однослойных плёнок (215 Ф/г). Испытания СК гальваностатическим методом в циклах заряд/разряд показали хорошую стабильность полученного СК.

Однако наиболее часто в литературе приводятся примеры изготовления гибких и тонких электродов СК с использованием композитов, в которых в качестве углеродного компонента применяются углеродные нанотрубки [299 – 301, 327 – 329]. Впервые возможность эффективного использования композита на основе УНТ и ПАНИ в качестве электродов СК описана в работе Gupta и Miura [330]. Удельная ёмкость электрохимически синтезированного ими композита с массовой долей УНТ 27 % составила 463 Ф/г.

Удельные ёмкости композитов ПАНИ/УНТ, полученных химическим и электрохимическими методами, используемых для изготовления СК в разных работах составляли от 124 до 576 Ф/г [319, 331 – 334]. Плотность энергии и мощности для двух таких СК на основе двух композитов ПАНИ/МУНТ составляли 7,1 Вт·ч/кг и 2189 Вт/кг [335] и 0,5 Вт·ч/кг и 0,3 кВт/кг [331].

В работе [336] был изготовлен гибкий тонкий СК с использованием электродов из композита на основе одностенных углеродных нанотрубок

(ОУНТ) и ПАНИ, нанесённого на полиэтилентерефталатную подложку. Композитный материал получали методом гетерофазной полимеризации. В качестве сепаратора использовали гелевый электролит на основе H_2SO_4 и поливинилового спирта. Полученный композит и СК на его основе обладали высокими значениями объёмной удельной ёмкости ($184,75 \text{ Ф/см}^3$ и $76,7 \text{ Ф/см}^3$). Кроме того, изготовленный СК обладал способностью скручиваться и сгибаться без потери удельной ёмкости, которая после 100 скручиваний устройства составляла 84 % от исходной.

Аналогичные СК были изготовлены на основе композитов из УНТ и других ЭПП – ПП и ПЭДОТ. В работах Paul и Zhu описан химический синтез композитов с использованием пиррола и МУНТ. Изготовленные на основе композитов ПП/МУНТ суперконденсаторы обладали высокой удельной ёмкостью (165 Ф/г и $1,3 - 1,6 \text{ Ф/см}^2$) и хорошей циклической стабильностью [337, 338].

В работе [339] в качестве электроактивного материала электродов СК было предложено использовать композиты на основе меламиновой пены, покрытой УНТ, и химически синтезированного на их поверхности ПП. Использование меламиновой пены и УНТ позволило получить композит с хорошей гибкостью и прочностью. СК изготавливали с использованием двух одинаковых электродов, разделённых фильтровальной бумагой, пропитанной раствором КСl. Электрохимические испытания изготовленного СК показали, что он обладал отличной циклической стабильностью.

Недавно с использованием ОУНТ и МУНТ были синтезированы композиты на основе ПЭДОТ [328, 340]. Удельная ёмкость композита ПЭДОТ/ОУНТ составила 188 Ф/г , а её потери после 1300 циклов сканирования потенциала составили 34 % [340]. На основе электрохимически синтезированного композита ПЭДОТ/МУНТ был разработан СК с высокой удельной ёмкостью – 110 Ф/г [328]. В ходе испытаний долгосрочной стабильности этого СК было установлено, что он сохраняет 90 % первоначальной ёмкости после 1000 последовательных циклов заряд/разряд.

В работе [341] был разработан асимметричный СК с использованием графена в качестве положительного электрода и композита из углеродных нанотрубок, равномерно покрытых электропроводящим полиэтилендиокситиофеном, в качестве отрицательного электрода. Химическую полимеризацию ЭДОТ проводили, используя хлорид железа. В качестве сепаратора СК служила пористая бумага толщиной 40 мкм, электролитом являлась ионная жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат с добавкой пропиленкарбоната. Изготовленный асимметричный СК обладал широким электрохимическим окном (4 В) и высокими плотностями мощности (149 кВт/л) и энергии (113 Вт·ч/л).

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Материалы

2.1.1. Ферментные препараты

Лакказа (*n*-дифенол: кислород оксидоредуктаза, КФ 1.10.3.2.) была выделена из культуральной жидкости базидиомицетного гриба *Trametes hirsuta* (Wulfen) Pilát CF-28, которая была любезно предоставлена к.б.н. Горшиной Е.С. (МГТУ «МАМИ», Москва).

2.1.2. Реактивы

Без дополнительной очистки в работе использовали следующие реактивы: диаммониевая соль 2,2'-азино-бис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой) кислоты (АБТС), 3,4-этилендиокситиофен (ЭДОТ), поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфоновая) кислота (ПАМПС), *N*-фенил-1,4-фенилендиамин (ФФДА), октоцианомолибдат (4+) калия, моногидрат *n*-толуолсульфоновой кислоты (ТСК), поливиниловый спирт (ПВС) – «Sigma-Aldrich» (США); додецилбензолсульфонат натрия (ДБСNa), пероксидисульфат аммония (ПСА) – «Fluka» (Германия); лимонная кислота – «Riedel-de Haën» (Германия); тетрагидрофуран (ТГФ) – «VWR» (Австрия); дигидрат дигидрофосфата натрия – «Merck» (Германия); электропроводящий серебряный клей 2400CW Conductive Silver Epoxy Kit – «Agar Scientific Limited» (Англия); додецилсульфат натрия – «SERVA» (Германия); гидроксид натрия, фосфорная и серная кислоты – реактивы отечественного производства марок «ОСЧ» и «ХЧ». Перед использованием анилин («Лабтех», Россия) и пиррол («Sigma-Aldrich», США) перегоняли при пониженном давлении; пирокатехин («Лабтех», Россия) очищали возгонкой, а многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-М» производства ООО «НаноТехЦентр» (Россия) обрабатывали 70%-ной азотной кислотой. Для изготовления токоотвода в работе была использована гибкая графитовая фольга толщиной 0,2 мм («Унихимтек», Россия). Все растворы готовили с

использованием деионизированной воды, очищенной на установке «Simplicity» («Millipore», США).

2.2. Методы

2.2.1. Получение и характеристика очищенных ферментов

2.2.1.1. Выделение и очистка фермента

Выделение лакказы из культуральной жидкости гриба *T. hirsuta* проводили в несколько этапов по методике, описанной в работе [342]. Сначала белки культуральной жидкости осаждали сульфатом аммония и отделяли центрифугированием. Полученный осадок растворяли в деионизированной воде и диализовали против 5 мМ фосфатного буферного раствора (рН 6,5). После диализа проводили ионообменную хроматографию низкого давления на колонке с носителем «Servacel DEAE 52» («Reanal», Венгрия). Фракции, проявлявшие лакказную активность, собирали и диализовали против 5 мМ фосфатного буферного раствора (рН 6,5). Реchromатографию проводили на колонке с «DEAE Toyopearl 650M» («Toyo Soda», Япония). Все виды колоночной хроматографии проводили при комнатной температуре (22 °С).

Чистоту лакказы контролировали с использованием электрофореза в градиенте полиакриламидного геля в присутствии додецилсульфата натрия. Гель окрашивали Кумасси синим R-250. Полученные препараты лакказы хранили в 0,1 М фосфатном буферном растворе рН 6,5 при температуре - 18 °С.

2.2.1.2. Определение концентрации белка

Концентрацию белка определяли спектрофотометрически по разности оптической плотности при длинах волн 228,5 нм и 234,5 нм с использованием соответствующей калибровочной кривой [343].

2.2.1.3. Контроль каталитической активности фермента

Контроль активности лакказы в процессе очистки и при дальнейших исследованиях осуществляли спектрофотометрически (спектрофотометр UVmini-1240 «Shimadzu», Япония) в Na-цитратно-фосфатном буферном

растворе (рН 4,5) при температуре 22 °С. В качестве хромогенного субстрата использовали 1 мМ раствор АБТС ($\epsilon_{420} = 36000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). За одну единицу активности принимали количество лакказы, необходимое для окисления 1 мкМ субстрата за 1 мин. Удельную активность выражали в международных единицах активности на мг белка.

2.2.1.4. Исследование операционной стабильности лакказы

Операционную стабильность фермента в процессе синтеза исследовали, определяя активность лакказы в реакционной среде через определенные промежутки времени.

2.2.2. Синтез электропроводящего полианилина

2.2.2.1. Ферментативный синтез полианилина

Матричный синтез полианилина

В качестве «мягких» матриц при ферментативном синтезе полианилина использовали поверхностно-активное вещество (ПАВ) ДБСNa и полисульфокислоту ПАМПС.

Типичный эксперимент с ДБСNa включал следующую последовательность операций. Раствор объёмом 10 мл, содержащий эквимольные концентрации анилина и ПАВ в 50 мМ Na-цитратно-фосфатном буферном растворе (рН 3,5), перемешивали в течение 1 ч, после чего рН раствора доводили до значения 3,8. Концентрации анилина и ДБСNa в реакционной среде составляли (если не оговорено особо) 10 мМ. Образование мицелл в растворе происходило спонтанно, так как концентрация ДБСNa превышала критическую концентрацию мицеллообразования этого соединения ($\text{ККМ}_{\text{ДБСNa}} = 1,6 \text{ мМ}$) [266]. Ферментативный синтез полианилина инициировали добавлением в реакционный раствор высоко редокс-потенциальной лакказы *T. hirsuta* с конечной удельной активностью 0,4 МЕ/мл. Реакцию полимеризации проводили в аэробных условиях при постоянном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре (22 °С). Полученный продукт дедопировали 3 %-ным водным раствором аммиака. Для удаления ПАВ осадок ПАНИ

многokrатно промывали деионизированной водой и высушивали в при 70 °С течение 48 ч.

Ферментативную полимеризацию анилина с использованием в качестве матрицы ПАМПС проводили следующим образом. Реакционный раствор, содержащий анилин (25 мМ) и ПАМПС (25 мМ в расчёте на повторяющиеся звено полисульфокислоты) в 0,1 М Na-цитратно-фосфатном буферном растворе (рН 3,5), перемешивали в течение 1,5 ч для установления электростатического взаимодействия между положительно заряженными молекулами протонированного анилина и отрицательно заряженными сульфогруппами полисульфокислоты. Полимеризацию инициировали добавлением лакказы *T. hirsuta* с удельной активностью фермента в реакционной среде 0,4 МЕ/мл. Синтез ПАНИ/ПАМПС комплексов проводили при постоянном перемешивании в аэробных условиях при 22 °С в течение 24 ч до полного завершения реакции полимеризации. Образующийся в процессе реакции интерполимерный комплекс ПАНИ/ПАМПС использовали в дальнейших экспериментах.

Безматричный синтез полианилина

В качестве допанта при безматричном синтезе ПАНИ использовали *n*-толуолсульфоновую кислоту (ТСК). Синтез полианилина проводили при рН 2,8 в 10 мл раствора, содержащего эквимолярные концентрации анилина и допанта в деионизированной воде. После перемешивания реакционного раствора в течение 30 мин, реакцию полимеризации инициировали добавлением лакказы *T. hirsuta* с удельной активностью фермента в реакционной среде 0,4 МЕ/мл. Синтез проводили при температуре 22 °С в аэробных условиях при постоянном перемешивании в течение 24 ч.

2.2.2.2. Химический синтез полианилина

Химический синтез полианилина осуществляли в мицеллярном растворе ДБСNa. Реакцию полимеризации мономера инициировали добавлением по каплям при постоянном перемешивании 0,5 мл 0,1 М раствора пероксидисульфата аммония. Концентрации анилина и ДБСNa в

реакционном растворе составляли 10 мМ. Синтез проводили при температуре 22 °С в течение 24 ч при постоянном перемешивании. Дедопирование полученного комплекса ПАНИ/ДБСNa проводили 3%-ным водным раствором аммиака. Полученный осадок ПАНИ многократно промывали деионизированной водой и высушивали в течение 48 ч при 70 °С.

2.2.3. Ферментативная полимеризация димера анилина

Так как димер анилина (N-фенил-1,4-фенилендиамин, ФФДА) плохо растворим в воде, ферментативную полимеризацию проводили в насыщенных растворах ФФДА. К 10 мл насыщенного раствора ФФДА (~ 1 мМ) в 10 мМ Na-цитратно-фосфатном буферном растворе (рН 3,8) добавляли навеску ДБСNa (концентрация в растворе 10 мМ). Реакцию инициировали добавлением в реакционный раствор лакказы *T. hirsuta* (удельная активность в реакционной среде 0,4 МЕ/мл). Синтез проводили при 22 °С в течение 1,5 ч при постоянном перемешивании в аэробных условиях. Дедопирование проводили 3%-ным водным раствором аммиака. Продукты ферментативного синтеза многократно промывали деионизированной водой и высушивали в течение 48 ч при 70 °С.

2.2.4. Лакказа-медиаторный синтез полианилина

Лакказа-медиаторный синтез ПАНИ с использованием ДБСNa или ПАМПС в качестве матриц проводили в присутствии октоцианомолибдата (4+) калия в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,5 мМ, по описанным выше методикам.

2.2.5. Лакказа-медиаторный синтез поли(3,4-этилендиокситиофена)

Лакказа-медиаторный синтез ПЭДОТ на матрице ПАМПС проводили в 0,1 М Na-цитратно-фосфатном буферном растворе (рН 3,5). Концентрация ЭДОТ и ПАМПС (в расчёте на повторяющиеся звено полисульфокислоты) в реакционной смеси составляла 10 мМ. В качестве редокс-медиатора использовали октоцианомолибдат (4+) калия (0,1 мМ). Реакцию инициировали добавлением лакказы *T. hirsuta*. Удельная активность

фермента в реакционной среде составляла 0,4 МЕ/мл. Реакцию проводили в аэробных условиях при постоянном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре (22 °С). Полученный интерполимерный комплекс ПЭДОТ/ПАМПС использовали для дальнейших исследований.

2.2.6. Лакказа-медиаторный синтез полипиррола

Синтез ПП проводили лакказа-медиаторным методом с использованием в качестве редокс-медиатора АБТС. В типичном эксперименте к 10 мл раствора, содержащим эквимольные концентрации пиррола и ПАМПС (20 мМ), добавляли редокс-медиатор АБТС. Концентрацию медиатора варьировали в диапазоне 0,01 – 0,5 мМ. После перемешивания в течение 1 часа реакцию полимеризации инициировали добавлением лакказы *T. hirsuta* с конечной удельной активностью в реакционной среде 0,4 МЕ/мл. Реакцию проводили в аэробных условиях при постоянном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре (22 °С). Образующийся в процессе реакции интерполимерный комплекс ПП/ПАМПС использовали в дальнейших экспериментах. Для определения электропроводности образцов комплекс ПП/ПАМПС диализовали против деионизированной воды и высушивали в сушильном шкафу при 70 °С до постоянной массы.

2.2.7. Лакказа-медиаторный синтез композита ПАНИ/МУНТ

В качестве углеродного наноматериала для получения композита на основе полианилина были использованы коммерчески доступные многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-М» (МУНТ). Для улучшения совместимости наноматериала с полярными растворителями и удаления примесей металлов была проведена химическая функционализация многостенных углеродных нанотрубок. Процедура модификации МУНТ заключалась в следующем. Навеску наноматериала нагревали в 70%-ном растворе азотной кислоты (из расчёта 100 мг/20 мл HNO₃) на водяной бане при температуре 82 – 86 °С в течение 5 ч. Затем для удаления азотной

кислоты нанотрубки многократно промывали деионизированной водой до нейтральной реакции раствора. Для удаления воды осадок Зраза промывали ацетоном и высушивали в сушильном шкафу при температуре 70 °С до постоянной массы.

Лакказы-медиаторный синтез композитных материалов проводили путём ферментативной полимеризации анилина на поверхности функционализированных МУНТ при различных весовых соотношениях мономер/МУНТ. Типичный эксперимент проводили следующим образом. В 10 мл деионизированной воды при перемешивании растворяли ТСК (65 мМ) и анилин (65 мМ). После полного растворения компонентов рН реакционной смеси доводили до значения 2,8 *n*-толуолсульфоновой кислотой. К полученному раствору добавляли навеску МУНТ. Полученную дисперсию вакуумировали в течение 10 мин и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 3 ч. Для ускорения ферментативной полимеризации анилина к полученной дисперсии добавляли редокс-медиатор – октоцианомолибдат (4+) калия (конечная концентрация в реакционной среде 0,05 мМ) и перемешивали в течение 5 мин. Реакцию полимеризации анилина инициировали добавлением лакказы *T. hirsuta* с удельной активностью в реакционной среде 0,4 МЕ/мл. Синтез композита ПАНИ/МУНТ проводили при 22 °С и постоянном перемешивании в течение 24 ч. После окончания реакции, образовавшийся осадок отделяли центрифугированием (12000 об/мин), промывали несколько раз деионизированной водой и этиловым спиртом, а затем высушивали при 70 °С до постоянной массы.

2.2.8. Характеризация ЭПП и композитов ПАНИ/МУНТ

2.2.8.1. Спектральные исследования

УФ-видимая спектрофотометрия

Матричную полимеризацию 3,4-этилендиокситиофена, пиррола, анилина и его димера, контролировали методом УФ-видимой спектроскопии с использованием спектрофотометра UVmini-1240 («Shimadzu», Япония).

УФ-видимые спектры продуктов реакции записывали через определённые интервалы времени в диапазоне длин волн 300 – 1100 нм.

ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье

Структуры фрагментов повторяющихся звеньев синтезированных ЭПП, а также поверхностных функциональных групп использованных в работе исходных и обработанных азотной кислотой МУНТ, исследовали методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR-спектроскопия) по стандартной методике с использованием таблеток KBr на спектрометрах Magna-750 («Nicolet», США) или IRPrestige-21 («Shimadzu», Япония).

Масс-спектрометрия

MALDI-TOF масс-спектры дедопированных продуктов ферментативной полимеризации анилина и ФФДА были получены с помощью масс-спектрометра Microflex («Brucker Daltonics», Германия). Для этого исследуемые образцы тщательно отмывали от ПАВ, растворяли в тетрагидрофуране и наносили на мишень. Прибор был откалиброван по пептидам с молекулярной массой от 700 до 3500 Да.

2.2.8.2. Электрохимические исследования

Определение удельной электрохимической ёмкости

Электрохимические исследования композитов ПАНИ/МУНТ проводили по трёхэлектродной схеме методом циклической вольтамперометрии с использованием вольтамперометрического анализатора CV-50W («BAS», США) и гальваностатическим методом в режиме заряд/разряд на потенциостате-гальваностате Autolab-PGST 302FRA («Metrohm Autolab», Голландия).

Для этих исследований была изготовлена стеклянная электрохимическая ячейка, состоящая из одного отделения, в которую помещали рабочий электрод с композитным материалом. Платиновая пластина, окружающая рабочий электрод, служила вспомогательным электродом, а насыщенный Ag/AgCl электрод являлся электродом сравнения.

Рабочий электрод изготавливали следующим образом. Спиртовую дисперсию композита ПАНИ/МУНТ наносили на поверхность углеродной фольги (токоотвод) и сушили при 70 °С в течение 30 мин, после чего определяли точную массу нанесённого композита. Электрохимические исследования проводили в 1 М растворе серной кислоты. Циклические вольтамперограммы, из которых рассчитывали удельную ёмкость МУНТ и композитов на их основе, записывали при разных скоростях изменения потенциала рабочего электрода: 5 мВ/с; 10 мВ/с; 20 мВ/с; 50 мВ/с; 100 мВ/с в интервале потенциалов от - 0,1 В до + 0,6 В (отн. Ag/AgCl). Удельную ёмкость композита рассчитывали из циклических вольтамперограмм.

При гальваностатических измерениях в режиме заряд/разряд через исследуемый электрод с композитным материалом пропускали постоянный ток из расчёта 0,5 – 7,0 А на 1 г композита. Ёмкость рассчитывали из кривой разряда композитного электрода.

Определение электрохимической стабильности композита ПАНИ/МУНТ

Электрохимическую стабильность композитов ПАНИ/МУНТ и полианилина исследовали методом циклической вольтамперометрии при постоянном сканировании потенциала электрода в течении 1000 циклов в интервале от - 0,1 В до + 0,6 В (отн. Ag/AgCl) при скорости изменения потенциала 100 мВ/с.

Регистрация изменения редокс-потенциала реакционной среды

Различия в протекании ферментативной и химической полимеризации анилина исследовали хронопотенциометрическим методом, регистрируя изменение во времени редокс-потенциала реакционной среды при разомкнутой цепи на вольтамперометрическом анализаторе CV-50W («BAS», США). В качестве рабочего электрода и электрода сравнения использовали золотую проволоку и Ag/AgCl электрод («BAS», США), соответственно.

2.2.8.3. Изучение морфологии синтезированных наноматериалов

Морфологию ферментативно синтезированных полимеров и композитов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием JEM-100CX/SEG («Jeol», Япония) и LEO 912 AB OMEGA («Carl Zeiss», Германия). Предварительно водные дисперсии синтезированных ЭПП и композитов диализовали против деионизированной воды, чтобы отделить избыток солей, кристаллы которых могут привести к искажению изображения.

СЭМ изображения наноматериалов получали с использованием электронного микроскопа Supra 40 VP («Carl Zeiss», Германия). Предварительно исследуемые образцы в виде спиртовой дисперсии обрабатывали в течение 2 ч ультразвуком в УЗ-ванне m80 («FinnSonic», Финляндия).

2.2.8.4. Измерение электропроводности

Электропроводность образцов измеряли стандартным четырёхточечным методом с использованием прибора LORESTA-GP MCP T600 («Mitsubishi Chemical Analytech», Япония). Предварительно исследуемые образцы прессовали в таблетки, толщину которых измеряли с помощью микрометра.

Измерение электропроводности интерполимерных комплексов ПАНИ/ПАМПС проводили двухточечным методом на ситалловых подложках с золотыми контактами при фиксированном напряжении в 1 В. Толщину плёнок ПАНИ/ПАМПС измеряли с помощью лазерного профилометра Talystep («Taylor Hobson», Великобритания).

2.2.9. Изготовление и испытания макета гибкого ультратонкого суперконденсатора

2.2.9.1. Создание макета гибкого ультратонкого суперконденсатора

В качестве электроактивного материала для изготовления электродов суперконденсатора (СК) использовали композиты ПАНИ/МУНТ, синтезированные лакказа-медиаторным методом.

Методика изготовления СК с симметричной структурой заключалась в следующем. Полоску клейкой ленты толщиной 40 мкм (ООО «Универсал», Россия) приклеивали к поверхности графитовой фольги. На липкой стороне ленты после отслаивания оставался тонкий слой углеродного материала. Ленту разрезали на полоски одинакового размера (0,5 × 1 см). На модифицированную углеродом поверхность наносили спиртовую дисперсию композита ПАНИ/МУНТ порциями по 20 мкл. Для определения поверхностного сопротивления подложки (клейкая лента со слоем графита) и готовых электродов с композитом использовали прибор LORESTA-GP MCP T600 («Mitsubishi Chemical Analytech», Япония).

Поверх слоя композита наносили гелевый электролит (1 М раствор H_3PO_4 с массовой долей поливинилового спирта 10 %), равномерно распределяли его по поверхности электрода и сушили при комнатной температуре до эластичного состояния (20 – 40 мин). После этого два изготовленных таким образом электрода совмещали рабочими поверхностями и прессовали в течение 1 – 2 мин. В качестве электрических контактов использовали электропроводящий серебряный клей 2400CW Conductive Silver Epoxy Kit («Agar Scientific Limited», Англия), который наносили на концы каждого электрода.

Толщину изготовленных макетов СК измеряли микрометром МКЦ 0-25 (ЗАО ТД «Завод «Микрон», Москва) и рассчитывали как среднее значение по трём точкам. Площадь СК определяли, исходя из геометрических размеров устройства.

2.2.9.2. Электрохимические испытания макета гибкого ультратонкого суперконденсатора

Электрохимические исследования изготовленных макетов гибких ультратонких СК проводили по двухэлектродной схеме методом циклической вольтамперометрии и гальваностатическим способом в цикле заряд/разряд.

Циклические вольтамперограммы записывали на приборе CV-50W («BAS», США) в диапазоне напряжения от - 0,1 до + 0,6 В при различных скоростях изменения потенциала. Гальваностатические испытания СК проводили при различных плотностях тока на потенциостате/гальваностате Autolab-PGST 302FRA («Metrohm Autolab», Голландия). Из полученных данных рассчитывали удельную ёмкость, плотности мощности и энергии созданных макетов СК. Измерение удельной ёмкости СК проводили как в исходном плоском состоянии, так и при сгибании и скручивании.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Сравнение ферментативной и химической полимеризации анилина

Как уже отмечалось в литературном обзоре, традиционные методы синтеза электропроводящего ПАНИ имеют ряд недостатков. Альтернативным способом получения этого полимера является биокаталитический синтез. Ферментативно катализируемая полимеризация анилина протекает в «мягких» условиях без образования токсичных побочных продуктов. Как правило, в качестве биокатализаторов этой реакции используются оксидоредуктазы (пероксидазы и лакказы). Продуктом восстановления окислителей в реакциях катализируемых этими ферментами является вода.

3.1.1. Изучение особенностей лакказа-катализируемой и химической матричной полимеризации анилина

Механизм химической полимеризации анилина достаточно хорошо изучен. Известно, что для химического синтеза ПАНИ с использованием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя характерен большой период индукции [344].

В работах [345, 346] процесс безматричной химической полимеризации анилина контролировали с использованием УФ-видимой спектроскопии и методом измерения потенциала реакционной среды при разомкнутой цепи. Реакцию проводили в сильноокислой среде. Было показано, что при химической полимеризации анилина в присутствии пероксидисульфата аммония рост цепи полимера происходит через образование ПАНИ в пернигранилиновом состоянии окисления, а реакция полимеризации продолжается до полного расходования окислителя. После этого пернигранилин восстанавливается непрореагировавшим анилином до эмеральдинового состояния окисления.

Механизм ферментативной полимеризации анилина практически не исследован. В связи с этим, одной из задач настоящей работы являлось изучение особенностей протекания лакказы-катализируемой полимеризации анилина и её сравнение с традиционным химическим синтезом ПАНИ, проведённым в тех же условиях.

Изучение реакции как химической, так и ферментативной полимеризации анилина в отсутствие матрицы затруднено из-за плохой растворимости ПАНИ в обычных органических растворителях. Поэтому ферментативный и химический синтез ПАНИ проводили, используя в качестве «мягких» матриц мицеллы поверхностно-активного вещества – додецилбензолсульфоната натрия. Следует отметить, что, в отличие от полисульфокислот, которые образуют прочные интерполимерные комплексы с ПАНИ, ДБСNa легко отделяется от полимера при дедопировании, что позволяет получать и исследовать полимер, свободный от матрицы.

В водных растворах молекулы ПАВ образуют устойчивые мицеллы, если концентрация ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Для ДБСNa ККМ составляет 1,6 мМ. В растворе протонированные молекулы анилина ($pK_a \approx 4,6$) электростатически взаимодействуют с отрицательно заряженными сульфогруппами ДБСNa. При этом бензольные кольца анилина могут связываться с гидрофобной частью молекул ДБСNa, в результате чего образуются комплексы АНИ/ДБСNa, которые препятствуют денатурации лакказы поверхностно-активным веществом [264, 347]. В результате формирования таких комплексов образуется мутно-белая водная дисперсия микроскопических мицеллярных частиц.

Использование водных мицеллярных растворов ДБСNa для синтеза ПАНИ позволило исследовать кинетику химической и ферментативной полимеризации анилина.

Мицеллы ПАВ обеспечивали необходимую ориентацию протонированных молекул анилина на матрице и последующую полимеризацию мономера по схеме «голова к хвосту». Кроме того, молекулы ДБСNa выполняли роль заряд-компенсирующих анионов в основной цепи ПАНИ.

Для выяснения различий ферментативного и химического синтеза ПАНИ использовали спектрофотометрический метод, позволяющий фиксировать изменения спектральных характеристик продуктов полимеризации анилина, и электрохимический метод регистрации редокс-потенциала реакционной среды при разомкнутой цепи в процессе протекания реакции.

В случае химического синтеза через ~ 10 мин после инициирования реакции пероксидисульфатом аммония (ПСА) на электронных спектрах появлялась полоса поглощения в области 400 – 420 нм, характерная для растущих цепей ПАНИ (Рис. 16). Через 60 мин реакции наблюдалось возрастание оптической плотности в области 600 нм, связанное с образованием растущих окисленных цепей ПАНИ [348, 349]. Затем, приблизительно на 270 – 300 мин наблюдалось увеличение поглощения в области 760 нм, что указывало на образование эмеральдиновой соли ПАНИ (Рис. 16). На электронном спектре реакционной среды после 24 ч реакции присутствуют характерные для ПАНИ полосы поглощения в области 340 – 360, 410 – 430 и 770 – 790 нм. Первая полоса поглощения соответствует электронным переходам внутри ароматических колец цепи ПАНИ, вторая полоса поглощения соответствует растущей цепи полимера в протонированной форме, а поглощение в области 770 – 790 нм соответствует полярону в основной цепи полимера, который образуется в процессе допирования [350, 351].

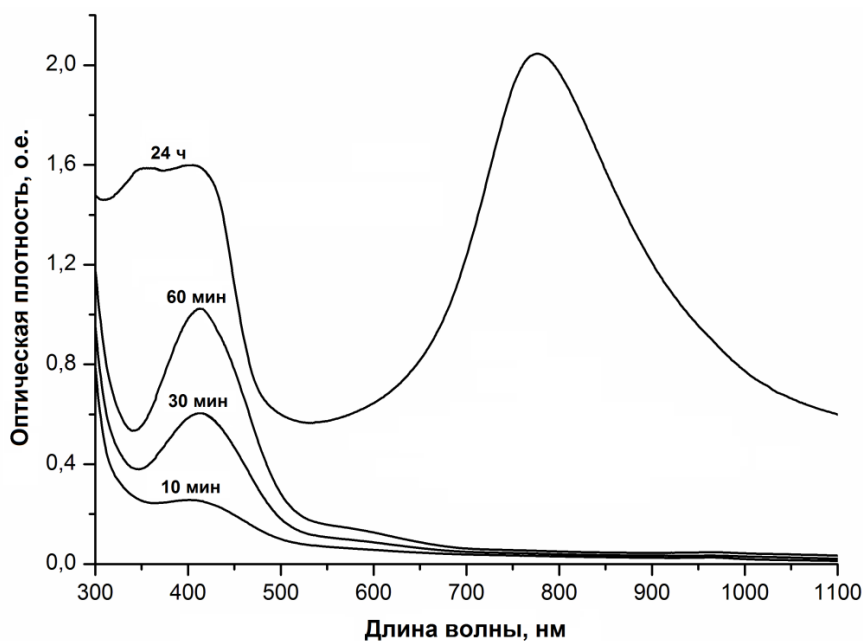


Рис. 16. Изменение во времени электронных спектров продуктов химической полимеризации анилина в водных мицеллярных растворах ДБСNa.

Образцы разбавляли 10 мМ раствором ДБСNa в ЦФБ в 20 раз,
а через 24 ч протекания реакции – в 100 раз.

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (рН 3,5);

[АНИ] = [ДБСNa] = [ПСА] = 10 мМ; $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На Рис. 17 показано изменение редокс-потенциала реакционной среды при разомкнутой цепи в процессе протекания химической полимеризации анилина и изменение во времени оптической плотности реакционной среды при длине волны 600 нм, которая соответствует окисленному состоянию ПАНИ – пернигранилину. При добавлении в реакционный раствор ПСА наблюдали уменьшение редокс-потенциала системы на 50 – 60 мВ. Через 30 – 40 мин потенциал реакционной среды достигал своего минимального значения и в течение следующих 230 – 240 мин практически не изменялся. Затем потенциал реакционной среды и оптическая плотность при 600 нм достигали своего максимального значения, что свидетельствовало об образовании ПАНИ в окисленном состоянии (пернигранилин). После этого наблюдалось резкое уменьшение потенциала реакционной среды, соответствующее изменению электронных

спектров – увеличению поглощения в области 780 нм (Рис. 16), что указывало на образование эмеральдиновой соли ПАНИ.

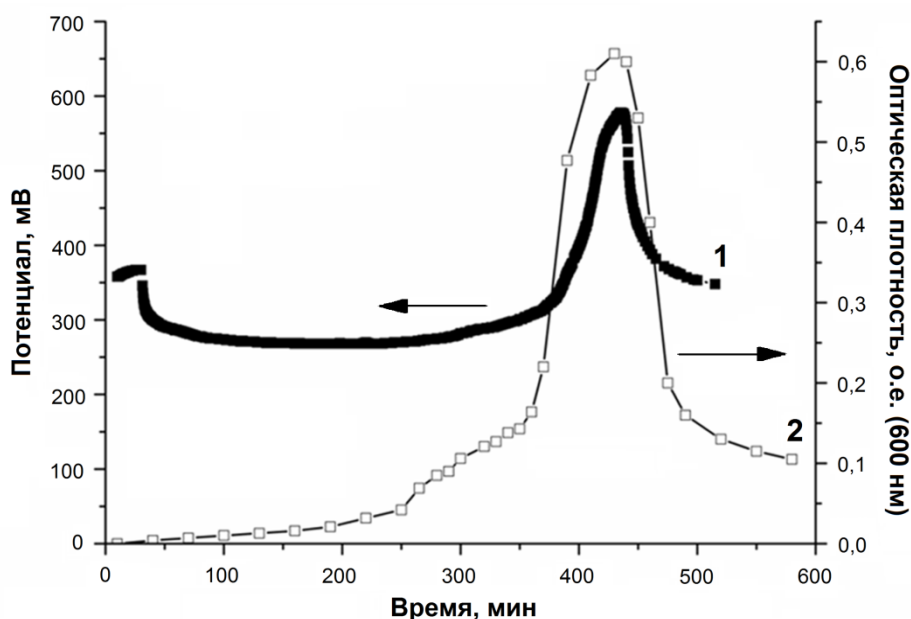


Рис. 17. Зависимость потенциала золотого электрода от времени при разомкнутой цепи (кривая 1) и оптического поглощения ($\lambda = 600$ нм) реакционной среды (кривая 2) при матричной химической полимеризации анилина.

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (pH 3,5);
[АНИ] = [ДБСNa] = [ПСА] = 10 мМ; $t = 22$ °С.

Так как в ходе полимеризации анилина количество ПСА в реакционной среде уменьшается, можно предположить, что после полного его расходования, окисленные цепи ПАНИ восстанавливаются непрореагировавшим мономером до электропроводящей эмеральдиновой соли. Этим можно объяснить наличие индукционного периода при химическом синтезе ПАНИ.

В качестве биокатализатора окислительной полимеризации анилина в водных мицеллярных растворах ДБСNa использовали высоко редокс-потенциальную лакказу *T. hirsuta*. Окислителем служил атмосферный кислород, восстанавливающийся в результате каталитического окисления анилина до воды.

При ферментативной полимеризации анилина в аэробных условиях после инициирования реакции лакказой образование ПАНИ в форме

эмеральдиновой соли происходило с первых минут реакции, о чём свидетельствовало увеличение поглощения в области 750 – 780 нм. Изменение во времени электронных спектров продуктов ферментативной полимеризации анилина показано на Рис. 18.

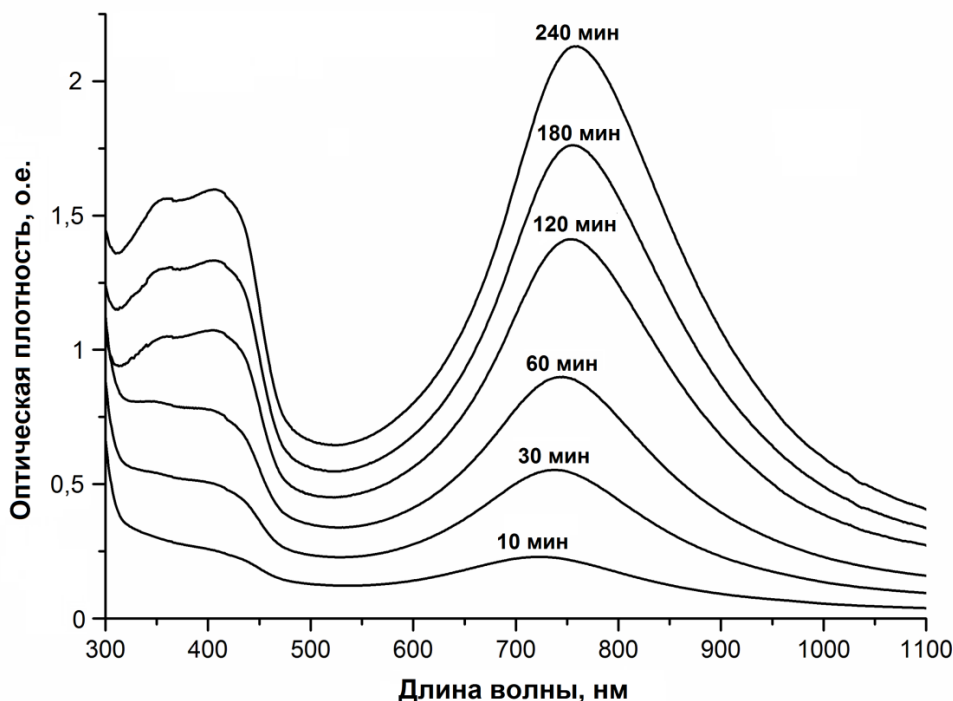


Рис. 18. Изменение во времени электронных спектров реакционной среды в процессе лакказы-катализируемой полимеризации анилина в мицеллярных растворах ДБСNa.

Образцы, отобранные через 120, 180 и 240 мин, разбавляли 10 мМ раствором ДБСNa в ЦФБ в 10 раз, а через 24 ч протекания реакции – в 100 раз

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (рН 3,5); [АНИ] = [ДБСNa] = 10 мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Редокс-потенциал реакционной среды при ферментативной полимеризации анилина незначительно увеличивался в течение первых 5 мин на 7 – 10 мВ относительно первоначального значения (Рис. 19, кривая 1). Затем в течение 25 – 30 мин происходило небольшое падение редокс-потенциала реакционной среды до своего предельного значения ~ 290 мВ.

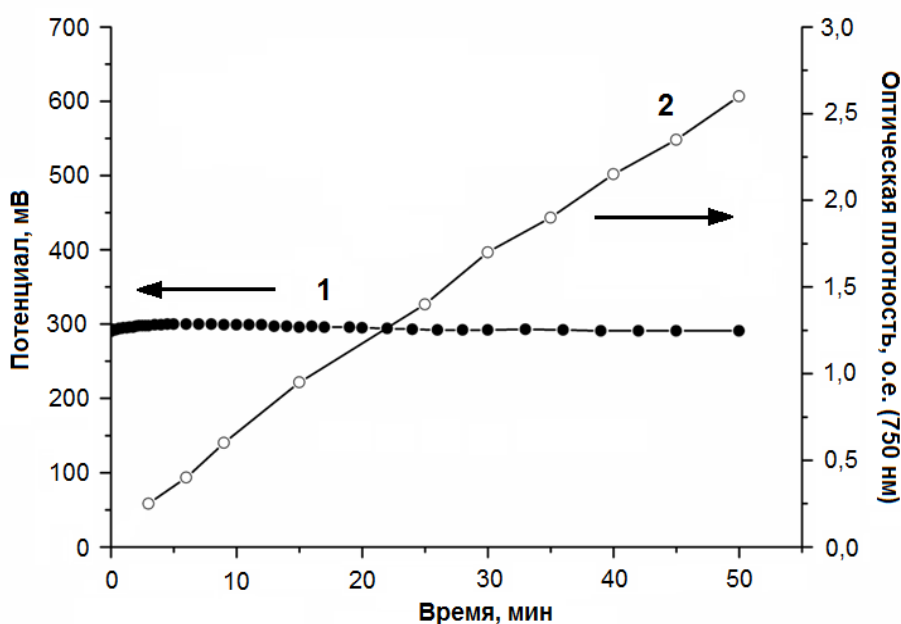


Рис. 19. Зависимость потенциала золотого электрода от времени при разомкнутой цепи (1) и оптического поглощения ($\lambda = 750$ нм) реакционной среды (2) при матричной лакказа-катализируемой полимеризации анилина. Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (рН 3,5); [АНИ] = [ДБСNa] = 10 мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22$ °С.

На графике зависимости оптического поглощения реакционной среды от времени (Рис. 19, кривая 2) видно, что через 5 мин после инициирования ферментативной окислительной полимеризации анилина наблюдалось увеличение поглощения в области 750 нм, что свидетельствует об образовании электропроводящего комплекса ПАНИ/ДБСNa с первых минут реакции.

Таким образом, главное различие между химической и лакказа-катализируемой полимеризацией анилина состоит в следующем. При химическом синтезе рост цепи полимера происходит через образование полимера в пернигранилиновом состоянии окисления, который на конечной стадии реакции восстанавливается непрореагировавшим анилином до электропроводящего ПАНИ в эмеральдиновом состоянии окисления. Напротив, при ферментативной полимеризации анилина полимер в эмеральдиновом состоянии окисления образуется сразу после инициирования реакции лакказой.

3.2. Лакказа-катализируемая окислительная полимеризация димера анилина

3.2.1. Ферментативное окисление димера анилина в водном мицеллярном растворе ДБСNa

Известно, что первая стадия реакции химической полимеризации анилина в растворах с низким значением рН – образование катион-радикалов, из которых затем формируется димер анилина N-фенил-1,4-фенилендиамин (ФФДА) [136, 352]. Последующее окисление ФФДА приводит к образованию радикалов, которые соединяются, приводя к росту полимерной цепи с образованием олигомеров анилина. Кроме того, молекулы ФФДА могут подвергаться дальнейшему окислению, а также взаимодействовать с мономером (анилином) или его окисленной формой.

Для более детального изучения механизма лакказа-катализируемого синтеза ПАНИ были проведены эксперименты по ферментативному окислению ФФДА и исследованию физико-химических свойств полученных продуктов.

Методом циклической вольтамперометрии было установлено, что потенциал окисления ФФДА ниже, чем потенциал окисления анилина (Рис. 20). Учитывая высокий редокс-потенциал Т1 центра лакказы *T. hirsuta* – 780 мВ (отн. НВЭ), скорость ферментативного окисления ФФДА значительно выше скорости окисления мономера анилина [158].

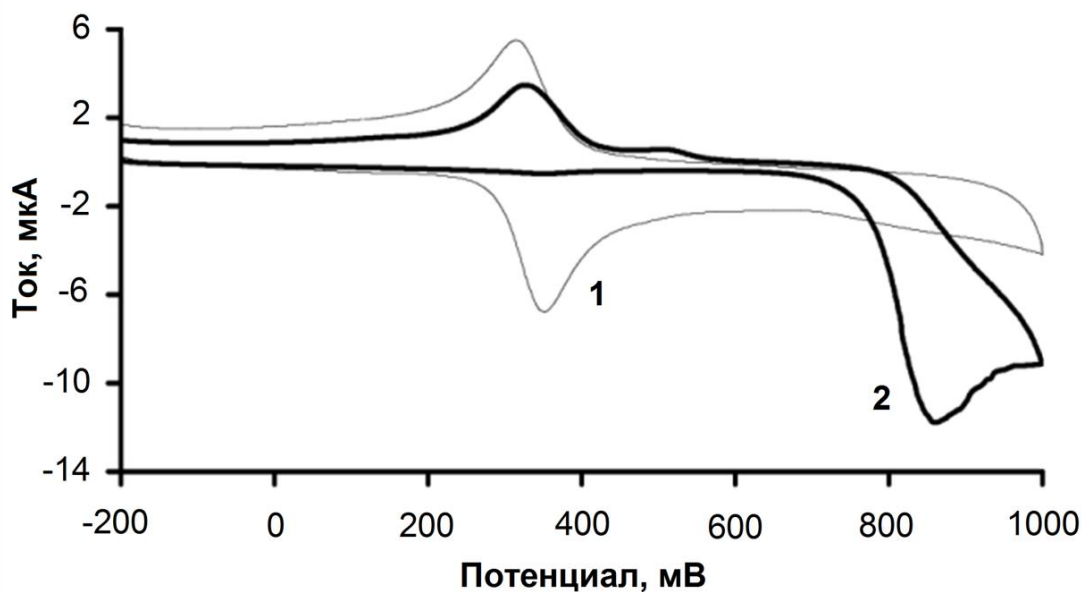


Рис. 20. Циклические вольтамперограммы насыщенного раствора ФФДА (1) и 0,02 мМ анилина (2) в 10 мМ ЦФБ (рН 3,8).

Условия: Скорость изменения потенциала 100 мВ/с;
электрод сравнения – Ag/AgCl.

Ферментативное окисление димера анилина проводили в 10 мМ растворе ДБСNa, что выше критической концентрации мицеллообразования для этого ПАВ. Реакцию полимеризации ФФДА инициировали добавлением лакказы *T. hirsuta*.

В результате реакции происходило образование стабильной (по меньшей мере, в течение 6 месяцев) дисперсии тёмно-зелёного цвета. На Рис. 21 представлено изменение во времени спектров поглощения продуктов лакказа-катализируемого окисления комплексов ФФДА/ДБСNa. Характерные полосы поглощения при 800 – 1100 и 410 – 420 нм указывают на образование эмеральдиновой соли ПАНИ.

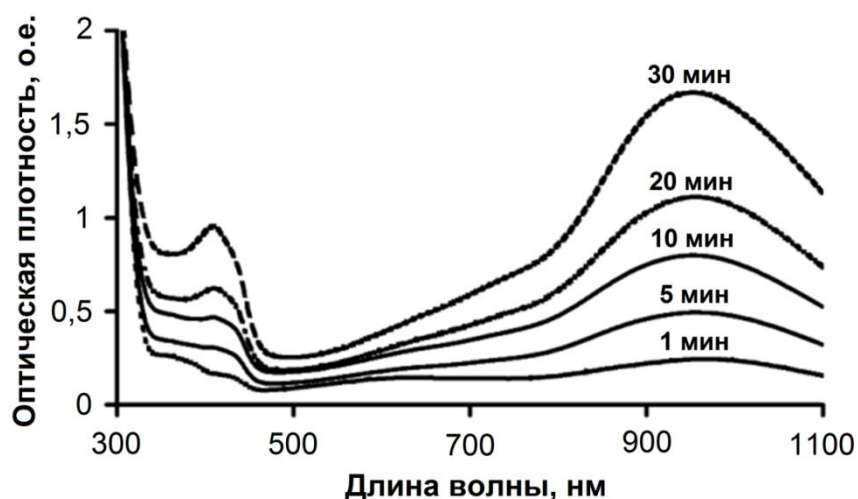


Рис. 21. Изменение во времени УФ-видимых спектров продуктов лакказа-катализируемого окисления ФФДА/ДБСNa. Образцы разбавляли 10 мМ раствором ДБСNa в ЦФБ в 20 раз. *Условия реакции:* Насыщенный раствор ФФДА в 10 мМ ЦФБ (рН 3,8); [ДБСNa] = 10 мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

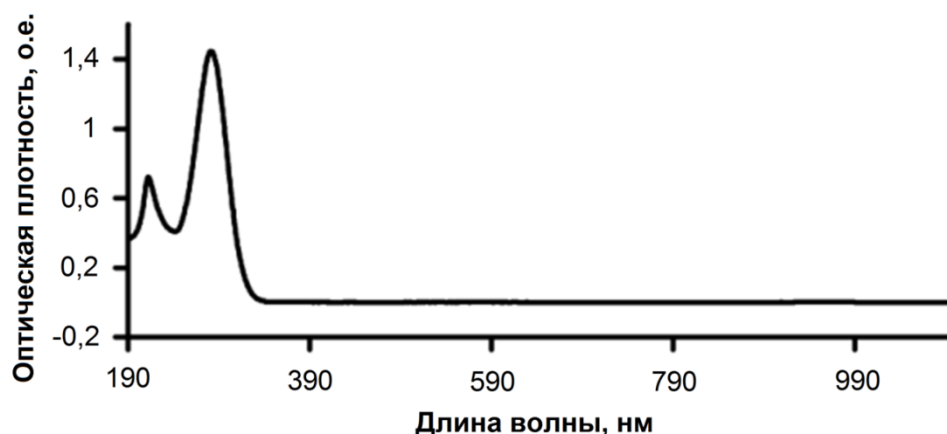


Рис. 22. Спектр ФФДА. Насыщенный раствор ФФДА разбавляли 10 мМ ЦФБ (рН 3,8) в 100 раз.

Для выяснения влияния ПАВ на скорость ферментативной полимеризации ФФДА были проведены эксперименты с различным содержанием ДБСNa в реакционной среде. При концентрациях ПАВ 2 и 20 мМ через 20 мин протекания реакции оптическая плотность реакционного раствора при $\lambda = 950\text{ нм}$ была значительно ниже, чем при 6 и 10 мМ ДБСNa

(Рис. 23). При концентрации ДБСNa меньше ККМ ферментативное окисление ФФДА не происходило.

Лакказы-катализируемое окисление димера анилина в отсутствие ДБСNa приводило к образованию коричневого осадка полимера, что указывает на важную роль матрицы в процессе полимеризации, влияющую на природу конечного продукта.

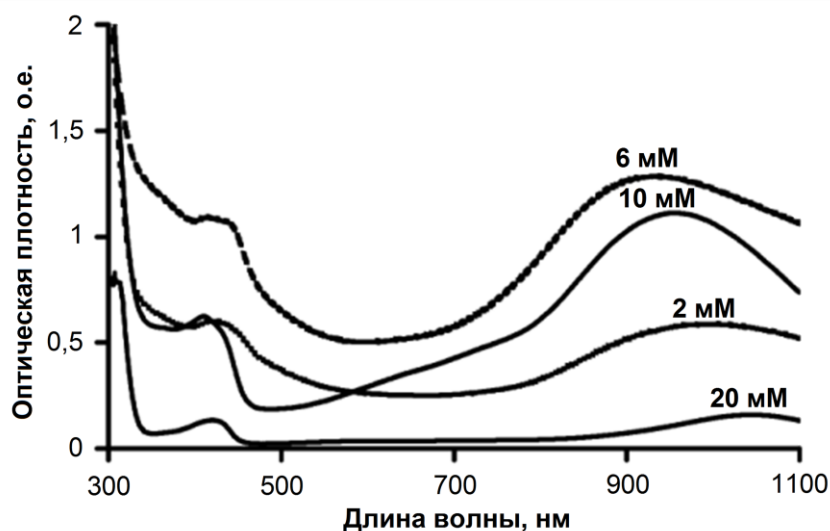


Рис. 23. УФ-видимые спектры продуктов лакказы-катализируемой полимеризации ФФДА при различных концентрациях ДБСNa: 2 мМ, 6 мМ, 10 мМ, 20 мМ.

Образцы разбавляли соответствующими мицеллярными растворами ДБСNa в ЦФБ в 20 раз.

Условия реакции: насыщенный раствор ФФДА в 10 мМ ЦФБ (рН 3,8);
удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл;
время реакции 20 мин; $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Титрование ферментативно синтезированного комплекса ПАНИ/ДБСNa гидроксидом натрия приводило к дедопированию полианилина, в результате чего цвет раствора изменялся от тёмно-зелёного до синего. УФ-видимые спектры ПАНИ/ДБСNa при различных значениях рН приведены на Рис. 24. При $\text{pH} > 3,6$ интенсивность полос поглощения при 960 и 420 нм, соответствующих эмеральдиновой соли, постепенно уменьшалась с увеличением рН, и при $\text{pH} > 9,0$ полосы полностью исчезали. В то же время при $\text{pH} > 8$ появлялся пик с максимумом 560 нм, что

свидетельствует об образовании эмеральдинового основания. Процесс допирования/дедопирования обратим до $\text{pH} < 7,0$.

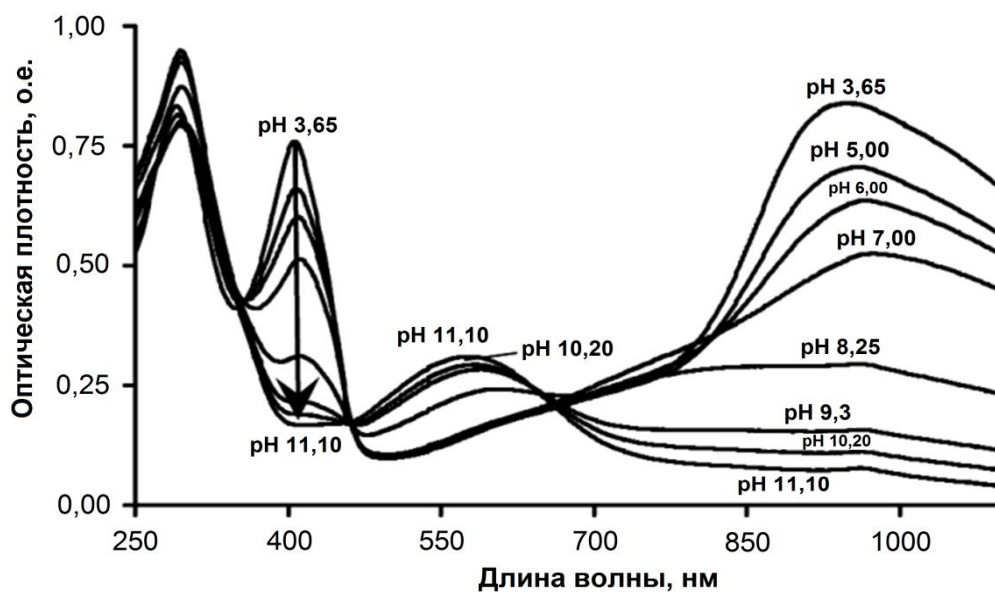


Рис. 24. Влияние pH на ферментативно синтезированные комплексы ПАНИ/ДБСNa.

Образцы разбавляли 10 мМ раствором ДБСNa в ЦФБ в 60 раз. pH раствора варьировали титрованием раствора гидроксидом натрия или фосфорной кислотой.

Условия реакции: насыщенный раствор ФФДА в 10 мМ ЦФБ; [ДБСNa] = 10 мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; время реакции 1,5 ч; $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2. Изучение операционной стабильности лакказы

Высоко редокс-потенциальная лакказа из гриба *T. hirsuta* является стабильным и каталитически активным ферментом в диапазоне pH от 3,0 до 5,0. При значениях pH выше 7,0 фермент не обладает каталитической активностью. Для ферментативного синтеза ПАНИ важно знать стабильность фермента в ходе реакции. Инактивация лакказы в ходе полимеризации ФФДА (Рис. 25, кривая 2) протекала значительно быстрее, чем в буферном растворе, не содержащем ДБСNa и ФФДА (Рис. 25, кривая 1). Фермент полностью терял свою активность после 1 ч инкубации в мицеллярном растворе ДБСNa содержащем ФФДА, в то время как в буферном растворе его активность сохранялась на уровне более 60 % от

первоначальной. Необходимо отметить, что фермент быстро и полностью денатурировал в 10 мМ растворе ДБСNa в отсутствие димера анилина (Рис. 25, кривая 3). По-видимому, сохранение активности лакказы в ходе ферментативной полимеризации димера анилина в мицеллярных растворах ДБСNa связано с образованием надмолекулярных комплексов протонированного ФФДА и отрицательно заряженных молекул сурфактанта ДБСNa, предотвращающих инактивацию фермента ПАВ.

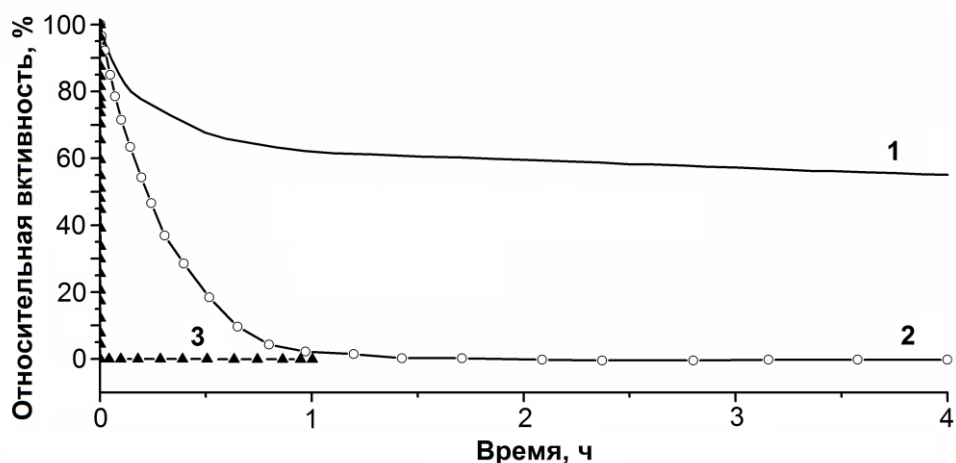


Рис. 25. Стабильность лакказы в буферном растворе в отсутствии реагентов (1); в буферном растворе, содержащем ДБСNa и ФФДА (2); и в буферном растворе, содержащем ДБСNa (3).

Условия: насыщенный раствор ФФДА в 10 мМ ЦФБ (рН 3,8); [ДБСNa] = 10 мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3. Влияние рН на ферментативное окисление ФФДА

Изучение влияния кислотности реакционной среды на лакказакатализируемую полимеризацию димера анилина проводили в интервале рН от 3,5 до 5,5. Спектры продуктов, синтезированных при различных значениях рН, приведены на Рис. 26. Видно, что образование электропроводящей эмеральдиновой соли при ферментативной полимеризации ФФДА происходит при рН 3,8. Уменьшение рН реакционной среды до 3,0 приводило к существенному снижению оптической плотности раствора при длине волны 900 – 1000 нм. При рН > 4,5 происходило изменение

спектральных характеристик образующихся продуктов. На спектре продукта окисления ФФДА, синтезированного при pH 5,5, отсутствовала полоса поглощения в области 800 – 1100 нм, соответствующая ПАНИ в форме эмеральдиновой соли. Этот спектр подобен спектру разветвлённого ПАНИ, полученного с использованием пероксидазы из корней хрена при pH 5,0 и 6,0 [272, 353]. В зависимости от значения pH реакционной среды, цвет продуктов ферментативной полимеризации ФФДА в мицеллярных растворах ДБСNa заметно различался: тёмно-зелёный – при pH 3,8 и тёмно-коричневый – при pH 5,5. Различия в электронных спектрах продуктов лакказы-катализируемого окисления ФФДА позволяют предположить, что эмеральдиновая соль ПАНИ образуется в узком интервале pH (3,0 – 4,0).

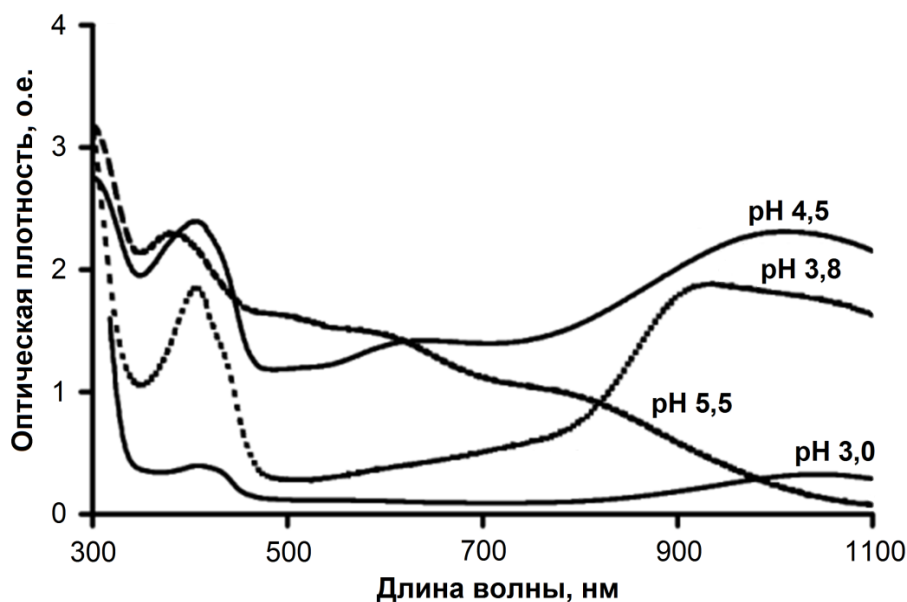


Рис. 26. УФ-видимые спектры продуктов лакказы-катализируемой полимеризации ФФДА, синтезированных при различных значениях pH реакционной среды.

Образцы ПАНИ/ДБСNa разбавляли 10 мМ раствором ДБСNa в ЦФБ в 20 раз.

Условия реакции: насыщенный раствор ФФДА в 10 мМ ЦФБ;

[ДБСNa] = 10 мМ; удельная активность лакказы

в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; время реакции 1,5 ч; $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.4. FTIR-спектроскопия и ПЭМ исследования продуктов лакказы-катализируемого окисления димера анилина

Для более детальной характеристики продуктов ферментативного окисления ФФДА были записаны их FTIR-спектры (Рис. 27). Полосы поглощения при 1596 см^{-1} и 1500 см^{-1} на спектрах дедопированных продуктов характерны для валентных колебаний С–С связей в хиноиддииминных и фенилендиаминных единицах полимера, соответственно [346]. Пик при 1304 см^{-1} соответствует С–N ароматическим валентным колебаниям. Поглощение в областях 1169 см^{-1} и 822 см^{-1} указывает на то, что связывание молекул ФФДА при ферментативной полимеризации происходит в основном по принципу «голова к хвосту» [353 – 356]. Полосы при 1033 см^{-1} и 1008 см^{-1} соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям в сульфогруппах ДБСNa, который, по-видимому, не был полностью удалён при дедопировании образцов [357, 358].

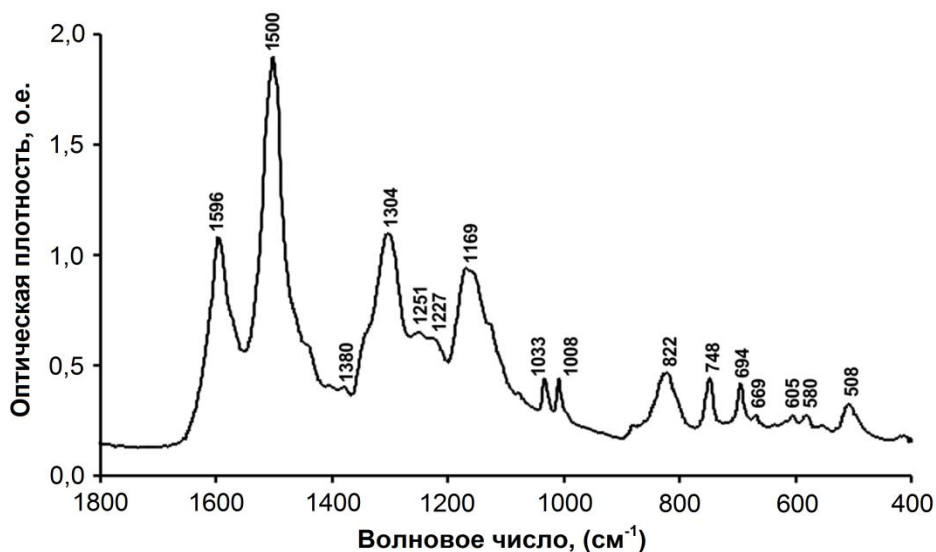


Рис. 27. FTIR-спектр дедопированного ПАНИ, синтезированного с использованием ДБСNa.

Морфология ПАНИ/ДБСNa была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии. Из Рис. 28 видно, что синтезированные частицы имеют форму гранул с размерами 50 – 100 нм, которые находятся в агрегированном состоянии.

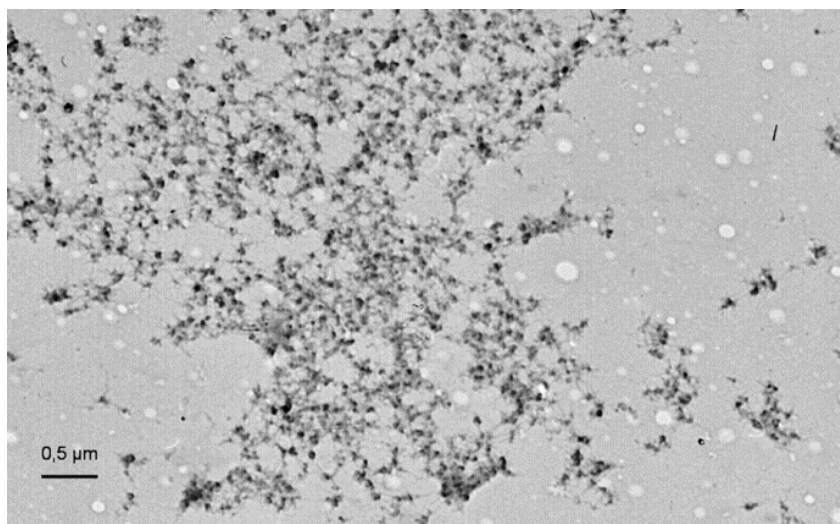


Рис. 28. ПЭМ изображение ферментативно синтезированных комплексов ПАНИ/ДБСNa.

3.2.5. Определение молекулярной массы олигомеров анилина, полученных ферментативным окислением ФФДА на матрице ДБСNa

Известно, что ПАНИ нерастворим в большинстве полярных и неполярных растворителей. Однако продукт, полученный лакказакатализируемой полимеризацией ФФДА, был полностью растворим в тетрагидрофуране, что можно объяснить низкой степенью полимеризации ФФДА. Анализ синтезированных продуктов проводили методом времяпролётной масс-спектрометрии (MALDI-TOF). Важным аспектом этого эксперимента являлся процесс пробоподготовки, необходимый для получения качественных масс-спектров. Поскольку ДБСNa препятствует корректной интерпретации масс-спектров, продукты ферментативного окисления ФФДА дедопировали водным раствором аммиака. Полученный осадок тщательно промывали деионизированной водой, отделяли центрифугированием, сушили под вакуумом и растворяли в ТГФ.

Масс-спектр продуктов полимеризации ФФДА приведён на Рис. 29. В процессе ферментативной реакции образуются олигомеры анилина с соотношением m/z от 184 до 2174, что характерно для 4-20-мерных продуктов с различными концевыми группами. Пик с $m/z = 184$ соответствует непрореагировавшему димеру анилина. Расстояние между

максимумами каждого олигомера анилина кратно $m/z = 180 - 184$. Каждый из олигомеров анилина присутствует в масс-спектре в форме трёх серий ионов. Эти продукты могут иметь различные концевые группы: $-\text{NH}_2$; $-\text{NO}$; $=\text{NH}$; $-\text{NO}_2$; $=\text{O}$; $-\text{C}_6\text{H}_5$. Они формируются либо в результате ферментативно катализируемого синтеза, либо в результате неполного гидролиза хиноиддииминных групп. Первым продуктом окислительного сочетания димера анилина является тетрамер – наименьшая повторяющаяся единица эмеральдина. Пик с $m/z = 365$ может быть связан с $\text{B-N=Q-N-B-NH-B-NH}_2$ или $\text{B-NH-B-NH-B-N=Q=NH}$ структурами тетрамеров, где В и Q фенилендиаминные и хиноиддииминные блоки, соответственно. Однако на масс-спектре присутствуют также и другие пики, которые могут быть отнесены к тетрамерам анилина с терминальными группами $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$.

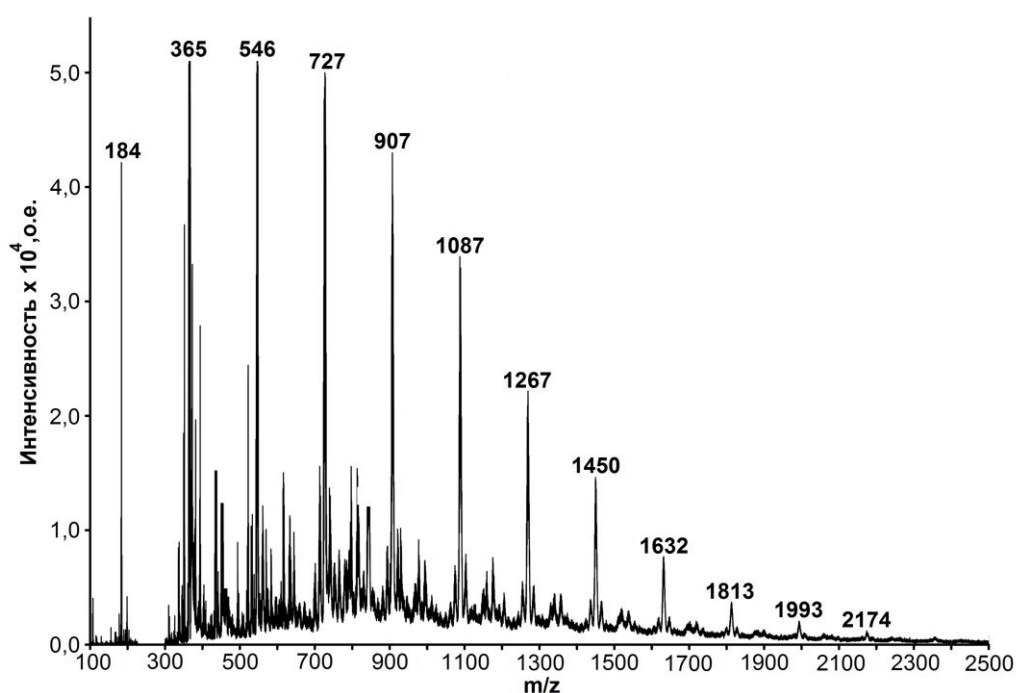


Рис. 29. MALDI-TOF спектр дедопированного ПАНИ, растворённого в тетрагидрофуране.

Основные пики на масс-спектре с $m/z = 365, 546, 727, 907, 1087, 1267, 1450, 1632, 1813, 1993$ и 2174 соответствуют олигомерам анилина со степенью полимеризации 4 – 24 в терминах субъединиц анилина с $m/z = 90 - 92$. На

масс-спектрах, рядом с основным пиком каждого олигомера, присутствуют пики с разным соотношением m/z , соответствующие, по-видимому, различным редокс-состояниям и/или концевым группам конкретного олигомера.

Низкая степень полимеризации ФФДА может быть связана с его низкой концентрацией в реакционном растворе. Схематично основные начальные стадии лакказа-катализируемой реакции окислительного сочетания ФФДА можно представить следующим образом (Рис. 30).

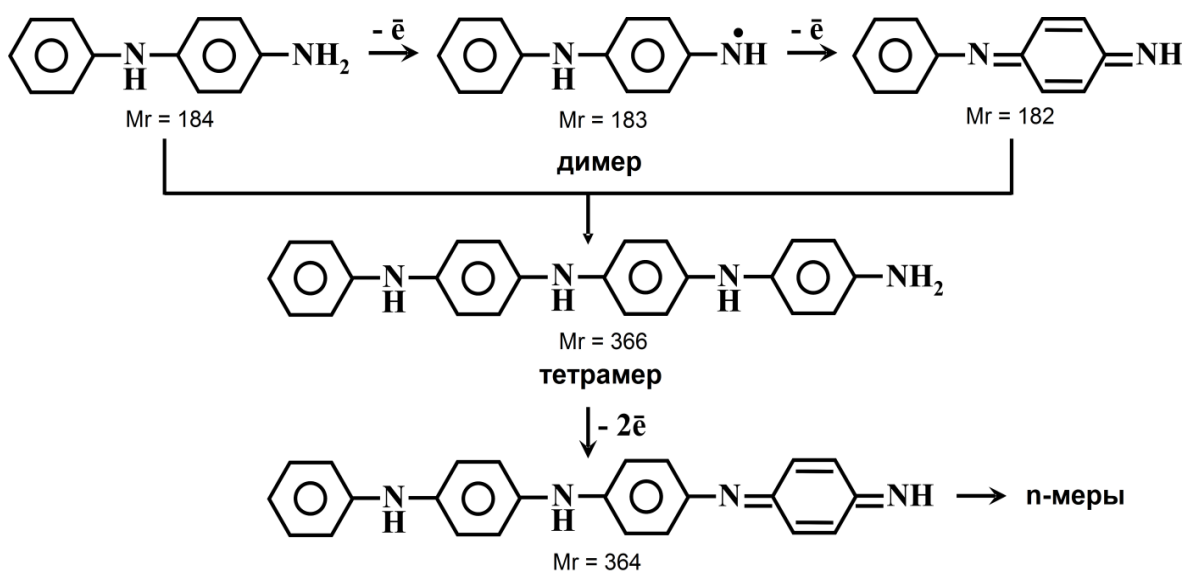


Рис. 30. Схема окислительного сочетания ФФДА с участием лакказы.

Таким образом, было показано, что сочетание молекул ФФДА в ходе ферментативной окислительной полимеризации происходит по принципу «голова к хвосту» с образованием эмеральдиновой соли олигомеров анилина в качестве конечного продукта реакции. Скорость лакказа-катализируемого окисления димера анилина в мицеллярных растворах ДБСNa значительно выше, чем скорость окисления анилина в тех же условия. Следовательно, именно образование димера анилина является лимитирующей стадией лакказа-катализируемой полимеризации анилина.

3.3. Использование лакказы-медиаторных систем (ЛМС) для синтеза электропроводящих полимеров

С открытием в 1990 году редокс-медиаторов лакказ [83] был значительно расширен круг соединений, которые могут подвергаться окислению с участием этих ферментов. Как правило, лакказы-медиаторные системы (ЛМС) используются для окисления и деструкции различных соединений [359 – 365], однако в ряде работ была показана возможность использования ЛМС в органическом синтезе [17, 93, 286]. Таким образом, возможно использование ЛМС для синтеза электропроводящих полимеров.

3.3.1. Лакказы-медиаторный синтез электропроводящего ПАНИ

Привлекательность использования ЛМС для получения ПАНИ обусловлена относительно низкой скоростью полимеризации анилина, катализируемой лакказой, что связано с высоким потенциалом окисления мономера. Редокс-медиаторы лакказы позволяют ускорить ферментативную полимеризацию анилина и получить ПАНИ и олигомеры анилина с различными молекулярными массами и индексом полидисперсности.

Как отмечалось выше, реакция ферментативной полимеризации анилина с участием лакказы, в отличие от химической полимеризации мономера, протекает в кинетически контролируемом режиме и её скорость зависит от концентрации фермента [158]. Однако из-за высокой стоимости биокатализатора и относительно низкой скорости полимеризации мономера, для ферментативного синтеза ПАНИ перспективно использование редокс-медиаторов лакказ, которые позволяют многократно ускорить реакцию и удешевить этот процесс. В качестве редокс-медиатора в работе использовали октоцианомолибдат (4+) калия. Схема ферментативной полимеризации анилина с использованием лакказы-медиаторной системы на основе $K_4Mo(CN)_8$ представлена на Рис. 31.

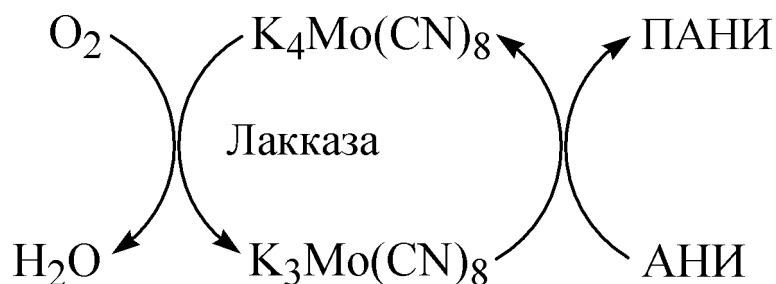


Рис. 31. Схема полимеризации анилина с использованием ЛМС.

Предварительно была исследована зависимость скорости окисления редокс-медиатора с участием высоко редокс-потенциальной лакказы из гриба *T. hirsuta* от pH реакционной среды, так как получение электропроводящего ПАНИ возможно только в кислой среде, и, соответственно, ферментативное окисление редокс-медиатора должно быть возможно в кислых условиях. На Рис. 32 представлен график pH-зависимости реакции ферментативного окисления октоцианомолибдата (4+) калия. Видно, что реакция протекает при кислых значениях реакционного раствора (pH 2,5 – 3,5), поэтому $K_4Mo(CN)_8$ может быть использован в качестве редокс-медиатора лакказы для синтеза электропроводящего ПАНИ.

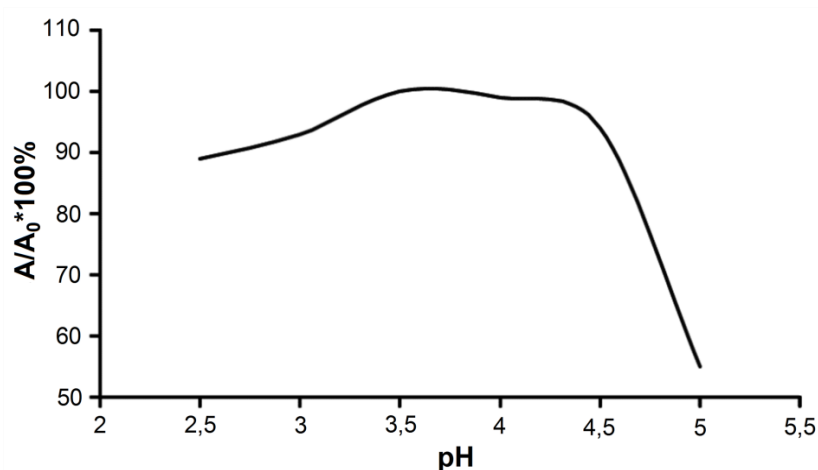


Рис. 32. pH-зависимость относительной скорости окисления $K_4Mo(CN)_8$ в присутствии лакказы *T. hirsuta*. За 100% принята максимальная начальная скорость окисления субстрата при оптимальном значении pH среды.

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ; $[K_4Mo(CN)_8] = 0,1$ мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22$ °С.

При выполнении настоящей работы было проведено сравнение физико-химических свойств ПАНИ, полученного с использованием лакказы, и ЛМС. Лакказа-катализируемый и лакказа-медиаторный синтез ПАНИ проводили, используя матричный подход, что дало возможность изучать кинетику окислительной полимеризации анилина. В качестве матриц использовали водные растворы ПАМПС и мицелл ДБСNa.

Использование ЛМС на основе $K_4Mo(CN)_8$ позволило увеличить скорость полимеризации анилина на матрице ПАМПС в 4 – 5 раз, по сравнению с аналогичной реакцией в отсутствие редокс-медиатора (Рис. 33).

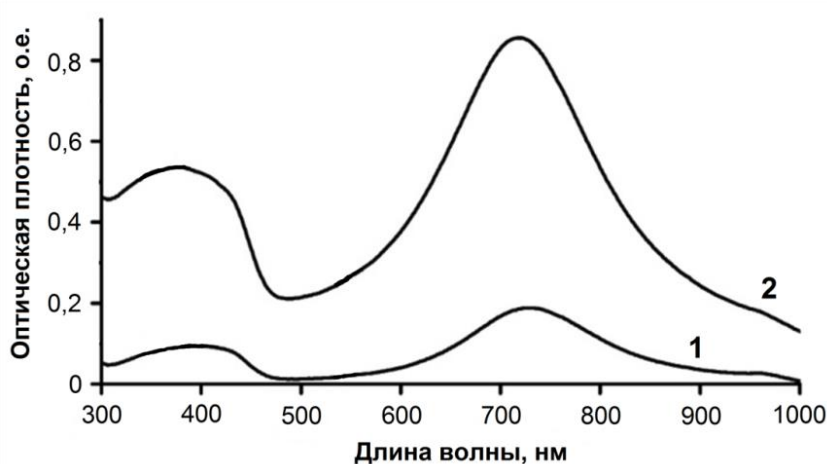


Рис. 33. УФ-видимые спектры комплексов ПАНИ/ПАМПС, записанные после 3 ч протекания лакказа-катализируемой (1) и лакказа-медиаторной (2) полимеризации анилина. Образцы разбавляли 25 мМ раствором ПАМПС в ЦФБ в 20 раз.

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (рН 3,5); [АНИ] = [ПАМПС] = 25 мМ; $[K_4Mo(CN)_8] = 0,1$ мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22$ °С.

Изменение во времени электронных спектров интерполимерных комплексов ПАНИ/ПАМПС при проведении лакказа-медиаторного синтеза показано на Рис. 34. С увеличением времени реакции максимум поглощения полианилина сдвигался в длинноволновую область спектра, что указывало на образование электропроводящей формы полимера.

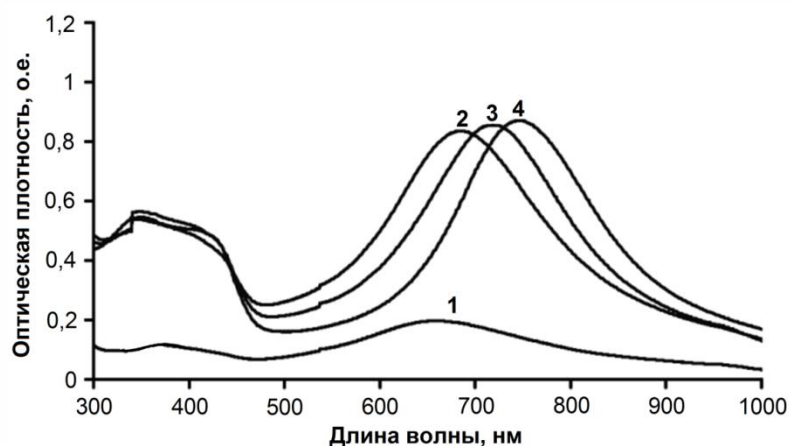


Рис. 34. Изменение во времени электронных спектров комплексов ПАНИ/ПАМПС в процессе лакказы-медиаторного синтеза:

1 – 5 мин (разбавление 1:10); 2 – 1 ч (разбавление 1:10);

3 – 3 ч (разбавление 1:20); 4 – 24 ч (разбавление 1:70).

Образцы разбавляли 25 мМ раствором ПАМПС в ЦФБ.

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (рН 3,5); [АНИ] = [ПАМПС] = 25 мМ;

[$\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$] = 0,1 мМ; удельная активность лакказы

в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22^\circ\text{C}$.

Исследование комплексов ПАНИ/ПАМПС методом ПЭМ (Рис. 35) показало морфологическое сходство синтезированных образцов. Частицы ПАНИ, полученные лакказы-катализируемым методом, и с использованием ЛМС, имели гранулярную форму и образовывали агломераты. Однако размер отдельных частиц, синтезированных с использованием ЛМС, существенно меньше.

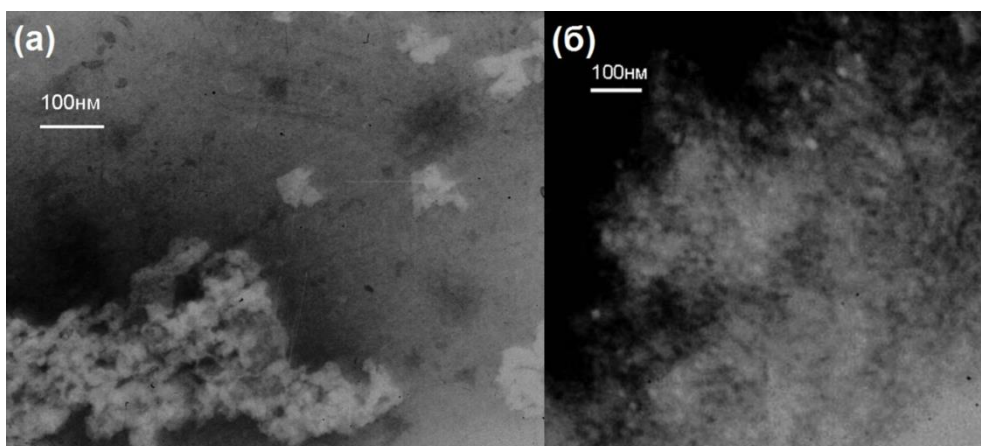


Рис. 35. ПЭМ изображения комплексов ПАНИ/ПАМПС, полученных лакказы-катализируемым (а) и лакказы-медиаторными методами (б).

Выход ПАНИ в составе комплексов ПАНИ/ПАМПС, полученных с использованием ЛМС и лакказы-катализируемым методом, был 78 % и 61 %, а электропроводность комплексов, измеренных двухточечным методом, составляла 4,8 – 5,9 мСм/см и 0,95 – 1,5 мСм/см, соответственно.

При использовании в качестве матрицы ДБСNa скорость лакказы-медиаторной реакции полимеризации анилина также увеличивалась в 5 – 6 раз по сравнению со скоростью лакказы-катализируемой реакции (Рис. 36).

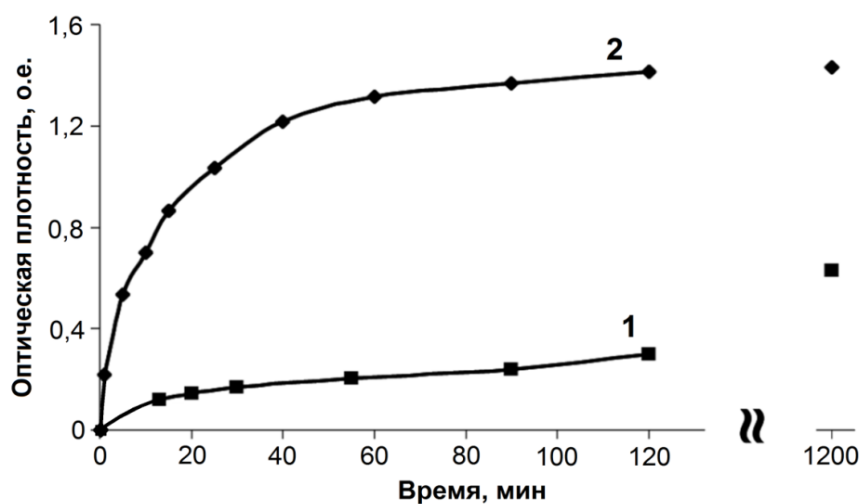


Рис. 36. Зависимость от времени оптической плотности при 750 нм реакционных растворов лакказы-катализируемой (1) и лакказы-медиаторной (2) реакций полимеризации анилина в мицеллярных растворах ДБСNa.

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (рН 3,8); [АНИ] = [ДБСNa] = 10 мМ; [K₄Mo(CN)₈] = 0,1 мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; t = 22 °С.

При проведении окислительной полимеризации анилина на матрице ДБСNa с использованием ЛМС, так же, как и при лакказы-катализируемой реакции, изменение потенциала реакционной среды при разомкнутой цепи было незначительным (по сравнению с химическим синтезом) и образование эмеральдиновой соли ПАНИ происходило сразу после инициирования реакции ферментом (Рис. 37).

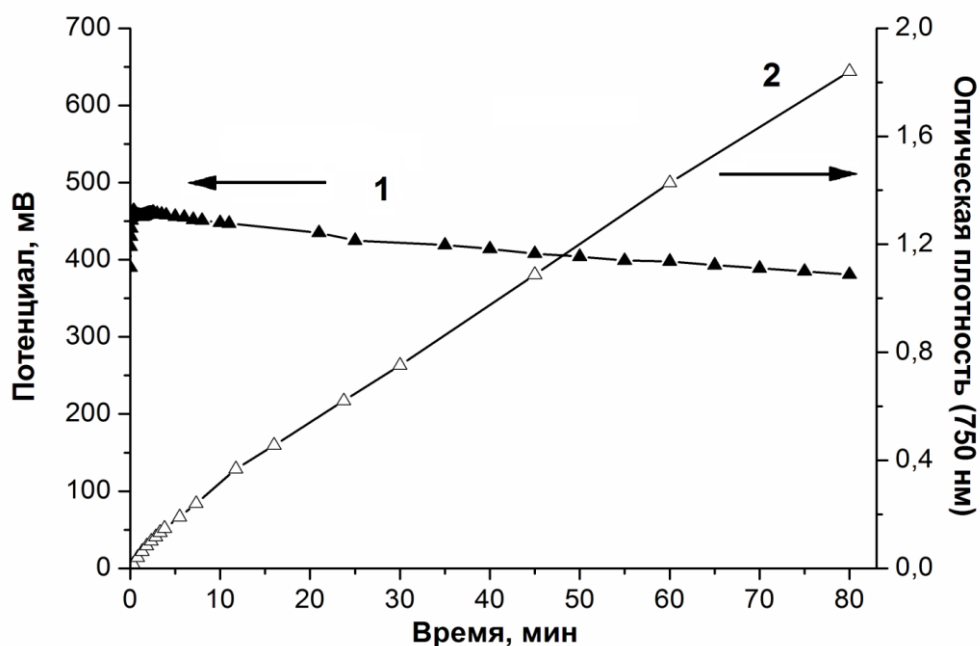


Рис. 37. Зависимость потенциала золотого электрода от времени при разомкнутой цепи (1) и оптического поглощения ($\lambda = 750$ нм) (2) реакционной среды при матричной лакказы-медиаторной полимеризации анилина.

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (рН 3,5); [АНИ] = [ДБСNa] = 10 мМ; [K₄Mo(CN)₈] = 0,1 мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22$ °С.

FTIR-спектры дедопированного ПАНИ, синтезированных на матрице ДБСNa с использованием ЛМС и лакказы-катализируемым методом, представлены на Рис. 38. На обоих FTIR-спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей в хиноиддимином (1563 см⁻¹) и фенилендиаминном (1501 и 1494 см⁻¹) фрагментах звена ПАНИ. Для 1,2,3-замещённого ароматического кольца характерно поглощение между 750 см⁻¹ и 700 см⁻¹, в то время как 1,4-замещённое ароматическое кольцо поглощает между 880 см⁻¹ и 800 см⁻¹ [353].

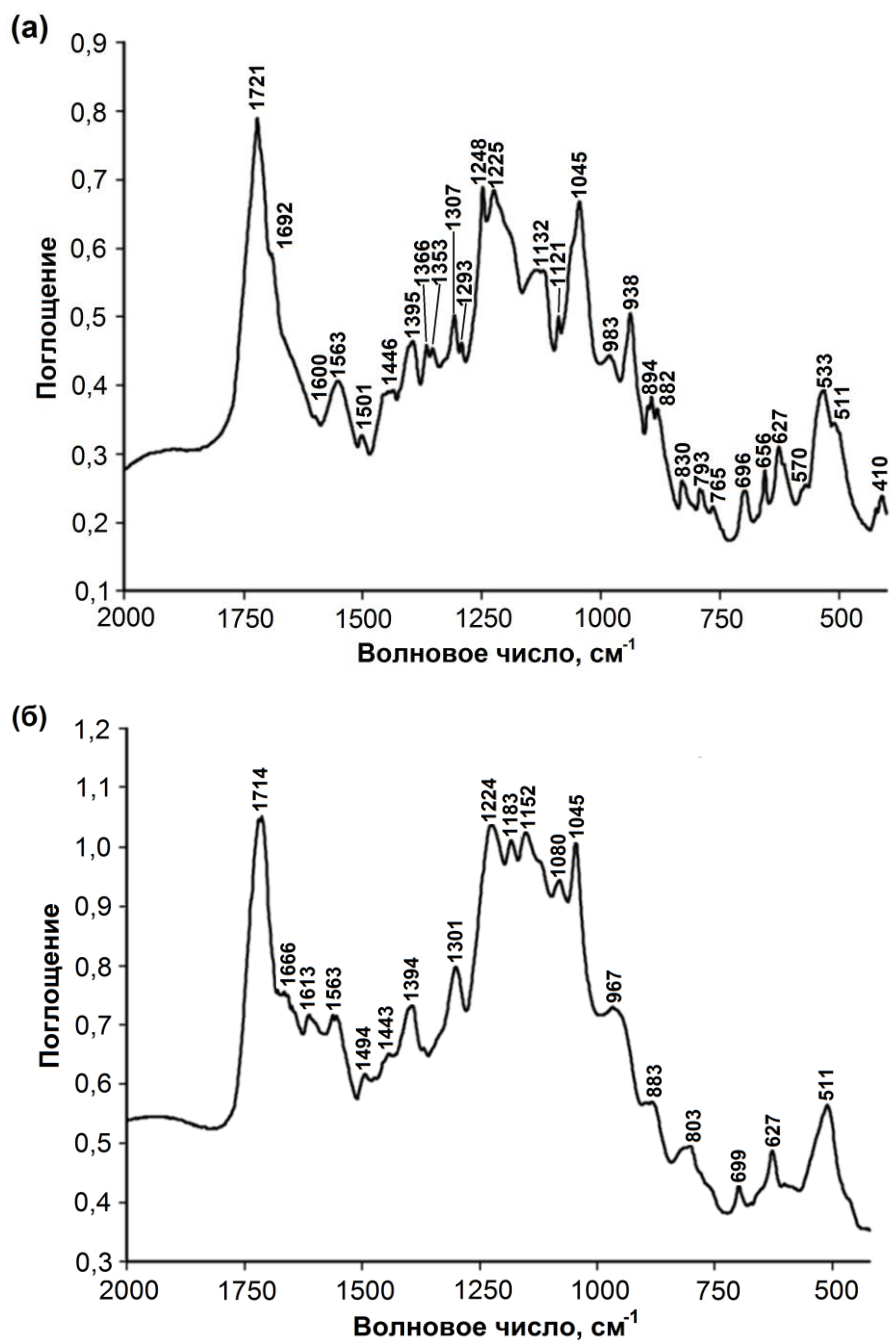


Рис. 38. FTIR-спектры дедопированного комплекса ПАНИ, полученного лакказы-катализируемым (а) и лакказы-медиаторным (б) методами.

При использовании в качестве матрицы мицелл ДБСNa, выход ПАНИ составил 35 % – при лакказы-катализируемом синтезе и 70 % – при использовании ЛМС.

Для исследования продуктов полимеризации анилина, полученных с использованием лакказы и ЛМС, методом масс-спектрометрии в качестве матрицы использовали ДБСNa, так как образующийся комплекс

ПАНИ/ДБСNa можно разрушить (в отличие прочного интерполимерного ПАНИ/ПАМПС комплекса), и достаточно легко отделить поверхностно-активное вещество от основной цепи полимера.

ПАНИ с высокой молекулярной массой практически нерастворим и не может быть проанализирован методом MALDI-TOF. Однако большую информацию можно получить, анализируя образовавшиеся в результате ферментативного синтеза низкомолекулярные продукты полимеризации анилина, растворимые в органических растворителях. В качестве такого растворителя в работе был использован тетрагидрофуран (ТГФ).

Перед масс-спектральным анализом синтезированные комплексы ПАНИ/ДБСNa дедопировали водным раствором аммиака для удаления ДБСNa, многократно промывали деионизированной водой и высушивали. Полученные образцы ПАНИ обрабатывали ТГФ. Растворимые в ТГФ олигомеры анилина были проанализированы методом MALDI-TOF.

Поскольку молекулы олигомеров анилина поглощают достаточно энергии, нет необходимости использовать дополнительную матрицу для их десорбции и ионизации. Масс-спектры двух экстрагированных тетрагидрофураном образцов олигомеров анилина, представлены на Рис. 39. На спектрах олигомеров анилина, полученных с использованием ЛМС (Рис. 39, б), присутствуют интенсивные пики с m/z 378, 453, 530, 685, 723, 799, 917, 1085, 1179, которые можно отнести к 3-12-мерным фрагментам ПАНИ. Максимальная масса олигомеров анилина, полученных при лакказа-катализируемом синтезе, соответствует 8-меру, однако присутствуют пики, соответствующие 3- и 5-мерам (Рис. 39, а).

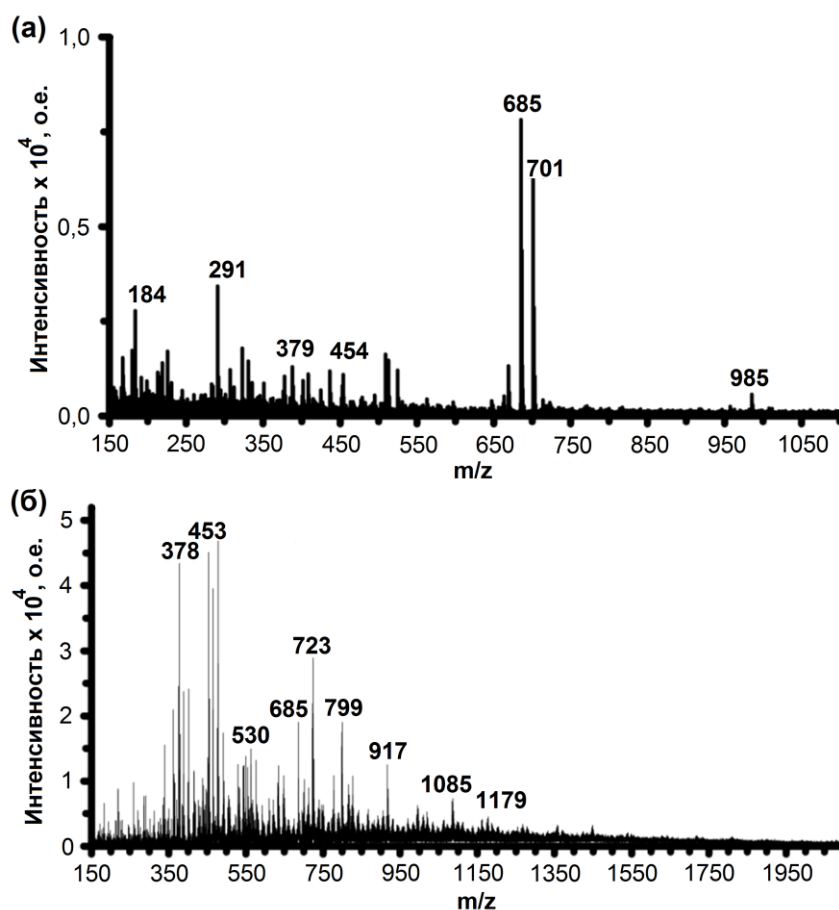


Рис. 39. MALDI-TOF спектры олигомеров анилина, экстрагированных тетрагидрофураном из дедопированных образцов ПАНИ, синтезированных лакказы-катализируемым (а) и лакказы-медиаторным (б) методами.

На масс-спектрах обоих исследованных образцов олигомеров анилина пики группируются в мультиплеты, что подразумевает наличие в экстрактах структурных сегментов олигомеров не только $-C_6H_4-NH-$ или $-C_6H_4=N-$, но и терминальных групп с другими степенями окисления, таких как $-NO_2$ и $-NO$. Важно отметить, что после промывания образцов ПАНИ тетрагидрофураном (т.е. после удаления растворимых олигомеров анилина), выход полимера составляет 16 % в случае лакказы-катализируемой реакции и 58 % – при использовании ЛМС. Это косвенно свидетельствует о том, что степень полимеризации ПАНИ, полученного в присутствии редокс-медиатора, существенно выше, чем полимера, синтезированного лакказы-катализируемым методом.

Сравнение реакций окислительной полимеризации анилина с участием лакказы и с использованием лакказы-медиаторной системы показало, что

присутствие редокс-медиатора ускоряет полимеризацию мономера. Кроме того, электропроводящий ПАНИ, синтезированный лакказа-медиаторным методом, имеет большую электропроводность и выход по сравнению с полимером, полученным лакказа-катализируемым методом. ПАНИ, синтезированный обоими методами, имел гранулярную структуру, но различался размерами частиц. Методом MALDI-TOF были идентифицированы низкомолекулярные продукты, экстрагированные тетрагидрофураном из образцов ПАНИ, синтезированных с использованием лакказы и лакказа-медиаторной системы. Исследования MALDI-TOF показали, что в результате лакказа-медиаторного синтеза образуется ПАНИ с более высокой молекулярной массой по сравнению с лакказа-катализируемой реакцией.

3.3.2 Лакказа-медиаторный синтез олигоЭДОТ

Среди производных тиофена наибольшее внимание уделяется 3,4-этилендиокситиофену (ЭДОТ). Важно отметить, что, в отличие от ферментативной полимеризации анилина, из-за высокого потенциала окисления ЭДОТ не происходит его окислительной полимеризации в присутствии только одной пероксидазы или лакказы.

Проведённые исследования показали, что октоцианомолибдат (5+) калия, который образуется в ходе ферментативного окисления $K_4Mo(CN)_8$, может окислять ЭДОТ с последующим образованием его олигомеров (олигоЭДОТ) (Рис. 40). В качестве матрицы для полимеризации ЭДОТ использовали ПАМПС.

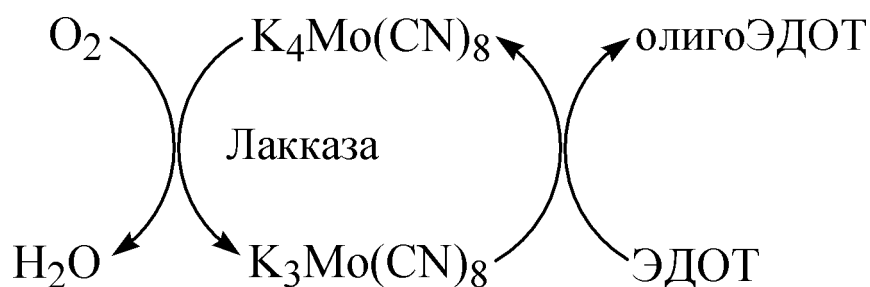


Рис. 40. Схема лакказа-медиаторного синтеза олигоЭДОТ.

Реакцию полимеризации ЭДОТ инициировали добавлением лакказы *T. hirsuta* в раствор, содержащий ЭДОТ, ПАМПС и $K_4Mo(CN)_8$. В процессе реакции раствор приобретал голубую окраску, что свидетельствовало об образовании олигоЭДОТ [366, 367].

На Рис. 41 приведены УФ-видимые спектры допированных (кривая 1) и дедопированных (кривая 2) олигомеров ЭДОТ, синтезированных с использованием ЛМС. На спектре олигоЭДОТ в допированной форме присутствует максимум поглощения в области 700 нм и длинноволновый «хвост», что свидетельствует о присутствии конъюгированных связей. Обработка комплекса олигоЭДОТ/ПАМПС гидразином приводила к появлению полосы поглощения в области 450 – 530 нм, что связано с переходом олигомеров ЭДОТ в дедопированную форму.

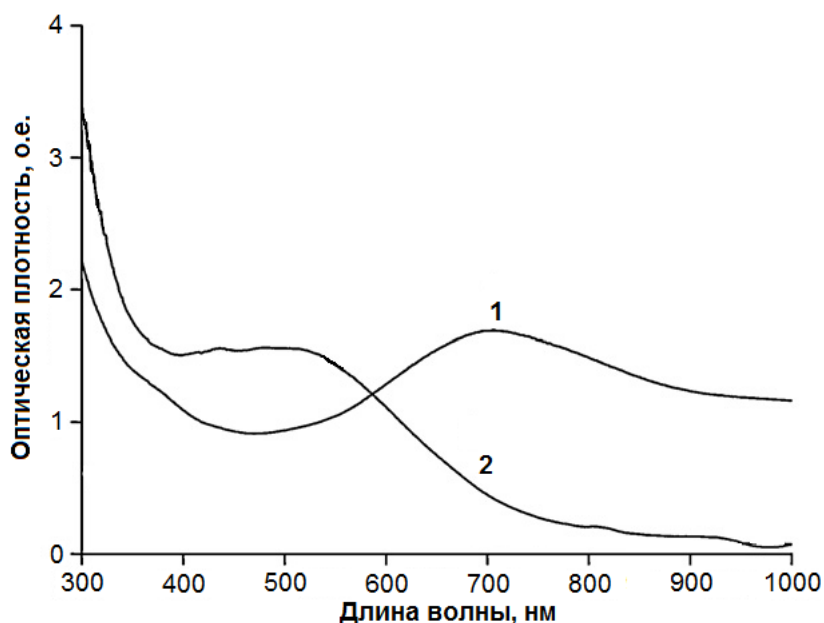


Рис. 41. УФ-видимые спектры комплексов олигоЭДОТ/ПАМПС, полученных лакказа-медиаторным методом: 1 – допированная форма; 2 – дедопированная гидразином форма.

Условия реакции: 0,1 М ЦФБ (рН 3,5); [ЭДОТ] = [ПАМПС] = 10 мМ; $[K_4Mo(CN)_8] = 0,1$ мМ; удельная активность лакказы в реакционной среде 0,4 МЕ/мл; $t = 22$ °С.

Методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Рис. 42) было установлено, что при лакказа-медиаторном окислении ЭДОТ

образуются продукты, спектр которых близок к спектральным характеристикам олигомеров ЭДОТ, полученных химическим методом с использованием в качестве окислителя хлорного железа [368, 369]. Пики при 1437 см^{-1} и 1582 см^{-1} соответствуют асимметричным валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи [182, 282, 370], при 939 см^{-1} и 828 см^{-1} – колебаниям $\text{C}-\text{S}$ связи [371], при 1043 см^{-1} – колебаниям $\text{C}-\text{O}$ связи в группе $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ [371], при 1311 и 1346 см^{-1} – колебаниям $\text{C}-\text{C}$ связи в кольце тиафена [369, 371]. Пики характерные для ПАМПС наблюдались при 1043 см^{-1} , 1112 см^{-1} , 1700 см^{-1} , 1724 см^{-1} , 1743 см^{-1} [256, 372, 373].

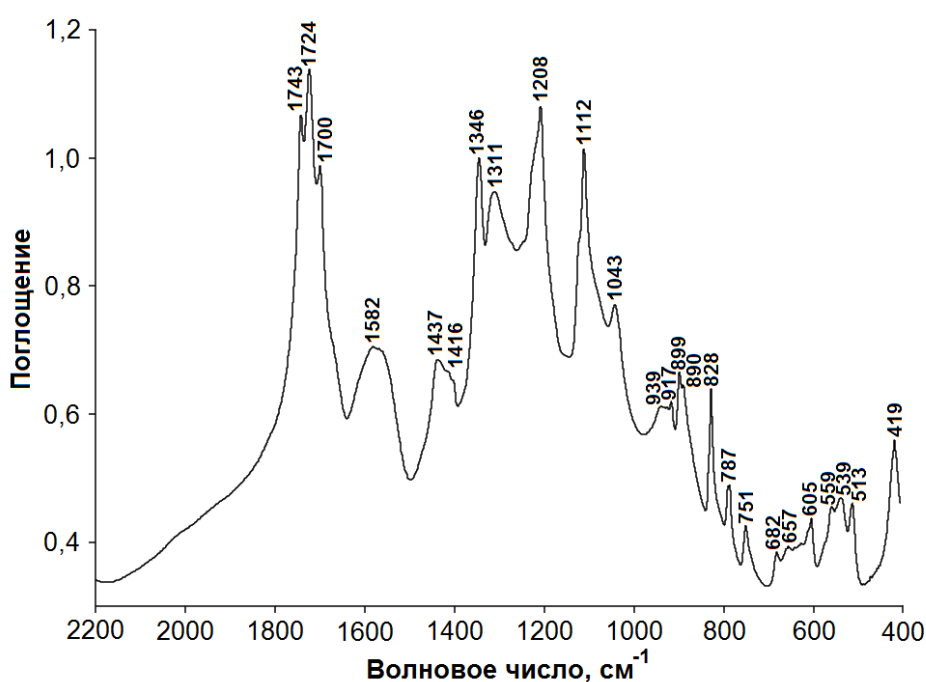


Рис. 42. FTIR-спектр комплекса олигоЭДОТ/ПАМПС.

ПЭМ изображение олигомерных частиц ЭДОТ представлено на Рис. 43. Видно, что отдельные частицы образуют плотные агрегаты. Электропроводность полученных комплексов олигоЭДОТ/ПАМПС была невысокой и составила $2,2 \times 10^{-5} - 3,8 \times 10^{-5}$ См/см.

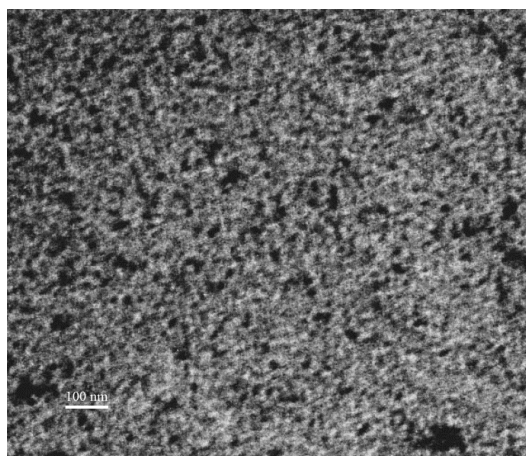


Рис. 43. ПЭМ изображение образца олигоЭДОТ/ПАМПС.

3.3.3. Лакказа-медиаторный синтез ПП

Предложенный в работе лакказа-медиаторный подход был использован для получения ещё одного электропроводящего полимера – полипиррола (ПП). Синтез ПП проводили на матрице ПАМПС с использованием редокс-медиатора – АБТС.

Использование АБТС в качестве редокс-медиатора лакказы для ферментативного синтеза ПП, с одной стороны, ускоряет окисление пиррола, а с другой стороны, АБТС может функционировать в качестве анионного допирующего агента в катионной (электропроводящей) форме ПП, поскольку в его структуре присутствуют две сульфогруппы.

В ходе реакции происходит ферментативное окисление АБТС с образованием катион-радикала АБТС^{•+}. Окисление пиррола катион-радикалом приводит к образованию ПП с одновременной регенерацией АБТС, который может участвовать в последующих биокаталитических циклах (Рис. 44).

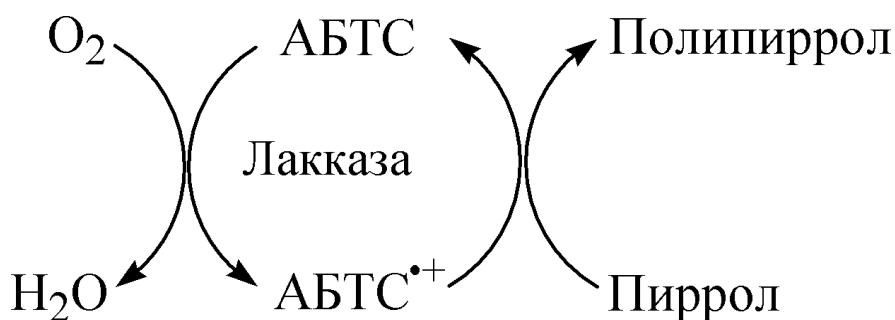


Рис. 44. Схема лакказа-медиаторного синтеза ПП.

Образование полипиррола при лакказа-медиаторном синтезе было подтверждено методом FTIR-спектроскопии (Рис. 45). Пики при 1188 и 1317 см^{-1} относятся к колебаниям C–C и C–N связей в комплексах ПП/ПАМС [374 – 376]. Колебаниям C–H и N–H связей комплекса ПП/ПАМПС соответствует пик 1047 см^{-1} [374, 377, 377]. Полосы поглощения при 1549 и 1644 см^{-1} характерны для C=C связей пиррольного кольца [374 – 377]. Биполярону, допированного полисульфокислотой полипиррола, соответствует пик при 931 см^{-1} [374].

Для ПАМПС характерны пики при 1047 и 1088 см^{-1} , относящиеся к колебаниям C=O связей, и при 1644 и 1709 см^{-1} , соответствующие связям в $-\text{SO}_3\text{H}$ группах этого соединения [256, 372, 377, 378].

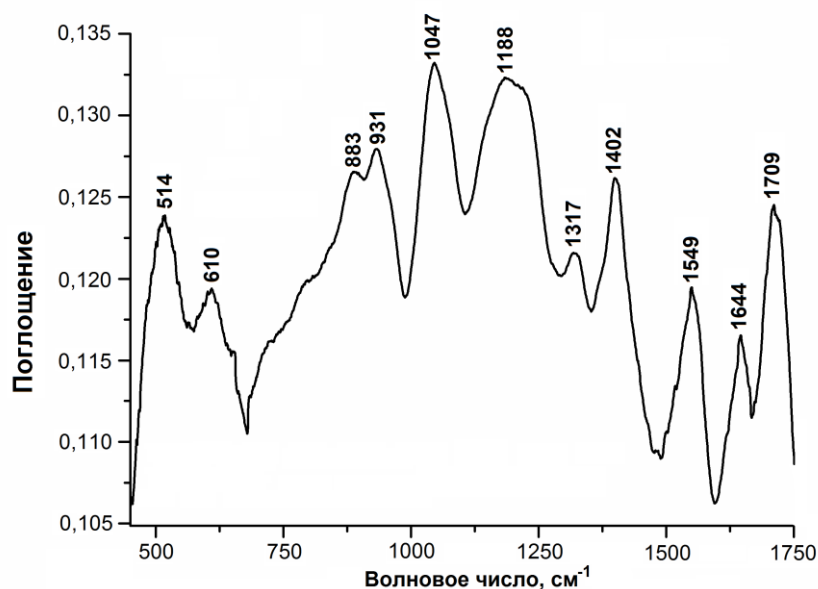


Рис. 45. FTIR-спектр комплекса ПП/ПАМПС.

Электропроводность комплексов ПП/ПАМПС, синтезированных с использованием лакказа-медиаторной системы, измеренная четырёхточечным методом, составила 1,4 – 5,3 мСм/см.

Таким образом, была показана принципиальная возможность использования лакказа-медиаторных систем для окислительной полимеризации ЭДОТ и пиррола, которую невозможно осуществить лакказа-катализируемой реакцией в отсутствие редокс-медиатора.

3.4. Создание макета гибкого тонкого суперконденсатора на основе композита ПАНИ/МУНТ

3.4.1. Ферментативный синтез композита ПАНИ/МУНТ с использованием ЛМС

В качестве углеродного материала для синтеза композита использовали коммерчески доступные многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-М». Поскольку МУНТ являются гидрофобным материалом, крайне затруднительно получение однородной стабильной дисперсии этого углеродного наноматериала в полярных растворителях. Это одна из причин, почему *in situ* осаждение полианилина на поверхности углеродных нанотрубок не приводит к образованию однородного электропроводящего полимерного слоя с хорошей адгезией и электропроводностью.

Для гидрофилизации поверхности коммерческие МУНТ предварительно обрабатывали горячей азотной кислотой. В результате такой обработки в составе МУНТ значительно уменьшалось содержание аморфного углерода (сажи) и металлов (Таблица 1), а на поверхности образовывались карбоксильные группы, в результате чего углеродный материал становился гидрофильным. Кроме того, образующиеся на поверхности МУНТ карбоксильные группы могут выполнять функцию слабого допанта.

Таблица 1. Элементный состав МУНТ и модифицированных МУНТ.

Элемент	Весовые %	Атомные %	Весовые %	Атомные %
	МУНТ		модифицированные МУНТ	
C	87,96	91,52	69,2	72,82
O	10,08	7,88	29,59	26,74
Mg	0,51	0,26	0,32	0,19
Al	0,20	0,09	0,12	0,06
Co	1,04	0,22	0,77	0,19
Mo	0,21	0,03	-	-

Композит ПАНИ/МУНТ получали путём *in situ* ферментативной полимеризации анилина на поверхности МУНТ. Лакказу *T. hirsuta*

использовали в качестве катализатора окислительной полимеризации, *n*-толуолсульфоновую кислоту в качестве кислотного допанта, а октоцианомолибдат (4+) калия – в качестве редокс-медиатора. Как было показано выше, использование редокс-медиатора позволяет не только увеличить скорость ферментативной полимеризации анилина, но и получить композит с более высокой электропроводностью.

Для проведения лакказы-медиаторного синтеза композита известное количество МУНТ диспергировали в растворе, содержащем эквимольные концентрации мономера анилина и ТСК, и 0,05 мМ $K_4Mo(CN)_8$. Реакцию инициировали добавлением лакказы. Полимеризацию проводили при постоянном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре.

Ферментативный синтез композитов ПАНИ/МУНТ проводили при исходных весовых соотношениях анилин/МУНТ 6:1, 4:1, 0,5:1. Полученные композиты отделяли центрифугированием, промывали этанолом и высушивали до постоянной массы. Все композиты образовывали стабильные дисперсии в этаноле. Массовая доля ПАНИ в композитах с исходными весовыми соотношениями анилин/МУНТ 6:1, 4:1, 0,5:1 составляло 49, 41 и 23 %, соответственно.

3.4.2. Физико-химические характеристики композитов ПАНИ/МУНТ

Полученные композиты были охарактеризованы по следующим основным параметрам: структура повторяющегося звена ПАНИ, морфология, электропроводность, удельная электрохимическая ёмкость и электрохимическая стабильность. На Рис. 46 представлены FTIR-спектры МУНТ (1), ферментативно синтезированных композитов ПАНИ/МУНТ с различной массовой долей ПАНИ (2 – 4), а также ферментативно синтезированного ПАНИ (5).

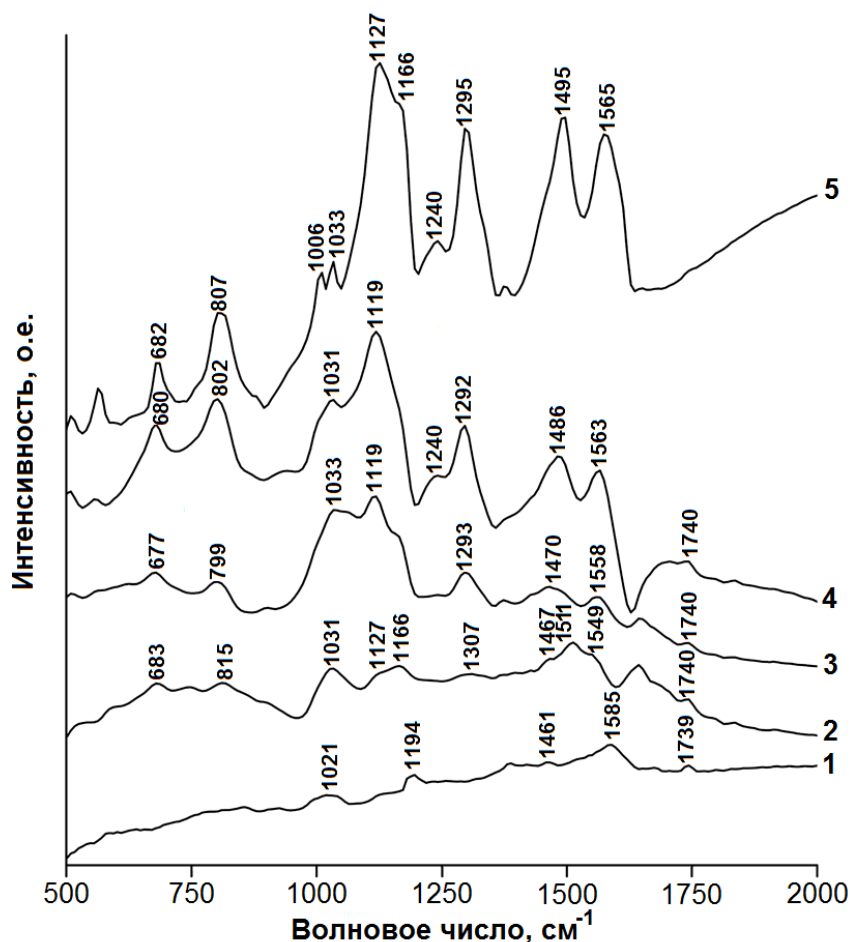


Рис. 46. FTIR-спектры МУНТ (1), композитов ПАНИ/МУНТ с различной массовой долей ПАНИ: 23 % (2), 41 % (3), 49 % (4) и чистого ПАНИ (5).

Необходимо отметить, что, по сравнению со спектрами исходных МУНТ, на спектрах модифицированных МУНТ (Рис. 46, кривая 1) появились полосы поглощения при 1739, 1194 и 1021 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбоксильных групп [380].

На спектрах чистого ПАНИ и композитов на его основе (Рис. 46, кривая 2 – 5) присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей в хиноиддидиминных фрагментах ПАНИ (1549 – 1565 см^{-1}) и соответствующие колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связей ароматического кольца фенилендиаминных единиц (1467 – 1495 см^{-1}) [381]. Пик вблизи 1300 см^{-1} относится к $\text{C}-\text{N}$ валентным колебаниям вторичных ароматических аминов, а 1,4-замещённым ароматическим кольцам соответствуют колебания между 880 см^{-1} и 800 см^{-1} [353].

Следует отметить, что относительная интенсивность пиков, соответствующих валентным колебаниям в хиноиддиминовых и фенилендиаминных фрагментах, возрастала с увеличением массовой доли ПАНИ в составе композита (Рис. 46, кривые 2 – 4).

Для исследования морфологии ферментативно синтезированных композитов ПАНИ/МУНТ были использованы сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии (СЭМ, ПЭМ). На Рис. 47 представлены СЭМ изображения МУНТ (а) и композитов ПАНИ/МУНТ (б, в, г) с различной массовой долей полианилина. Необходимо отметить, что толщина слоя ПАНИ на поверхности МУНТ возрастала с увеличением массовой доли полимера в композите.

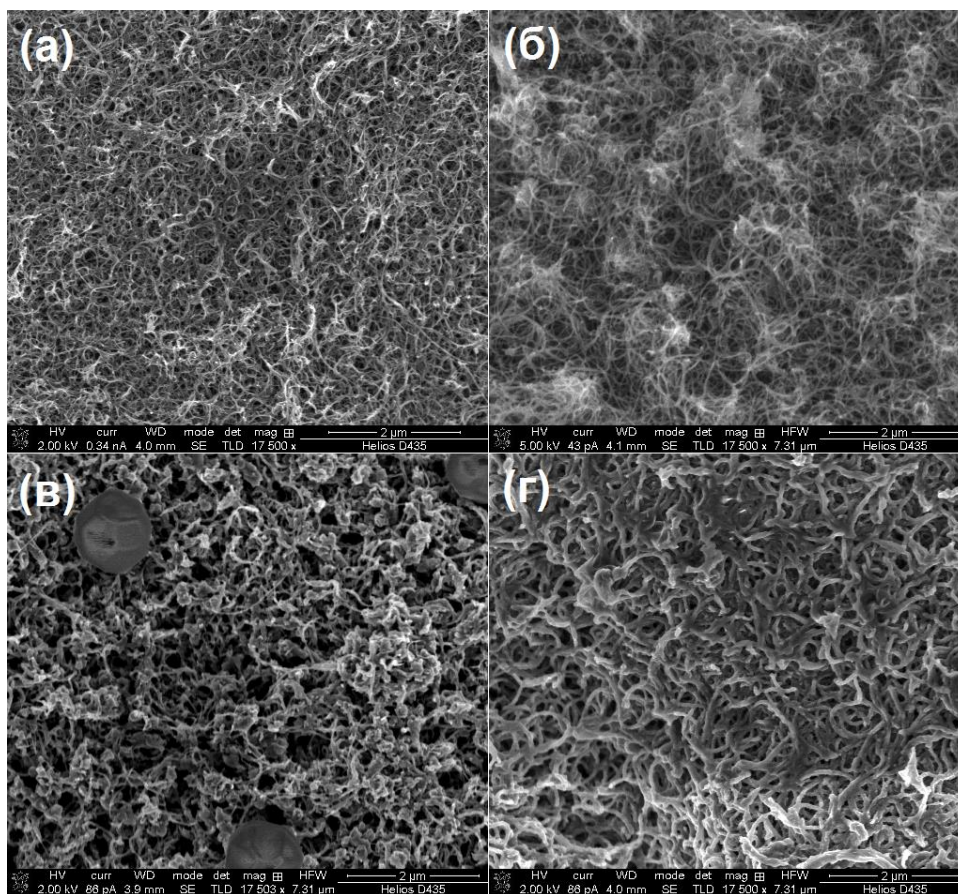


Рис. 47. СЭМ изображения МУНТ (а) и композитов ПАНИ/МУНТ с различной массовой долей ПАНИ: 23 % (б), 41 % (в), 49 % (г).

На Рис. 48 представлены СЭМ и ПЭМ изображения МУНТ и композита ПАНИ₄₉/МУНТ (массовая доля ПАНИ 49 %). Как видно из

рисунка, МУНТ обладали ровной поверхностью, и их диаметр составлял 10 – 15 нм. Композит ПАНИ₄₉/МУНТ обладал фибриллярной структурой, а его диаметр увеличился до 50 – 70 нм по сравнению с МУНТ (Рис. 48 б, г). В композите ПАНИ₄₉/МУНТ полимер образовывал однородный, тонкий и рельефный слой на поверхности МУНТ.

Таким образом, МУНТ могут использоваться в качестве твёрдой матрицы для ферментативного получения композитов ПАНИ/МУНТ со структурой ядро/оболочка. Такая структура композитных материалов обеспечивает большую удельную площадь поверхности на границе раздела электрод/электролит, быстрые процессы допирования/дедопирования ПАНИ в циклах заряд/разряд и высокие скорости переноса заряда в системе МУНТ – оболочка ПАНИ.

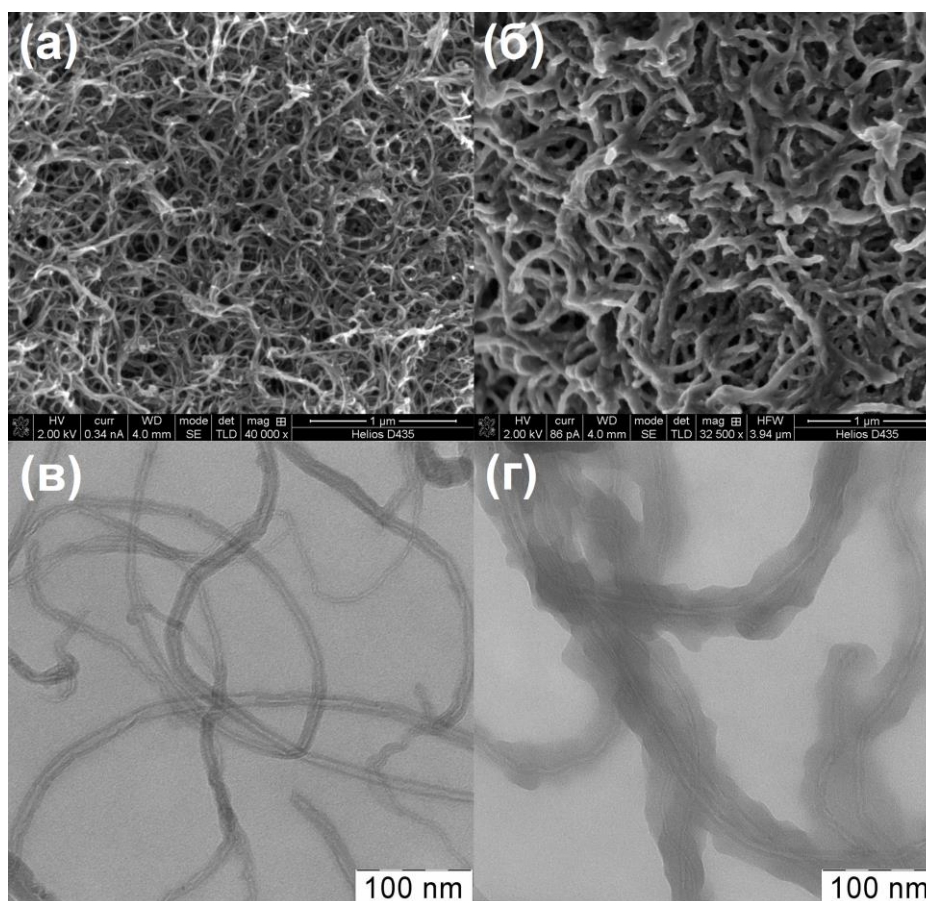


Рис. 48. СЭМ изображения МУНТ (а) и композита ПАНИ/МУНТ с массовой долей ПАНИ 49 % (б); ПЭМ изображения МУНТ (в) и композита ПАНИ/МУНТ с массовой долей ПАНИ 49 % (г).

Электропроводность синтезированных композитов ПАНИ/МУНТ с массовой долей ПАНИ 23, 41 и 49 %, измеренная при комнатной температуре 4-х точечным методом, составляла 13,1, 10,9 и 10,1 См/см, соответственно. Эти значения были значительно выше, чем электропроводность чистого ПАНИ (0,7 См/см).

Электрохимические свойства композитов были исследованы с использованием циклической вольтамперометрии по трёхэлектродной схеме и гальваностатическим методом в циклах заряд/разряд. Циклические вольтамперограммы, характеризующие ёмкость МУНТ и синтезированных композитов, записывали при разных скоростях изменения потенциала (5, 10, 20, 50 и 100 мВ/с) в интервале потенциалов от - 0,1 В до + 0,6 В (отн. Ag/AgCl).

Удельную ёмкость композита ($C_{y\delta}$) для циклических вольтамперограмм прямоугольного вида рассчитывали по формуле:

$$C_{y\delta} = \frac{I}{\nu \cdot m} \quad (1.1),$$

где I – средний ток; ν – скорость изменения потенциала; m – масса нанесённого на токоотвод композита.

В случае циклических вольтамперограмм не прямоугольного вида, кривые интегрировали:

$$C_{y\delta} = \frac{\int IdE}{\nu \cdot E \cdot m} \quad (1.2),$$

где I – ток; ν – скорость изменения потенциала; E – потенциал; m – масса нанесённого на токоотвод композита.

Следует отметить, что удельную ёмкость рассчитывали на активный композит, без учета ёмкости токоотвода. Её определяли в независимых экспериментах и вычитали из общей ёмкости электрода. Ёмкость токоотвода не превышала 0,3 % от ёмкости композитного электрода.

При гальваностатических измерениях в режиме заряд/разряд через электрод пропускали постоянный ток 7,0 А на 1 г композита. Ёмкость при гальваностатическом методе измерений рассчитывали из кривых разряда композитного электрода по следующей формуле:

$$C_{уд} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (1.3),$$

где I – ток; Δt – временной интервал изменения напряжения ΔV ; m – масса нанесённого на токоотвод композита.

Удельная ёмкость композитов ПАНИ/МУНТ с массовой долей ПАНИ 23, 41 и 49 % при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с составляла 263, 385 и 440 Ф/г, соответственно (Рис. 49). Таким образом, с увеличением массовой доли ПАНИ в составе композита увеличивалась удельная ёмкость самого композита. Удельная ёмкость МУНТ и чистого ПАНИ составляла 45 и 450 Ф/г.

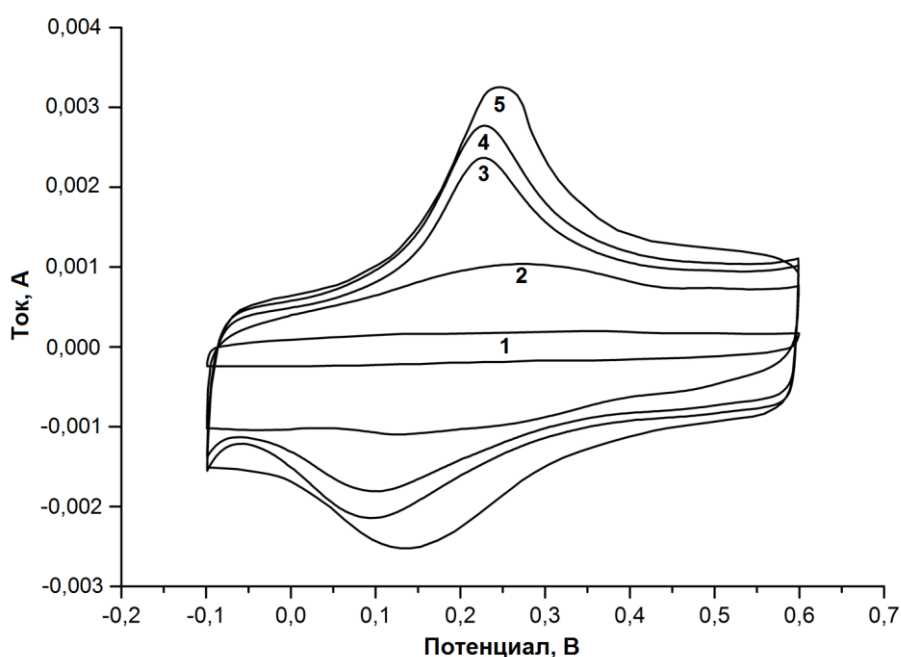


Рис. 49. Циклические вольтамперограммы МУНТ (1), композитов ПАНИ/МУНТ с массовой долей ПАНИ 23 % (2), 41 % (3), 49 % (4) и чистого ПАНИ (5).

Условия: 1 М раствор H_2SO_4 ; скорость изменения потенциала 5 мВ/с.

Следует отметить, что удельная ёмкость композитов ПАНИ/МУНТ, полученных химическим способом с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве окислителя, измеренная при тех же условиях, составляла 276 и 314 Ф/г для композитов с массовой долей ПАНИ 46 и 73 %, соответственно.

Таким образом, композит ПАНИ₄₉/МУНТ имел высокую удельную ёмкость, хорошую электропроводность и образовывал устойчивую спиртовую дисперсию. Кроме того, в этом композите, электропроводящий полимер покрывал поверхность углеродного наноматериала равномерным тонким слоем, что обеспечивало оптимальное участие в фарадеевском процессе всего нанесённого на МУНТ полимера и быструю кинетику допирования/дедопирования ПАНИ. В связи с этим композит ПАНИ₄₉/МУНТ был выбран для дальнейших исследований.

Так как композит с массовой долей ПАНИ 49 % (ПАНИ₄₉/МУНТ) имел наилучшие характеристики, именно он был выбран для дальнейших исследований.

Удельная ёмкость композита ПАНИ₄₉/МУНТ, рассчитанная из времени разряда в ходе гальваностатических измерений, составила 329 Ф/г при плотности тока 7 А/г (Рис. 50) и 431 Ф/г при плотности тока 1,4 А/г.

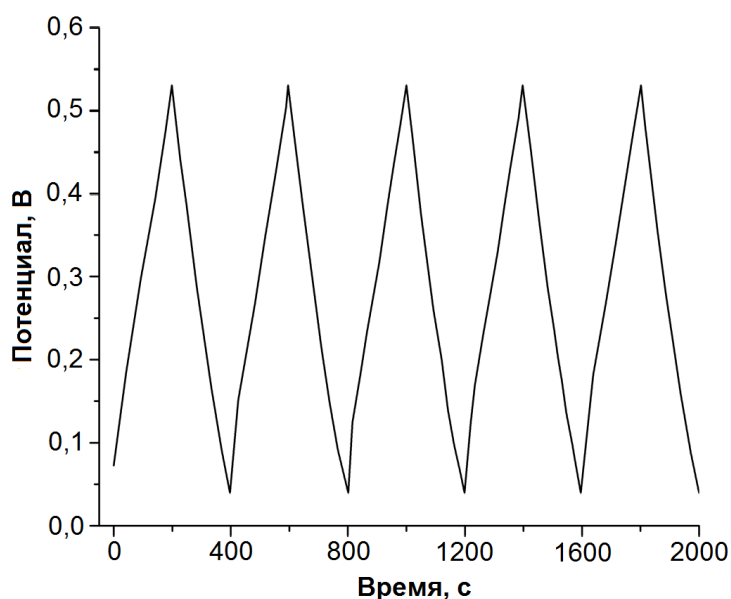


Рис. 50. Гальваностатические кривые заряд/разряд нанокompозита ПАНИ₄₉/МУНТ.

Условия: 1 М раствор H_2SO_4 ; плотность тока 7 А/г.

Циклические вольтамперограммы на электроде из композита ПАНИ₄₉/МУНТ записывали при различных скоростях сканирования потенциала от 5 до 100 мВ/с. Изменение удельной ёмкости композита в зависимости от скорости изменения потенциала приведено на Рис. 51. С увеличением скорости изменения потенциала от 5 до 100 мВ/с, значение удельной ёмкости композита постепенно снижалась с 440 до 299 Ф/г.

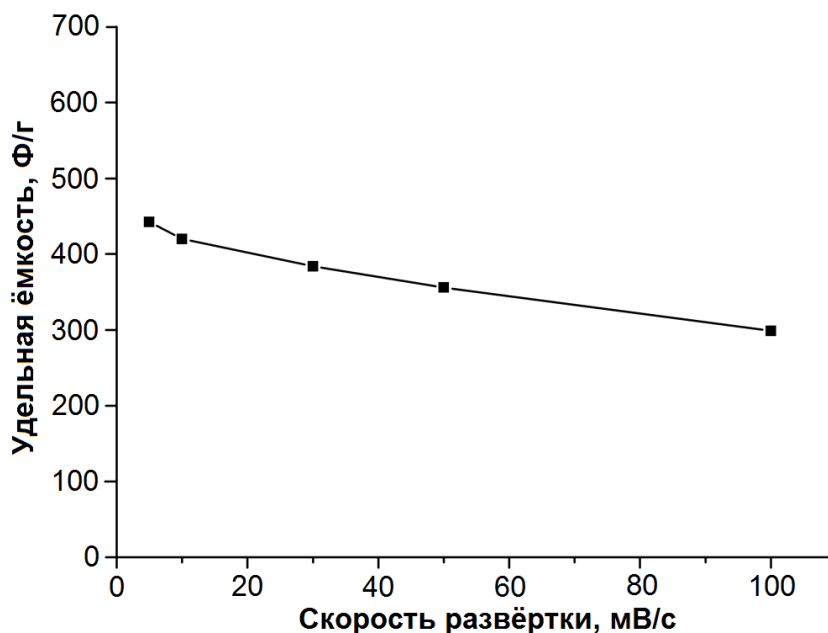


Рис. 51. Зависимость удельной ёмкости композита ПАНИ₄₉/МУНТ от скорости изменения потенциала электрода.

Условия: 1 М раствор H₂SO₄;
интервал сканирования потенциала от - 0,1 до + 0,6 В.

Стабильность ферментативно синтезированного композита ПАНИ₄₉/МУНТ в диапазоне потенциалов от - 0,1 до + 0,6 В при непрерывном циклировании потенциала представлена на Рис. 52. После 40-го цикла удельная электрохимическая ёмкость композита увеличивалась с 299 Ф/г до максимального значения 360 Ф/г, которое было достигнуто на 215 цикле сканирования. Затем до 1000 цикла происходило постепенное снижение удельной ёмкости композита на ~ 7 % от своего максимального значения. Рост удельной ёмкости композита, возможно, связан с улучшением

смачиваемости электролитом наночастиц композита в процессе эксперимента.

Электрохимическая стабильность электропроводящих полимеров определяется, в частности, изменением их объема в процессе допирования/дедопирования. Высокая стабильность ферментативно синтезированного композита ПАНИ₄₉/МУНТ в диапазоне потенциалов от - 0,1 до + 0,6 В при 1000 циклах сканирования может являться результатом хорошей морфологии композита и относительно малой толщины слоя ПАНИ на поверхности МУНТ.

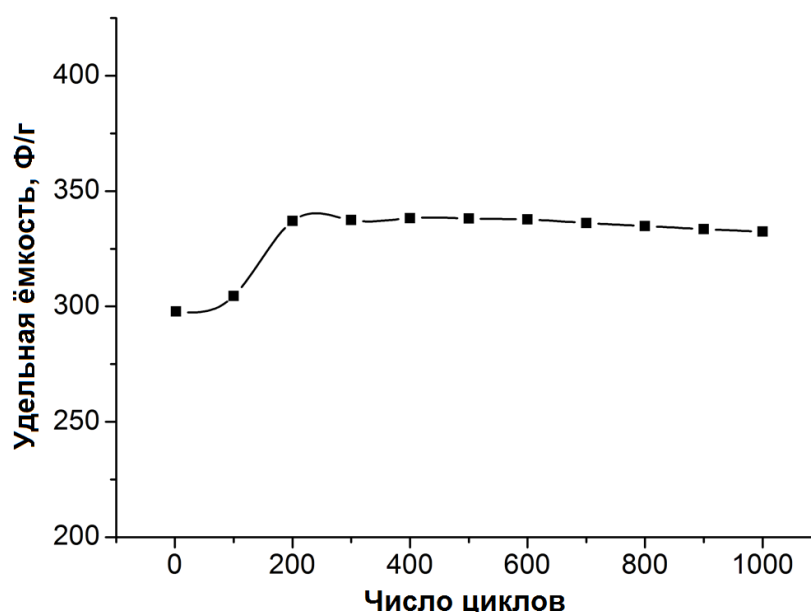


Рис. 52. Зависимость удельной электрохимической ёмкости композита ПАНИ₄₉/МУНТ от числа циклов сканирования потенциала.

Условия: 1 М раствор H₂SO₄; интервал сканирования потенциала от - 0,1 до + 0,6 В; скорость изменения потенциала 100 мВ/с.

Как отмечалось в обзоре литературы, ПАНИ может находиться в различных редокс-состояниях: полностью восстановленное – лейкоэмеральдин, промежуточное состояние окисления – эмеральдин и полностью окисленное – пернигранилин, образование которого происходит при потенциалах выше 0,7 В (отн. Ag/AgCl) [136]. Полностью окисленное состояние полимера является нестабильным: пернигранилин легко гидролизует в водных растворах. В связи с этим необходимо было

выяснить влияние потенциала электрода на стабильность ферментативно синтезированного композита ПАНИ₄₉/МУНТ.

Для этого записывали циклическую вольтамперограмму на электроде из композита ПАНИ₄₉/МУНТ в диапазоне потенциалов от - 0,1 В до + 0,6 В (отн. Ag/AgCl) при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с. Затем электрод выдерживали при 0,9 В в течение 10 мин и снова записывали циклическую вольтамперограмму в том же диапазоне потенциалов (Рис. 53). Из записанных кривых рассчитывали средние значения удельной ёмкости композита. Удельная ёмкость композита резко снижалась после потенциостатической паузы при 0,9 В до значения 344 Ф/г вследствие перехода ПАНИ в пернигранилиновое состояние окисления и последующего гидролиза.

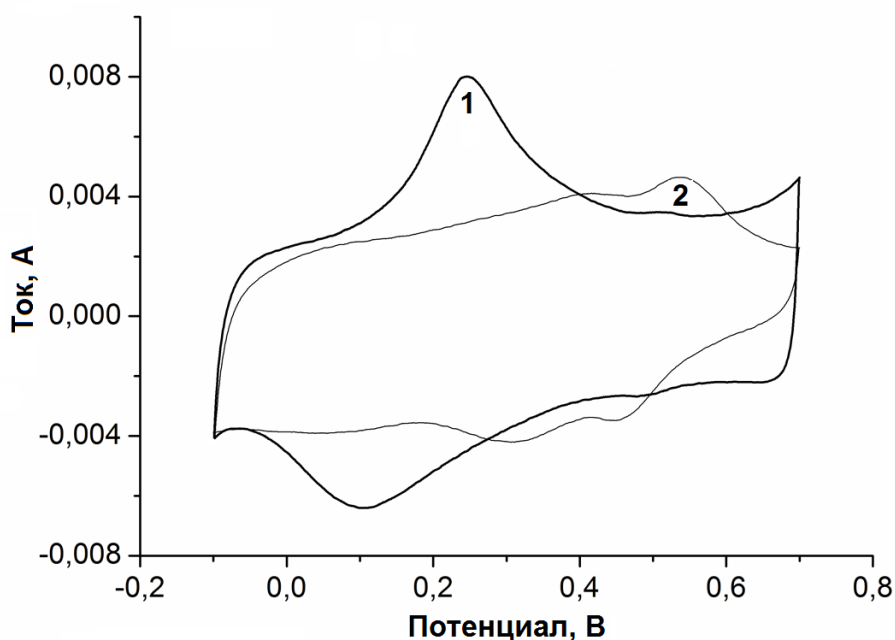


Рис. 53. Циклические вольтамперограммы, записанные на электроде из композита ПАНИ₄₉/МУНТ, до (1) и после (2) выдерживания электрода при потенциале 0,9 В в течение 10 мин.

Условия: 1 М раствор H₂SO₄; скорость развёртки потенциала 10 мВ/с; электрод сравнения – Ag/AgCl.

3.4.3. Ферментативный синтез композита ПАНИ/МУНТ с использованием димера анилина и фитиновой кислоты

При ферментативном и химическом синтезе нанокомпозита в ходе окислительной полимеризации анилина полимерная фаза может формироваться не только на поверхности углеродного наноматериала, но и в объёме реакционной среды. Для получения композита с улучшенными электрохимическими характеристиками важно обеспечить его морфологическую однородность. В работе [382] для получения однородного покрытия полианилина на МУНТ химическую полимеризацию анилина проводили на углеродном материале с адсорбированными на его поверхности редокс-медиаторами АБТС или гексахлориридат-анионом.

Известно, что димер анилина является ускорителем химической окислительной полимеризации анилина [383]. Для улучшения морфологической однородности и электрохимических характеристик композита в настоящем исследовании димер анилина (ФФДА) иммобилизовали на поверхности МУНТ методом физической адсорбции. Модифицированные ФФДА нанотрубки использовали для получения ПАНИ/МУНТ композита.

Адсорбцию ФФДА на поверхности МУНТ контролировали методом УФ-видимой спектрофотометрии. Было установлено, что через 60 мин инкубирования 5 мг МУНТ в 5 мл 1 мМ раствора ФФДА достигалось предельное заполнение поверхности углеродного материала димером (Рис. 54).

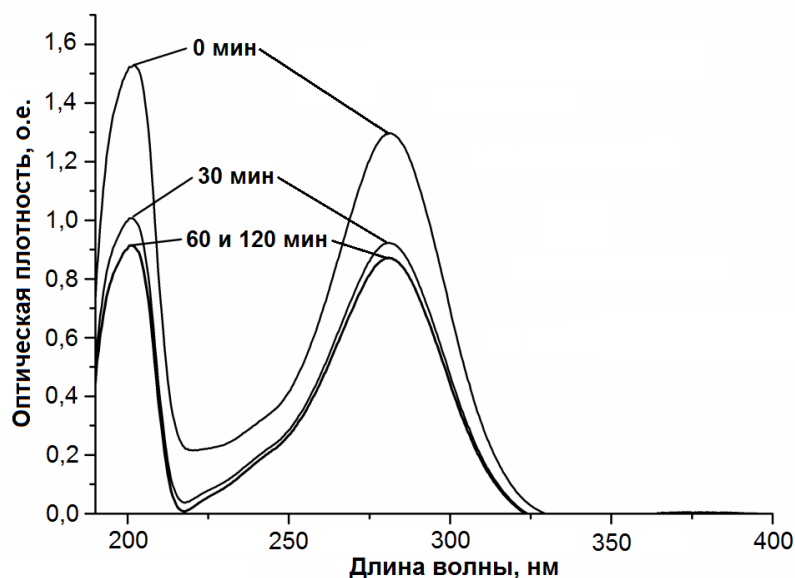


Рис. 54. Изменение во времени оптической плотности раствора в процессе адсорбции ФФДА на поверхности МУНТ.

В качестве кислотного допанта при синтезе композита с использованием модифицированных ФФДА нанотрубок использовали многоосновную кислоту природного происхождения – фитиновую кислоту (Рис. 55). Для получения композита МУНТ, модифицированные ФФДА, диспергировали в водном растворе, содержащем фитиновую кислоту (13 мМ) и анилин (65 мМ). Полимеризацию инициировали добавлением лакказы *T. hirsuta* и проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 12 ч.

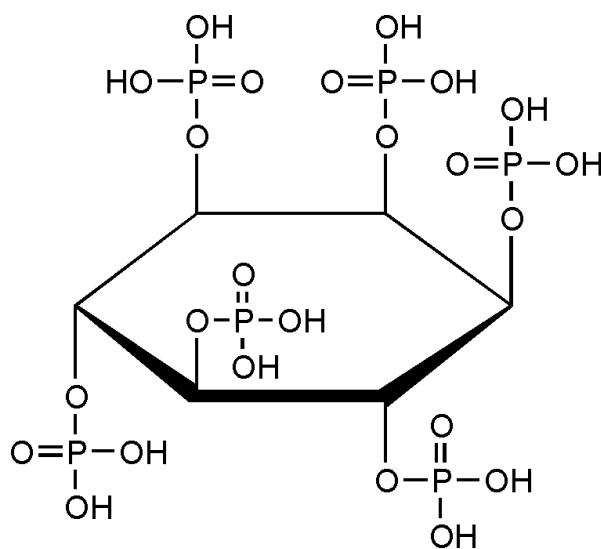


Рис. 55. Структурная формула фитиновой кислоты

Полученный композит ПАНИ/МУНТ отделяли центрифугированием, промывали деионизированной водой и этиловым спиртом, а затем высушивали до постоянной массы. Массовая доля ПАНИ в составе синтезированного композита составила 47 %.

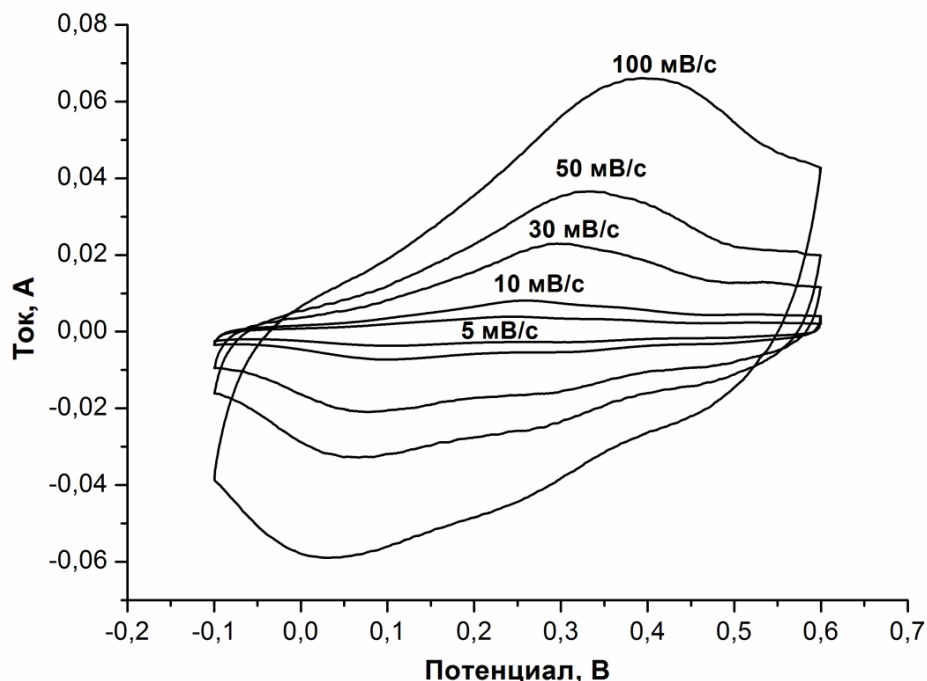


Рис. 56. Циклические вольтамперограммы композита ПАНИ/МУНТ, полученного с использованием ФФДА и фитиновой, записанные при разных скоростях развёртки потенциала.

Условия: 1 М раствор H_2SO_4 .

Удельную ёмкость (Рис. 56) и электрохимическую стабильность (Рис. 57) полученного композита определяли, используя метод циклической вольтамперометрии. Удельную ёмкость рассчитывали по формуле (1.2), приведённой в разделе 3.4.2. При скорости развёртки потенциала 5 мВ/с удельная ёмкость композита ПАНИ/МУНТ составила 530 Ф/г, что выше удельной ёмкости композита, полученного лакказа-медиаторным синтезом с использованием редокс-медиатора (октоцианомолибдата (4+) калия) в объёме реакционной среды 470 Ф/г.

Полученный композит ПАНИ/МУНТ обладал хорошей стабильностью при непрерывном сканировании потенциала в интервале - 0,1 ÷ + 0,6 В (отн. Ag/AgCl) (Рис. 57).

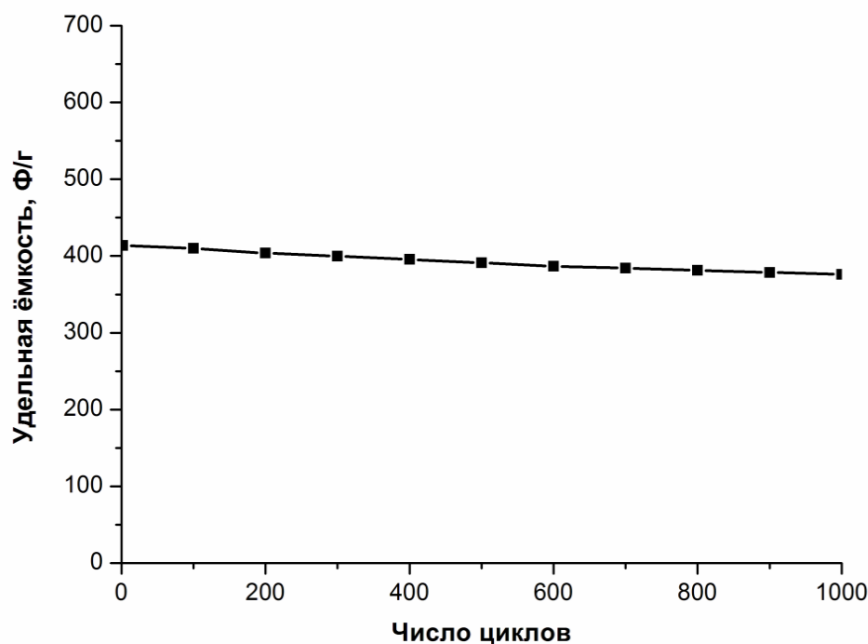


Рис. 57. Зависимость удельной ёмкости композита ПАНИ/МУНТ, полученного с использованием ФФДА и фитиновой кислоты, от числа циклов сканирования потенциала.

Условия: 1 М раствор H_2SO_4 ; интервал сканирования потенциала от - 0,1 до + 0,6 В; скорость изменения потенциала 100 мВ/с.

На Рис. 58 (кривая 1) представлен FTIR-спектр ферментативно синтезированного композита с использованием ФФДА, адсорбированного на поверхности МУНТ. На FTIR-спектре присутствуют характерные для ПАНИ полосы поглощения при частотах 1576 см^{-1} и 1497 см^{-1} , соответствующие колебаниям C=N и C=C связей хиноиддииминного и фенилендиаминного фрагментов ПАНИ, соответственно. Пик при 1237 см^{-1} относится к C-N колебаниям вторичных ароматических аминов. Колебаниям 1,4-замещённых ароматических колец соответствуют пики при $800 - 882\text{ см}^{-1}$. На этом же рисунке (кривая 2) приведён спектр ферментативно синтезированного композита ПАНИ/МУНТ в присутствии ФФДА в объёме раствора. FTIR-спектры для обоих продуктов практически идентичны.

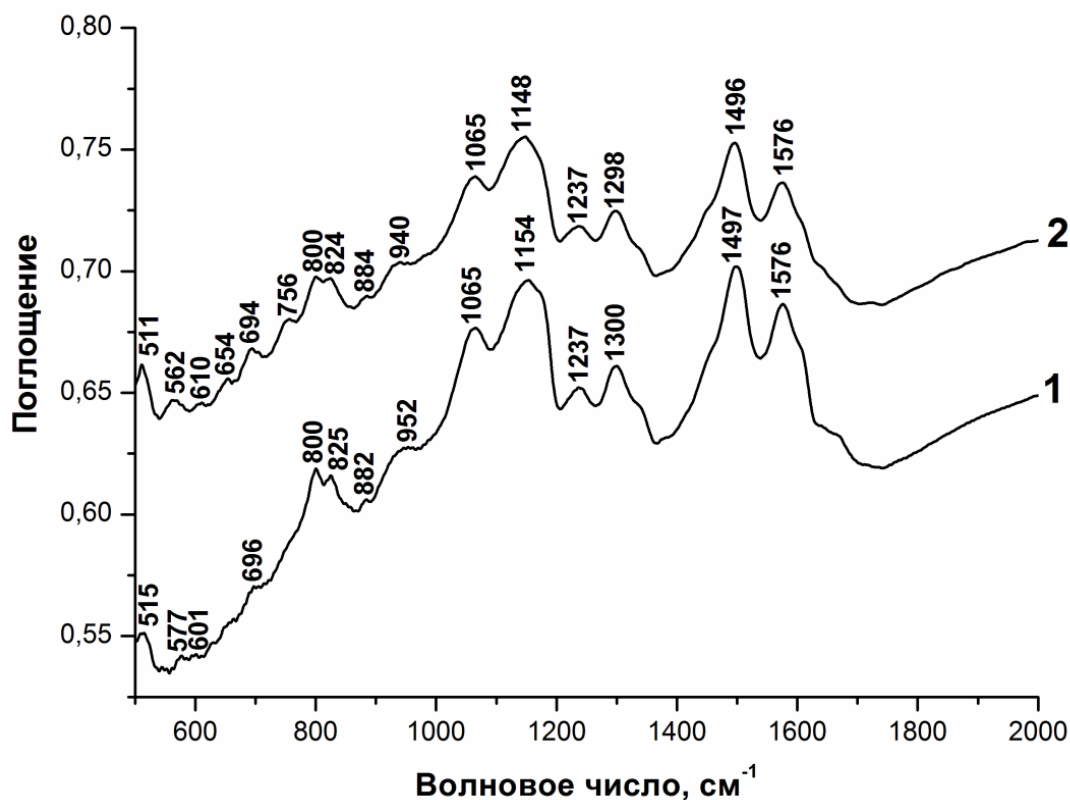


Рис. 58. FTIR-спектры композитов ПАНИ/МУНТ, полученных ферментативной полимеризацией анилина в присутствии ФФДА, адсорбированного на поверхности МУНТ (1), и ФФДА в объёме реакционного раствора (2).

Электропроводность композита ПАНИ/МУНТ, ферментативно синтезированного с использованием ФФДА, адсорбированного на поверхности МУНТ, составила 12,8 См/см, а массовая доля ПАНИ в составе композита – 47 %.

Композит ПАНИ/МУНТ, синтезированный с использованием иммобилизованного на поверхности нанотрубок ФФДА, обладал однородной морфологией и в нём практически отсутствовал несвязанный ПАНИ. ПЭМ изображение полученного композита представлено на Рис. 18.

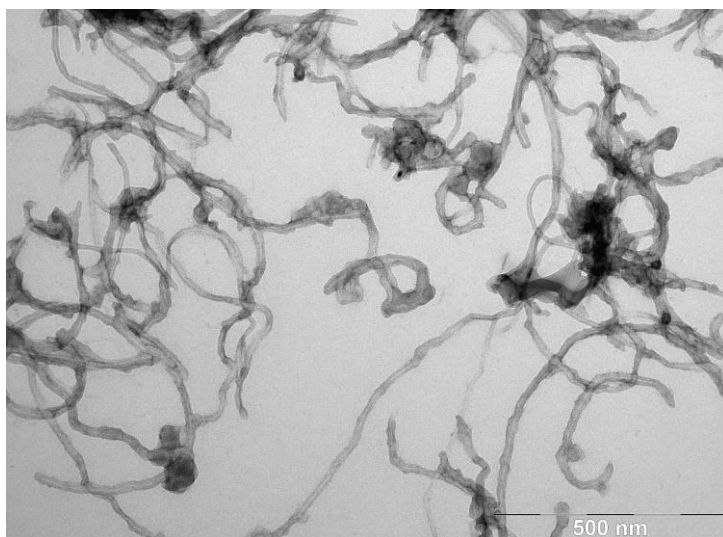


Рис. 59. ПЭМ изображение композита ПАНИ/МУНТ, ферментативно синтезированного с использованием ФФДА, адсорбированного на поверхности МУНТ.

Следует отметить, что использование фитиновой кислоты в качестве допанта ПАНИ позволяет получать электропроводящий гидрогель нанокompозитного материала при больших концентрациях АНИ (1 М), ФК (0,2 М) и лакказы с высокой удельной активностью (1 МЕ/мл) в реакционной среде (Рис. 60). Такой наноструктурированный гидрогель может быть использован для нанесения на различные подложки методом трафаретной печати.



Рис. 60. Гидрогель композита ПАНИ/МУНТ, полученный ферментативным способом с использованием фитиновой кислоты.

Предложенный подход можно использовать для получения различных композитов из электропроводящего полианилина и других углеродных наноматериалов.

3.4.4. Изготовление и электрохимические характеристики макета гибкого тонкого суперконденсатора на основе ферментативно синтезированного композита ПАНИ/МУНТ

Была разработана модель суперконденсатора (СК) с симметричной архитектурой. СК изготавливали из двух одинаковых гибких электродов, в качестве электроактивного материала которых использовали ферментативно синтезированный композит ПАНИ/МУНТ, разделённых сепаратором с гелевым электролитом.

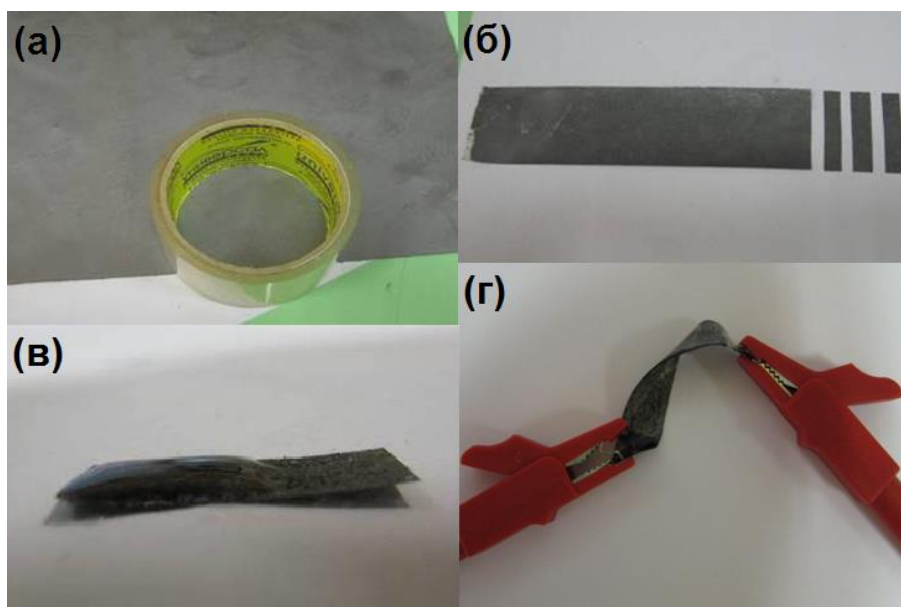


Рис. 61. Поэтапное изготовление макета гибкого тонкого СК.

Поэтапное изготовление СК представлено на Рис. 61. Для изготовления электродов СК сначала формировали коллектор тока. Для этого клейкую ленту приклеивали к поверхности графитовой фольги и затем отслаивали, при этом на липкой стороне ленты образовывался тонкий слой графита с крайне низким поверхностным сопротивлением $3 - 8 \Omega/\square$ (Рис. 61, б). СЭМ изображение графитового слоя представлено на Рис. 62.

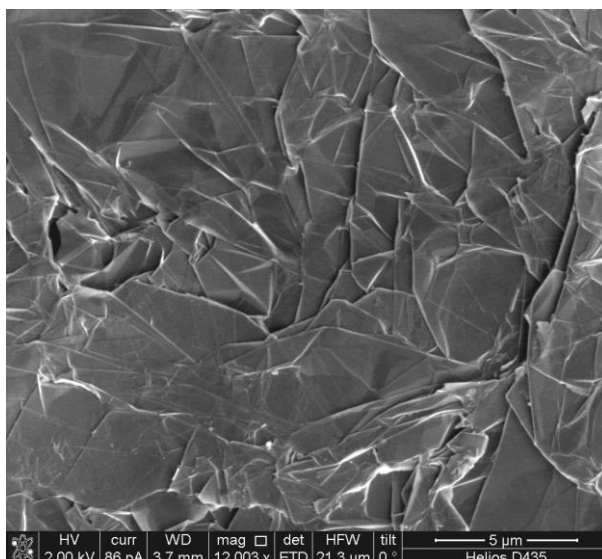


Рис. 62. СЭМ изображение графитового слоя на поверхности клейкой ленты.

На полоску клейкой ленты ($0,5 \times 1$ см) с графитовым слоем наносили спиртовую дисперсию композита ПАНИ/МУНТ, полученного лакказамедиаторным методом (Рис. 61, в). Масса композита, нанесённого электродом, составляла $\sim 0,3$ мг. Поверхностное сопротивление такого тонкого электрода составляло около $4 - 10 \Omega/\square$.

Для достижения необходимой гибкости СК в качестве сепаратора был использован гелевый электролит на основе поливинилового спирта и фосфорной кислоты. Такой гель выполнял двойную функцию – электролита и сепаратора, объединяя их в одном слое. Гелевый электролит (1 М раствор H_3PO_4 с массовой долей поливинилового спирта 10 %) наносили на электроактивный слой поверх электроактивного композитного материала. Последняя стадия формирования гибкого тонкого СК – прессование двух одинаково изготовленных электродов. Электрические контакты были сформированы путём нанесения серебряного электропроводящего геля на свободные от композита и сепаратора края каждого электрода СК. Было изготовлено 4 макета гибких СК, толщина которых составляла $300 - 400$ мкм.

Электрохимические исследования изготовленных СК проводили с использованием циклической вольтамперометрии и гальваностатических измерений в циклах заряд/разряд.

Известно, что гелевый полимерный электролит ПВС/ H_3PO_4 стабилен в рабочем диапазоне до 1 В. Как показали наши исследования, ПАНИ в составе композита находится в эмеральдиновом состоянии окисления, но при положительных потенциалах выше 0,75 В отн. Ag/AgCl переходит в окисленное состояние (пернигранилин), который нестабилен в водных растворах. Поэтому для испытания СК методом циклической вольтамперометрии было выбрано напряжение 0,7 В.

На Рис. 63 показана стабильность циклических вольтамперограмм гибкого тонкого суперконденсатора на основе композита ПАНИ/МУНТ во время непрерывного циклирования потенциала при скорости изменения потенциала 100 мВ/с. За 1000 циклов сканирования потенциала СК терял ~ 8 % первоначальной удельной ёмкости, однако форма циклических вольтамперограмм оставалась неизменной в ходе эксперимента, что свидетельствовало о высокой электрохимической стабильности композита ПАНИ/МУНТ.

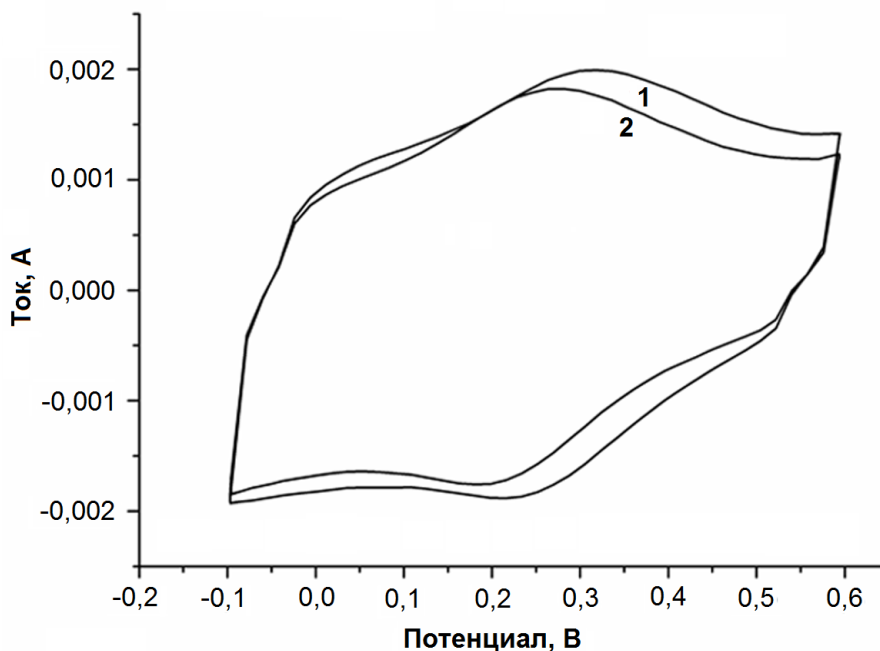


Рис. 63. Циклические вольтамперограммы СК на основе ферментативно синтезированного композита ПАНИ/МУНТ после 1-го (1) и 1000-го (2) циклов сканирования.

Для оценки ёмкости устройства (C), его удельной ёмкости ($C_{уд}$), плотности энергии (E_s) и плотности мощности (P_s) были проведены гальваностатические испытания СК в циклах заряд/разряд (Рис. 64). Внутреннее сопротивление изготовленных СК, которое оценивали по спектрам импеданса Найквиста при 0,0 В, составило 43 – 59 Ом.

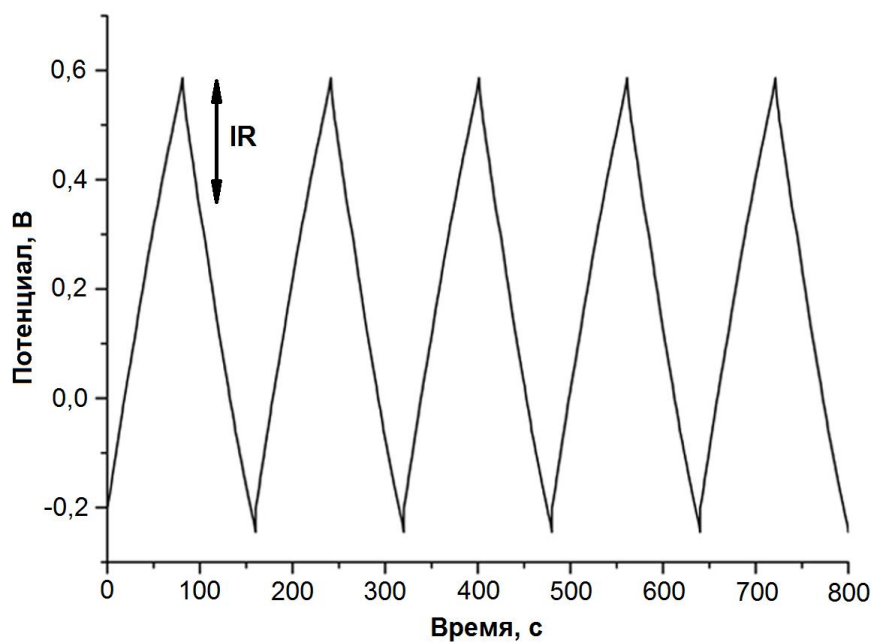


Рис. 64. Гальваностатические кривые заряд/разряд суперконденсатора, записанные при токе 0,6 мА.

Электрохимические характеристики суперконденсаторов, рассчитанные из гальваностатических исследований, рассчитывали используя следующие формулы:

$$C = \frac{i \cdot t}{U} \quad (1.4),$$

$$C_{уд} = \frac{2i\Delta t}{\Delta V_m} \quad (1.5),$$

$$E_s = \frac{C\Delta V^2}{2M} \quad (1.6),$$

$$P_s = \frac{\Delta V^2}{4RM} \quad (1.7),$$

где m – масса композита ПАНИ/МУНТ на один электрод; M – общая масса композита ПАНИ/МУНТ на оба электрода; I – ток ; t – время разряда; U – приложенное напряжение.

Средние значения удельной ёмкости, плотности энергии и плотности мощности СК, рассчитанные из кривых разряда (уравнения 2 – 4), составили 412 Ф/г, 7,03 Вт·ч/кг и 5,2 кВт/кг, соответственно.

Сконструированный тонкий гибкий СК был использован в качестве источника питания светодиода. Основная проблема при этом заключалась в низком операционном напряжении отдельного СК (0,7 В). Поэтому для демонстрации работы разработанного макета устройства, 4 суперконденсатора были последовательно соединены в батарею для достижения напряжения, необходимого для электропитания светодиода (Рис. 65).

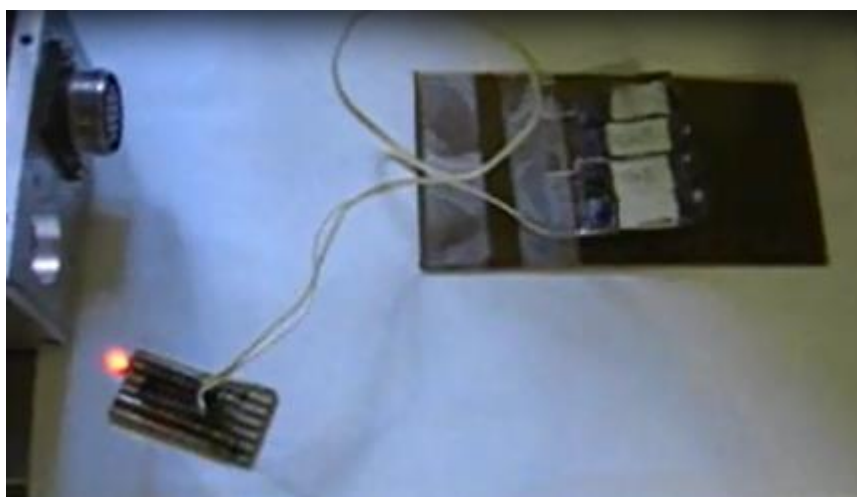


Рис. 65. Использование батареи гибких тонких СК для питания светодиода.

Таким образом, разработанный в ходе выполнения работы лакказамедиаторный метод полимеризации анилина на поверхности многостенных углеродных нанотрубок позволил получить композиты ПАНИ/МУНТ, обладающие высокой удельной ёмкостью (до 440 Ф/г) и стабильностью. Показано, что такие композиты могут быть использованы в качестве электроактивного материала для электродов гибкого суперконденсатора.

Разработан эффективный способ изготовления коллектора тока электродов СК путём формирования тонкого графитового слоя на

поверхности клейкой ленты. На основе электродов с графитовым токоотводом и ферментативно синтезированного композита ПАНИ/МУНТ сконструирован макет гибкого тонкого суперконденсатора. Симметричный СК, изготовленный из двух одинаковых электродов, разделённых слоем гелевого полимерного электролита, имел небольшую толщину 300 – 400 мкм и высокие значения плотности энергии (7,03 Вт·ч/кг) и плотности мощности (5,2 кВт/кг). Следует отметить, что плотность энергии и напряжение такого СК могут быть значительно увеличены при использовании неводных электролитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанных работ можно сделать следующие выводы:

- Разработан новый лакказа-медиаторный подход к получению электропроводящего полианилина. В присутствии редокс-медиатора скорость ферментативной полимеризации анилина значительно увеличивается, и синтезированный полимер обладает большей электропроводностью, по сравнению с полианилином, полученным в отсутствие медиатора. Показана принципиальная возможность использования лакказа-медиаторных систем для окислительной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена и пиррола, ферментативную полимеризацию которых невозможно осуществить в отсутствие редокс-медиатора.
- Установлены различия лакказа-медиаторной и химической полимеризации анилина. В отличие от химической полимеризации анилина, протекающей через образование полимера в окисленном состоянии (пернигранилин), при лакказа-медиаторном синтезе электропроводящая эмеральдиновая соль полианилина образуется сразу после инициирования реакции.
- Использование лакказа-медиаторного подхода позволяет получать композиты на основе электропроводящего полианилина и многостенных углеродных нанотрубок, которые обладают высокой электрохимической ёмкостью, электропроводностью и стабильностью в циклах заряд/разряд.
- Показано, что в результате ферментативной полимеризации анилина в присутствии фитиновой кислоты в качестве допанта и димера анилина, адсорбированного на поверхности многостенных углеродных нанотрубок, образуется композитный материал с улучшенными электрохимическими характеристиками и морфологией. Установлено, что при высоких концентрациях анилина и фитиновой кислоты образуется

электропроводящий гидрогель композита, который может быть использован в технологии трафаретной печати электронных устройств.

– Создан и протестирован макет гибкого тонкого суперконденсатора, в котором электроактивным материалом электродов являлся композит полианилин/многостенные углеродные нанотрубки, синтезированный с использованием лакказы-медиаторной системы. Суперконденсатор обладал большой удельной ёмкостью (412 Ф/г) и высокими плотностями мощности (5,2 кВт/кг) и энергии (7,03 Вт·ч/кг).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasil'eva I.S., Morozova O.V., Shumakovich G.P., Shleev S.V., Sakharov I.Yu., Yaropolov A.I. Laccase-catalyzed synthesis of optically active polyaniline // *Synthetic Metals*. **2007**. – V. 157, № 18-20. – P. 684-689.
2. Wang J., Fang B.-S., Chou K.-Y., Chen C.-C., Gu Y. A two-stage enzymatic synthesis of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Enzyme and Microbial Technology*. **2014**. – V. 54. – P. 45-50.
3. Guan L. Study on polyester fabric anti-static treated by polyaniline // *Advanced Materials Research*. **2011**. – V 331. – P. 318-321.
4. Vijayakumar N., Subramanian E., Padiyan D.P. Conducting polyaniline blends with the soft template poly(vinyl pyrrolidone) and their chemosensor application // *International Journal of Polymeric Materials*. **2012**. – V. 61, № 11. – P. 847-863.
5. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. Enhanced electromagnetic shielding behaviour of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites // *Composites Science and Technology*. **2015**. – V. 114. – P. 94-102.
6. Gashti M.P., Ghehi S.T., Arekhloo S.V., Mirsmaeli A., Kiumarsi A. Electromagnetic shielding response of UV-induced polypyrrole/silver coated wool // *Fibers and Polymers*. **2015**. – V. 16, №. 3. – P. 585-592.
7. González M.B., Saidman S.B. Electrodeposition of bilayered polypyrrole on 316 L stainless steel for corrosion prevention // *Progress in Organic Coatings*. **2015**. – V. 78. – P. 21-27.
8. Grgur B.N., Elkais A.R., Gvozdrenović M.M., Drmanić S.Ž., Trišović T.Lj., Jugović B.Z. Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations // *Progress in Organic Coatings*. **2015**. – V. 79. – P. 17-24.
9. Kalambate P.K., Dar R.A., Karna S.P., Srivastava A.K. High performance supercapacitor based on graphene-silver nanoparticles-polypyrrole

- nanocomposite coated on glassy carbon electrode // *Journal of Power Sources*. **2015**. – V. 276. – P. 262-270.
10. Mn P., Meng W.P., Lorestani F., Mahmoudian M.R., Alias Y. Electrodeposition of copper oxide/polypyrrole/reduced graphene oxide as a nonenzymatic glucose biosensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2015**. – V. 209. – P. 100-108.
 11. Park J.W., Lee C., Jang J. High-performance field-effect transistor-type glucose biosensor based on nanohybrids of carboxylated polypyrrole nanotube wrapped graphene sheet transducer // *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2015**. – V. 208. – P. 532-537.
 12. Valenzuela M.P., Ballesta-Claver J., de Orbe-Payá I., Montilla F., Capitan-Vallvey L.F. Disposable electrochromic polyaniline sensor based on a redox response using a conventional camera: a first approach to handheld analysis // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2015**. – V. 738. – P. 162-169.
 13. Wang J., Wu Z., Hu K., Chen X., Yin H. High conductivity graphene-like MoS₂/polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor // *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**. – V. 619. – P. 38-43.
 14. Xia Y., Zhu D., Si S., Li D., Wu S. Nickel foam-supported polyaniline cathode prepared with electrophoresis for improvement of rechargeable Zn battery performance // *Journal of Power Sources*. **2015**. – V. 283. – P. 125-131.
 15. Xie Y., Du H., Xia C. Porous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoarray used for flexible supercapacitor // *Microporous and Mesoporous Materials*. **2015**. – V. 204. – P. 163-172.
 16. Yang Y., Kang M., Fang S., Wang M., He L., Zhao J., Zhang H., Zhang Z. Electrochemical biosensor based on three-dimensional reduced graphene oxide and polyaniline nanocomposite for selective detection of mercury ions // *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2015**. – V. 214. – P. 63-69.
 17. Kunamneni A., Camarero S., Garcia-Burgos C., Plou F.J., Ballesteros A., Alcalde M. Engineering and applications of fungal laccases for organic synthesis // *Microbial Cell Factories*. **2008**. – V. 7, № 1. – P. 32-48.

18. Witayakran S., Ragauskas A.J. Synthetic applications of laccase in green chemistry // *Advanced Synthesis and Catalysis*. **2009**. – V. 351, № 9. – P. 1187-1209.
19. Mogharabi M., Faramarzi M.A. Laccase and laccase-mediated systems in the synthesis of organic compounds // *Advanced Synthesis and Catalysis*. **2014**. – V. 356, № 5. – P. 897-927.
20. Kudanga T., Nyanhongo G.S., Guebitz G.M., Burton S. Potential applications of laccase-mediated coupling and grafting reactions: a review // *Enzyme and Microbial Technology*. **2011**. – V. 48, № 3. – P. 195-208.
21. Hollmann F., Arends I.W.C.E. Enzyme initiated radical polymerizations // *Polymers*. **2012**. – V. 4, № 1. – P. 759-793.
22. Baldrian P. Fungal laccases – occurrence and properties // *FEMS Microbiology Reviews*. **2006**. – V. 30, № 2. – P. 215-242.
23. Gupta N., Lee F.S., Farinas E.T. Laboratory evolution of laccase for substrate specificity // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2010**. – V. 62, № 3-4. – P. 230-234.
24. Riva S. Laccases: blue enzymes for green chemistry // *Trends in Biotechnology*. **2006**. – V. 24, № 5. – P. 219-226.
25. Морозова О.В., Шумакович Г.П., Горбачёва М.А., Шлеев С.В., Ярополов А.И. «Голубые» лакказы // *Биохимия*. **2007**. – Т. 72, № 10. – С. 1396-1412.
26. Yoshida H. Chemistry of lacquer (Urushi) // *Journal of Chemical Society (Japan)*. **1883**. – V. 43. – P. 472-486.
27. Richardson A., McDougall G.J. A laccase-type polyphenol oxidase from lignifying xylem of tobacco // *Phytochemistry*. **1997**. – V. 44, № 2. – P. 229-235.
28. Ranocha P., McDougall G., Hawkins S., Sterjiades R., Borderies G., Stewart D., Cabanes-Macheteau M., Boudet A.-M., Goffner D. Biochemical characterization, molecular cloning and expression of laccases – a divergent gene family – in poplar // *European Journal of Biochemistry*. **1999**. – V. 259, № 1-2. – P. 485-495.

29. Ryan S., Schnitzhofer W., Tzanov T., Cavaco-Paulo A., Gübitz G.M. An acid-stable laccase from *Sclerotium rolfsii* with potential for wool dye decolourization // *Enzyme and Microbial Technology*. **2003**. – V. 33, № 6. – P. 766-774.
30. Jaiswal N., Pandey V.P., Dwivedi U.N. Purification of a thermostable laccase from *Leucaena leucocephala* using a copper alginate entrapment approach and the application of the laccase in dye decolorization // *Process Biochemistry*. **2014**. – V. 49, № 7. – P. 1196-1204.
31. Niladevi K.N., Jacob N., Prema P. Evidence for a halotolerant-alkaline laccase in *Streptomyces psammoticus*: Purification and characterization // *Process Biochemistry*. **2008**. – V. 43, № 6. – P. 654-660.
32. Fang Z.-M., Li T.-L., Chang F., Zhou P., Fang W., Hong Y.-Z., Zhang X.-C., Peng H., Xiao Y.-Z. A new marine bacterial laccase with chloride-enhancing, alkaline-dependent activity and dye decolorization ability // *Bioresource Technology*. **2012**. – V. 111. – P. 36-41.
33. Lu L., Zeng G., Fan C., Ren X., Wang C., Zhao Q., Zhang J., Chen M., Chen A., Jiang M. Characterization of a laccase-like multicopper oxidase from newly isolated *Streptomyces* sp. C1 in agricultural waste compost and enzymatic decolorization of azo dyes // *Biochemical Engineering Journal*. **2013**. – V. 72. – P. 70-76.
34. Claus H. Laccases and their occurrence in prokaryotes // *Archives of Microbiology*. **2003**. – V. 179, № 3. – P. 145-150.
35. Samanovic M.I., Ding C., Thiele D.J., Darwin K.H. Copper in microbial pathogenesis: meddling with the metal // *Cell Host and Microbe*. **2012**. – V. 11, № 2. – P. 106-115.
36. Thurston C.F. The structure and function of fungal laccases // *Microbiology*. **1994**. – V.140, № 1. – P. 19-26.
37. Rivera-Hoyos C.M., Morales-Alvarez E.D., Poutou-Piñales R.A., Pedroza-Rodríguez A.M., Rodríguez-Vázquez R., Delgado-Boada J.M. Fungal laccases // *Fungal biology reviews*. **2013**. – V. 27, № 3-4. – P. 67-82.

38. Nagai M., Kawata M., Watanabe H., Ogawa M., Saito K., Takesawa T., Kanda K., Sato T. Important role of fungal intracellular laccase for melanin synthesis: purification and characterization of an intracellular laccase from *Lentinula edodes* fruit bodies // *Microbiology*. **2003**. – V. 149, № 9. – P. 2455-2462.
39. Tetsch L., Bend J., Hölker U. Molecular and enzymatic characterization of extra- and intracellular laccases from the acidophilic ascomycete *Hortaea acidophila* // *Antonie van Leeuwenhoek*. **2006**. – V. 90. – P. 183-194.
40. Sharma K.K., Kuhad R.C. Laccase: enzyme revisited and function redefined // *Indian Journal of Microbiology*. **2008**. – V. 48, № 3. – P. 309-316.
41. Dalisay D.S., Saludes J.P., Molinski T.F. Ptilomycalin A inhibits laccase and melanization in *Cryptococcus neoformans* // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. **2011**. – V. 19, № 22. – P. 6654-6657.
42. Ohga S., Cho N.-S., Thurston C.F., Wood D.A. Transcriptional regulation of laccase and cellulase in relation to fruit body formation in the mycelium of *Lentinula edodes* on a sawdust-based substrate // *Mycoscience*. **2000**. – V. 41, № 2. – P. 149-153.
43. Suguimoto H.H., Barbosa A.M., Dekker R.F.H., Castro-Gomez R.J.H. Veratryl alcohol stimulates fruiting body formation in the oyster mushroom, *Pleurotus ostreatus* // *FEMS Microbiology Letters*. **2001**. – V. 194, № 2. – P. 235-238.
44. Fukushima Y., Kirk T.K. Laccase component of the *Ceriporiopsis Subvermispora* lignin-degrading system // *Applied and Environmental Microbiology*. **1995**. – V. 61, № 3. – P. 872-876.
45. Vasdev K., Dhawan S., Kapoor R.K., Kuhad R.C. Biochemical characterization and molecular evidence of a laccase from the bird's nest fungus *Cyathus bulleri* // *Fungal Genetics and Biology*. **2005**. – V. 42, № 8. – P. 684-693.
46. Polyakov K.M., Fedorova T.V., Stepanova E.V., Cherkashin E.A., Kurzeev S.A., Strokopytov B.V., Lamzin V.S., Koroleva O.V. Structure of native laccase from *Trametes hirsuta* at 1.8 Å resolution // *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*. **2009**. – V. 65, № 6. – P. 611-617.

47. Nitta K., Kataoka K., Sakurai T. Primary structure of a Japanese lacquer tree laccase as a prototype enzyme of multicopper oxidases // *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2002**. – V. 91, № 1. – P. 125-131.
48. Claus H. Laccases: structure, reactions, distribution // *Micron*. **2004**. – V. 35, № 1-2. – P. 93-96.
49. Reinhammar B.R.M., Vänngård T.I. The electron-accepting sites in *Rhus vernicifera* laccase as studied by anaerobic oxidation-reduction titrations // *European Journal of Biochemistry*. **1971**. – V. 18, № 4. – P. 463-468.
50. Bertrand T., Jolivald C., Caminade E., Joly N., Mougín C., Briozzo P. Purification and preliminary crystallographic study of *Trametes versicolor* laccase in its native form // *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*. **2002**. – V. 58, № 2. – P. 319-321.
51. Solomon E.I., Baldwin M.J., Lowery M.D. Electronic structures of active sites in copper proteins: contributions to reactivity // *Chemical Reviews*. **1992**. – V. 92, № 4. – P. 521-542.
52. Quintanar L., Yoon J., Aznar C.P., Palmer A.E., Andersson K.K., Britt R.D., Solomon E.I. Spectroscopic and electronic structure studies of the trinuclear Cu cluster active site of the multicopper oxidase laccase: nature of its coordination unsaturation // *Journal of the American Chemical Society*. **2005**. – V. 127, № 40. – P. 13832-13845.
53. Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E. Multicopper oxidases and oxygenases // *Chemical Reviews*. **1996**. – V. 96, № 7. – P. 2563-2605.
54. Rulišek L., Ryde U. Theoretical studies of the active-site structure, spectroscopic and thermodynamic properties, and reaction mechanism of multicopper oxidases // *Coordination Chemistry Reviews*. **2013**. – V. 257, № 2. – P. 445-458.
55. Cole J.L., Clark P.A., Solomon E.I. Spectroscopic and chemical studies of the laccase trinuclear copper active site: geometric and electronic structure // *Journal of the American Chemical Society*. **1990**. – V. 112, № 26. – P. 9534-9548.
56. Zhukova Yu.N., Lyashenko A.V., Lashkov A.A., Gur'yanov V.A., Kobyl'skaya Yu.V., Zhukhlistova N.E., Mikhailov A.M. Atomic structure of

- unligated Laccase from *Cerrena maxima* at 1.76 Å resolution and its complexes with molecular oxygen and hydrogen peroxide // Crystallography Reports. **2010**. – V. 55, № 3. – P. 436-447.
57. Tse E.C.M., Schilter D., Gray D.L., Rauchfuss T.B., Gewirth A.A. Multicopper models for the laccase active site: effect of nuclearity on electrocatalytic oxygen reduction // Inorganic Chemistry. **2014**. – V. 53, № 16. – P. 8505-8516.
58. Solomon E.I., Penfield K.W., Gewirth A.A., Lowery M.D., Shadle S.E., Guckert J.A., LaCroix L.B. Electronic structure of the oxidized and reduced blue copper sites: contributions to the electron transfer pathway, reduction potential, and geometry // Inorganica Chimica Acta. **1996**. – V. 243, № 1-2. – P. 67-78.
59. Solomon E.I., Chen P., Metz M., Lee S.-K., Palmer A.E. Oxygen binding, activation, and reduction to water by copper proteins // Angewandte Chemie International Edition. **2001**. – V. 40, № 24. – P. 4570-4590.
60. Bento I., Martins L.O., Lopes G.G., Carrondo M.A., Lindley P.F. Dioxygen reduction by multi-copper oxidases; a structural perspective // Dalton Transactions. **2005**. – V. 21, № 21. – P. 3507-3513.
61. Messerschmidt A. Blue copper oxidases // Advances in Inorganic Chemistry. **1994**. – V. 40. – P. 121-185.
62. Ardhaoui M., Zheng M., Pulpytel J., Dowling D., Jolivalt C., Khonsari F.A. Plasma functionalized carbon bioelectrode for laccase-catalyzed oxygen reduction by direct electron transfer // Bioelectrochemistry. **2013**. – V. 91. – P. 52-61.
63. Xu F., Shin W., Brown S.H., Wahleithner J.A., Sundaram U.M., Solomon E.I. A study of a series of recombinant fungal laccases and bilirubin oxidase that exhibit significant differences in redox potential, substrate specificity, and stability // Biochimica et Biophysica Acta. **1996**. – V. 1292, № 2. – P. 303-311.
64. Shleev S., Nikitina O., Christenson A., Reimann C.T., Yaropolov A.I., Ruzgas T., Gorton L. Characterization of two new multiforms of *Trametes pubescens* laccase // Bioorganic Chemistry. **2007**. – V. 35, № 1. – P. 35-49.

65. Shleev S., Tkac J., Christenson A., Ruzgas T., Yaropolov A.I., Whittaker J.W., Gorton L. Direct electron transfer between copper-containing proteins and electrodes // *Biosensors and Bioelectronics*. **2005**. – V. 20, № 12. – P. 2517-2554.
66. Naqui A., Varfolomeev S.D. Inhibition mechanism of *Polyporus* laccase by fluoride ion // *FEBS Letters*. **1980**. – V. 113, № 2. – P. 157-160.
67. Bourbonnais R., Paice M.G. Demethylation and delignification of kraft pulp by *Trametes versicolor* laccase in the presence of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate) // *Applied and Microbiology Biotechnology*. **1992**. – V. 36, № 6. – P. 823-827.
68. Belouqui A., Pita M., Polaina J., Martínez-Arias A., Golyshina O.V., Zumárraga M., Yakimov M.M., García-Arellano H., Alcalde M., Fernández V.M., Elborough K., Andreu J.M., Ballesteros A., Plou F.J., Timmis K.N., Ferrer M., Golyshin P.N. Novel polyphenol oxidase mined from a metagenome expression library of Bovine Rumen: biochemical properties, structural analysis, and phylogenetic relationships // *The Journal of Biological Chemistry*. **2006**. – V. 281, № 32. – P. 22933-22942.
69. Sahay R., Yadav R.S.S., Yadava S., Yadav K.D.S. A laccase of *Fomes durissimus* MTCC-1173 and its role in the conversion of methylbenzene to benzaldehyde // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **2012**. – V. 166, № 3. – P. 563-575.
70. Никитина О.В., Шлеев С.В., Горшина Е.С., Русинова Т.В., Сереженков В.А., Бурбаев Д.Ш., Беловолова Л.В., Ярополов А.И. Выделение и очистка ферментов лигнинолитического комплекса базидиального гриба *Trametes pubescens* (Schumacher) Pilát и исследование их свойств // *Биохимия*. **2005**. – Т. 70, № 11. – С. 1548-1555.
71. Gianfreda L., Xu F., Bollag J.-M. Laccases: a useful group of oxidoreductive enzymes // *Bioremediation Journal*. **1999**. – V. 3, № 1. – P. 1-25.
72. Johannes C., Majcherczyk A. Laccase activity tests and laccase inhibitors // *Journal of Biotechnology*. **2000**. – V. 78, № 2. – P. 193-199.
73. Forootanfar H., Faramarzi M.A., Shahverdi A.R., Yazdi M.T. Purification and biochemical characterization of extracellular laccase from the ascomycete

- Paraconiothyrium variabile* // Bioresource Technology. **2011**. – V. 102, № 2. – P. 1808-1814.
74. Galai S., Limam F., Marzouki M.N. A new *Stenotrophomonas maltophilia* strain producing laccase. Use in decolorization of synthetic dyes // Applied Biochemistry and Biotechnology. **2009**. – V. 158, № 2. – P. 416-431.
 75. Kreuter Th., Steudel A., Pickert H. On the inhibition of laccase by lower fatty acids // Acta Biotechnologica. **1991**. – V. 11, № 1. – P. 81-83.
 76. Walker J.R.L. Studies on the diphenol oxidase of the phytopathogenic fungus *Glomerella Cingulata*: inhibition by quaternary ammonium compounds // Phytochemistry. **1968**. – V. 7, № 8. – P. 1231-1240.
 77. De Pinto M.C., Ros Barceló A. Inhibition of both peroxidase and laccase by desferal (desferrioxamine mesylate) // Phytochemistry. **1996**. – V. 42, № 2. – P. 283-286.
 78. Zhang J., Kjonaas R., Flurkey W.H. Does *N*-hydroxyglycine inhibit plant and fungal laccases? // Phytochemistry. **1999**. – V. 52, № 5. – P. 775-783.
 79. Lu C., Cao L., Liu R., Lei Y., Ding G. Effect of common metal ions on the rate of degradation of 4-nitrophenol by a laccase-Cu²⁺ synergistic system // Journal of Environmental Management. **2012**. – V. 113. – P. 1-6.
 80. Kanunfre C.C., Zancan G.T. Physiology of exolaccase production by *Thelephora terrestris* // FEMS Microbiology Letters. **1998**. – V. 161, № 1. – P. 151-156.
 81. Nakade K., Nakagawa Y., Yano A., Sato T., Sakamoto Y. Characterization of an extracellular laccase, PbLac1, purified from *Polyporus brumalis* // Fungal Biology. **2010**. – V. 114, № 8. – P. 609-618.
 82. Fabbrini M., Galli C., Gentili P. Radical or electron-transfer mechanism of oxidation with some laccase/mediator systems // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. **2002**. – V. 18, № 1-3. – P. 169-171.
 83. Bourbonnais R., Paice M.G. Oxidation of non-phenolic substrates. An expanded role for laccase in lignin biodegradation // FEBS letters. **1990**. – V. 267, № 1. – P. 99-102.

84. Fabbrini M., Galli C., Gentili P. Comparing the catalytic efficiency of some mediators of laccase // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2002**. – V. 16, № 5-6. – P. 231-240.
85. Solís-Oba M., Ugalde-Saldívar V.M., González I., Viniegra-González G. An electrochemical–spectrophotometrical study of the oxidized forms of the mediator 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) produced by immobilized laccase // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2005**. – V. 579, № 1. – P. 59-66.
86. Bourbonnais R., Leech D., Paice M.G. Electrochemical analysis of the interactions of laccase mediators with lignin model compounds // *Biochimica et Biophysica Acta*. **1998**. – V. 1379, № 3. – P. 381-390.
87. Baiocco P., Barreca A.M., Fabbrini M., Galli C., Gentili P. Promoting laccase activity towards non-phenolic substrates: a mechanistic investigation with some laccase–mediator systems // *Organic and Biomolecular Chemistry*. **2003**. – V. 1, № 1. – P. 191-197.
88. Shiraishi T., Sannami Y., Kamitakahara H., Takano T. Comparison of a series of laccase mediators in the electro-oxidation reactions of non-phenolic lignin model compounds // *Electrochimica Acta*. **2013**. – V. 106. – P. 440-446.
89. Morozova O.V., Shumakovich G.P., Shleev S.V., Yaropolov A.I. Laccase–mediator systems and their applications: a review // *Applied Biochemistry and Microbiology*. **2007**. – V. 43, № 5. – P. 523-535.
90. Khlifi-Slama R., Mechichi T., Sayadi S., Dhouib A. Effect of natural mediators on the stability of *Trametes trogii* laccase during the decolourization of textile wastewaters // *The Journal of Microbiology*. **2012**. – V. 50, № 2. – P. 226-234.
91. Srebotnik E., Hammel K.E. Degradation of nonphenolic lignin by the laccase/1-hydroxybenzotriazole system // *Journal of Biotechnology*. **2000**. – V. 81, № 2-3. – P. 179-188.
92. Xu F., Kulys J.J., Duke K., Li K., Krikstopaitis K., Deussen H.-J.W., Abbate E., Galinyte V., Schneider P. Redox chemistry in laccase-catalyzed oxidation of N-hydroxy compounds // *Applied and Environmental Microbiology*. **2000**. – V. 66, № 5. – P. 2052-2056.

93. Prasetyo E.N., Kudanga T., Østergaard L., Rencoret J., Gutiérrez A., del Río J.C., Santos J.I., Nieto L., Jiménez-Barbero J., Martínez A.T., Li J., Gellerstedt G., Lepifre S., Silva C., Kim S.Y., Cavaco-Paulo A., Klausen B.S., Lutnaes B.F., Nyanhongo G.S., Guebitz G.M. Polymerization of lignosulfonates by the laccase-HBT (1-hydroxybenzotriazole) system improves dispersibility // *Bioresource Technology*. **2010**. – V. 101, № 14. – P. 5054-5062.
94. Cañas A.I., Camarero S. Laccases and their natural mediators: biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes // *Biotechnology Advances*. **2010**. – V. 28, № 6. – P. 694-705.
95. Ravalason H., Bertaud F., Herpoël-Gimbert I., Meyer V., Ruel K., Joseleau J.-P., Grisel S., Olivé C., Sigoillot J.-C., Petit-Conil M. Laccase/HBT and laccase-CBM/HBT treatment of softwood kraft pulp: impact on pulp bleachability and physical properties // *Bioresource Technology*. **2012**. – V. 121. – P. 68-75.
96. Green R.A., Hill-Cousins J.T., Brown R.C.D., Pletcher D., Leach S.G. A voltammetric study of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) mediated oxidation of benzyl alcohol in *tert*-butanol/water // *Electrochimica Acta*. **2013**. – V. 113. – P. 550-556
97. Bourbonnais R., Paice M.G., Freiermuth B., Bodie E., Borneman S. Reactivities of various mediators and laccases with kraft pulp and lignin model compounds // *Applied and Environmental Microbiology*. **1997**. – V. 63, № 12. – P. 4627-4632.
98. Camarero S., Ibarra D., Martínez M.J., Martínez Á.T. Lignin-derived compounds as efficient laccase mediators for decolorization of different types of recalcitrant dyes // *Applied and Environmental Microbiology*. **2005**. – V. 71, № 4. – P. 1775-1784.
99. Barneto A.G., Aracri E., Andreu G., Vidal T. Investigating the structure–effect relationships of various natural phenols used as laccase mediators in the biobleaching of kenaf and sisal pulps // *Bioresource Technology*. **2012**. – V. 112. – P. 327-335.

100. Johannes C., Majcherczyk A. Natural mediators in the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by laccase mediator systems // Applied and Environmental Microbiology. **2000**. – V. 66, № 2. – P. 524-528.
101. Elegir G., Kindl A., Sadocco P., Orlandi M. Development of antimicrobial cellulose packaging through laccase-mediated grafting of phenolic compounds // Enzyme and Microbial Technology. **2008**. – V. 43, № 2. – P. 84-92.
102. Nady N., Schroën K., Franssen M.C.R., Eldin M.S.M., Zuilhof H., Boom R.M. Laccase-catalyzed modification of PES membranes with 4-hydroxybenzoic acid and gallic acid // Journal of Membrane Science. **2012**. – V. 394-395. – P. 69-79.
103. Cañas A.I., Alcalde M., Plou F., Martı́nez M.J., Martı́nez A.T. Camarero S. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons by laccase is strongly enhanced by phenolic compounds present in soil // Environmental Science and Technology. **2007**. – V. 41, № 8. – P. 2964-2971.
104. Calcaterra A., Galli C., Gentili P. Phenolic compounds as likely natural mediators of laccase: A mechanistic assessment // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. **2008**. – V. 51, № 3-4. – P. 118-120.
105. Pickard M.A., Roman R., Tinoco R., Vazquez-Duhalt R. Polycyclic aromatic hydrocarbon metabolism by white rot fungi and oxidation by *Coriolopsis gallica* UAMH 8260 laccase // Applied and Environmental Microbiology. **1999**. – V. 65, № 9. – P. 3805–3809.
106. Jeon J.-R., Murugesan K., Kim Y.-M., Kim E.-J., Chang Y.-S. Synergistic effect of laccase mediators on pentachlorophenol removal by *Ganoderma lucidum* laccase // Applied Microbiology and Biotechnology. **2008**. – V. 81, № 4. – P. 783-790.
107. Muńoz C., Guillén F., Martı́nez A.T., Martı́nez M.J. laccase isoenzymes of *Pleurotus eryngii*: characterization, catalytic properties, and participation in activation of molecular oxygen and Mn²⁺ oxidation // Applied and Environmental Microbiology. **1997**. – V. 63, № 6. – P. 2166-2174.
108. Gamelas J.A.F., Tavares A.P.M., Evtuguin D.V., Xavier A.M.B. Oxygen bleaching of kraft pulp with polyoxometalates and laccase applying a novel

- multi-stage process // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2005**. – V. 33, № 3-6. – P. 57-64.
109. Gamelas J.A.F., Pontes A.S.N., Evtuguin D.V., Xavier A.M.R.B., Esculcas A.P. New polyoxometalate–laccase integrated system for kraft pulp delignification // *Biochemical Engineering Journal*. **2007**. – V. 33, № 2. – P. 141–147.
110. Gorbacheva M., Morozova O., Shumakovich G., Streltsov A., Shleev S., Yaropolov A. Enzymatic oxidation of manganese ions catalysed by laccase // *Bioorganic Chemistry*. **2009**. – V. 37, № 1. – P. 1-5.
111. Xu H., Lai Y.-Z., Slomczynski D., Nakas J.P., Tanenbaum S.W. Mediator-assisted selective oxidation of lignin model compounds by laccase from *Botrytis cinerea* // *Biotechnology Letters*. **1997**. – V. 19, № 10. – P. 957-960.
112. Johannes C., Majcherczyk A., Hüttermann A. Oxidation of acenaphthene and acenaphthylene by laccase of *Trametes versicolor* in a laccase-mediator system // *Journal of Biotechnology*. **1998**. – V. 61, № 2. – P. 151-156.
113. Chen C.-L., Potthast A., Rosenau T., Gratzl J.S., Kirkman A.G., Nagai D., Miyakoshi T. Laccase-catalyzed oxidation of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-propene using ABTS as mediator // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2000**. – V. 8, № 4-6. – P. 213-219.
114. Barilli A., Belinghieri F., Passarella D., Lesma G., Riva S., Silvani A., Danieli B. Enzyme assisted enantioselective synthesis of the alkaloid (+)-aloperine // *Tetrahedron: Asymmetry*. **2004**. – V. 15, № 18. – P. 2921-2925.
115. Astolfi P., Brandi P., Galli C., Gentili P., Gerini M.F., Greci L., Lanzalunga O. New mediators for the enzyme laccase: mechanistic features and selectivity in the oxidation of non-phenolic substrates // *New Journal of Chemistry*. **2005**. – V. 29, № 10. – P. 1308-1317.
116. Arends I.W.C.E., Li Y.-X., Ausan R., Sheldon R.A. Comparison of TEMPO and its derivatives as mediators in laccase catalysed oxidation of alcohols // *Tetrahedron*. **2006**. – V. 62, № 28. – P. 6659-6665.
117. Sheldon R.A. Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media // *Catalysis Today*. **2015**. – V. 247. – P. 4-13.

118. Fabbrini M., Galli C., Gentili P., Macchitella D. An oxidation of alcohols by oxygen with the enzyme laccase and mediation by TEMPO // *Tetrahedron Letters*. **2001**. – V. 42, № 43. – P. 7551-7553.
119. d'Acunzo F., Baiocco P., Fabbrini M., Galli C., Gentili P. A mechanistic survey of the oxidation of alcohols and ethers with the enzyme laccase and its mediation by TEMPO // *European Journal of Organic Chemistry*. **2002**. – № 24. – P. 4195-4201.
120. Monti D., Candido A., Silva M.M.C., Křen V., Riva S., Danieli B. Biocatalyzed generation of molecular diversity: selective modification of the saponin asiaticoside // *Advanced Synthesis and Catalysis*. **2005**. – V. 347, № 7-8. – P. 1168-1174.
121. Baratto L., Candido A., Marzorati M., Sagui F., Riva S., Danieli B. Laccase-mediated oxidation of natural glycosides // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2006**. – V. 39, № 1-4. – P. 3-8.
122. Marzorati M., Danieli B., Haltrich D., Riva S. Selective laccase-mediated oxidation of sugars derivatives // *Green Chemistry*. **2005**. – V. 7, № 5. – P. 310-315.
123. Niku-Paavola M.-L., Viikari L. Enzymatic oxidation of alkenes // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2000**. – V. 10, № 4. – P. 435-444.
124. d'Acunzo F., Baiocco P., Galli C. A study of the oxidation of ethers with the enzyme laccase under mediation by two N–OH–type compounds // *New Journal of Chemistry*. **2003**. – V. 27, № 2. – P. 329-332.
125. Camarero S., Cañas A.I., Nousiainen P., Record E., Lomascolo A., Martínez M.J., Martínez Á.T. *p*-Hydroxycinnamic acids as natural mediators for laccase oxidation of recalcitrant compounds // *Environmental Science and Technology*. **2008**. – V. 42, № 17. – P. 6703-6709.
126. Coniglio A., Galli C., Gentili P., Vadalà R. Oxidation of amides by laccase-generated aminoxyl radicals // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2008**. – V. 50, № 1. – P. 40-49.
127. Molina S., Rencoret J., del Río J.C., Lomascolo A., Record E., Martínez A.T., Gutiérrez A. Oxidative degradation of model lipids representative for main

- paper pulp lipophilic extractives by the laccase-mediator system // *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2008**. – V. 80, № 2. – P. 211-222.
128. Kurniawati S., Nicell J.A. Efficacy of mediators for enhancing the laccase-catalyzed oxidation of aqueous phenol // *Enzyme and Microbial Technology*. **2007**. – V. 41, № 3. – P. 353-361.
129. Tavares A.P.M., Pinho B., Rodriguez O., Macedo E.A. Biocatalysis in ionic liquid: degradation of phenol by laccase // *Procedia Engineering*. **2012**. – V. 42. – 226-230.
130. Ramelow U.S., Ma J.H., Darbeau R. Electrical conductivities of polypyrrole reacted with dopant solutions // *Materials Research Innovations*. **2001**. – V. 5, № 1. – P. 40-49.
131. Jelmy E.J., Ramakrishnan S., Rangarajan M., Kothurkar N.K. Effect of different carbon fillers and dopant acids on electrical properties of polyaniline nanocomposites // *Bulletin of Materials Science*. **2013**. – V. 36, № 1. – P. 37-44.
132. Tsakova V., Ilieva G., Filjova D. Role of the anionic dopant of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for the electroanalytical performance: electrooxidation of acetaminophen // *Electrochimica Acta*. **2015**. – V. 179. – P. 343-349.
133. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A.D. The formation of polyaniline and the nature of its structures // *Polymer*. **1996**. – V. 37, № 2. – P. 367-369.
134. do Nascimento G.M., Kobata P.Y.G., Millen R.P., Temperini M.L.A. Raman dispersion in polyaniline base forms // *Synthetic Metals*. **2007**. – V. 157, № 6-7. – P. 247-251.
135. Izumi C.M.S., Rodrigues D.C., Temperini M.L.A. The role of solvent on the doping of polyaniline with Fe(III) ions // *Synthetic Metals*. **2010**. – V. 160, № 23-24. – P. 2552-2558.
136. Lux F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings // *Polymer*. **1994**. – V. 35, № 14. – P. 2915-2936.
137. Chandrakanthi N., Careem M.A. Preparation and characterization of fully oxidized form of polyaniline // *Polymer Bulletin*. **2000**. – V. 45, № 2. – P. 113-120.

138. MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Richter A.F. Polyaniline: a new concept in conducting polymers // *Synthetic Metals*. **1987**. – V. 18, № 1-3. – P. 285-290.
139. Zhang Y., Jiang X., Zhang R., Sun P., Zhou Y. Influence of the nanostructure on charge transport in polyaniline films // *Electrochimica Acta*. **2011**. – V. 56, № 9. – P. 3264-3269.
140. Tarver J., Loo Y.-L. Manipulating structure and enhancing conductivity of polymer acid doped polyaniline by exploiting redox chemistry // *Thin Solid Films*. **2013**. – V. 539. – P. 303-308.
141. Roichman Y., Titelman G.I., Silverstein M.S., Siegmann A., Narkis M. Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solution cast blends with polystyrene // *Synthetic Metals*. **1999**. – V. 98, № 3. – P. 201-209.
142. Marrero T.R., Cowan D.L., Bradford D.C., White H.W., Wragg J.L., Oldfield F.F. Metallic polyaniline: charge transport, moisture effects and magnetism // *Chemical Engineering Communications*. **2000**. – V. 183, № 1. – P. 61-70.
143. Yu Q.-Z., Shi M.-M., Deng M., Wang M., Chen H.-Z. Morphology and conductivity of polyaniline sub-micron fibers prepared by electrospinning // *Materials Science and Engineering B*. **2008**. – V. 150, № 1. – P. 70-76.
144. Ivanov V.F., Gribkova O.L., Omelchenko O.D., Nekrasov A.A., Tverskoy V.A., Vannikov A.V. Effect of matrix domination in PANI interpolymer complexes with polyamidosulfonic acids // *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2010**. – V. 14, № 11. – P. 2011-2019.
145. Lee K., Cho S., Park S.H., Heeger A.J., Lee C.-W., Lee S.-H. Metallic transport in polyaniline // *Nature*. **2006**. – V. 441, № 7089. – P. 65-68.
146. Lyutov V., Efimov I., Bund A., Tsakova V. Electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in the presence of dodecylsulfate and polysulfonic anions – An acoustic impedance study // *Electrochimica Acta*. **2014**. – V. 122. – P. 21-27.
147. Paradee N., Sirivat A. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization // *Polymer International*. **2014**. – V. 63, № 1. – P. 106-113.

148. Talwar V., Singh R.C. Different chemical approaches for the synthesis of polyaniline nanofibers and its application in ammonia gas sensing // *Key Engineering Materials*. **2014**. – V. 605. – P. 573-576.
149. Xu H., Zhang J., Chen Y., Lu H., Zhuang J. Electrochemical polymerization of polyaniline doped with Cu^{2+} as the electrode material for electrochemical supercapacitors // *RSC Advances*. **2014**. – V. 4, № 11. – P. 5547-5562.
150. Mahmoodian M., Pourabbas B., Mohajezadeh S. Effect of anionic dopants on thickness, morphology and electrical properties of polypyrrole ultra-thin films prepared by in situ chemical polymerization // *Thin Solid Films*. **2015**. – V. 583. – P. 255-263.
151. Hatamzadeh M., Mohammad-Rezaei R., Jaymand M. Chemical and electrochemical grafting of polypyrrole onto thiophene-functionalized polystyrene macromonomer // *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2015**. – V. 31. – P. 463-470.
152. Adams P.N., Abell L., Middleton A., Monkman A.P. Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline using dichromate oxidant // *Synthetic Metals*. **1997**. – V. 84, № 1-3. – P. 61-62.
153. Ayad M.M., Amer W.A., Whdan M. *In situ* polyaniline film formation using ferric chloride as an oxidant // *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**. – V. 125, № 4. – P. 2695-2700.
154. Su W.-Y., Liang F.-Y., Ma L. Kinetic study of polyaniline film formation using ferric chloride/ammonium persulfate as composite oxidant // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. **2012**. – V. 17, № 2. – P. 93-103.
155. Annis B.K., Narten A.H., MacDiarmid A.G., Richter A.F. A covalent bond to bromine in HBr-treated polyaniline from X-ray diffraction // *Synthetic Metals*. **1988**. – V. 22, № 3. – P. 191-199.
156. Conklin J.A., Huang S.-C., Huang S.-M., Wen T., Kaner R.B. Thermal properties of polyaniline and poly(aniline-*co*-*o*-ethylaniline) // *Macromolecules*. **1995**. – V. 28, № 19. – P. 6522-6527.

157. Nabid M.R., Zamiraei Z., Sedghi R., Safari N. Cationic metalloporphyrins for synthesis of conducting, water-soluble polyaniline // *Reactive and Functional Polymers*. **2009**. – V. 69, № 5. – P. 319-324.
158. Streltsov A.V., Morozova O.V., Arkharova N.A., Klechkovskaya V.V., Staroverova I.N., Shumakovich G.P., Yaropolov A.I. Synthesis and characterization of conducting polyaniline prepared by laccase-catalyzed method in sodium dodecylbenzenesulfonate micellar solutions // *Journal of Applied Polymer Science*. **2009**. – V. 114. № 2 – P. 928-934.
159. Omel'chenko O.D., Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Kravchenko V.V., Vannikov A.V., Tverskoi V.A. Chemical polymerization of aniline in the presence of mixtures of polymeric sulfonic acids // *Polymer Science Series B*. **2013**. – V. 55, № 3-4. – P. 187-194.
160. Peng C.-W., Chang K.-C., Weng C.-J., Lai M.-C., Hsu C.-H., Hsu S.-C., Hsu Y.-Y., Hung W.-I, Wei Y., Yeh J.-M. Nano-casting technique to prepare polyaniline surface with biomimetic superhydrophobic structures for anticorrosion application // *Electrochimica Acta*. **2013**. – V. 95. – P. 192-199.
161. Farhadi K., Zebhi H., Moghadam P.N., Es'haghi M., Ashassi-Sorkhabi H. Electrochemical preparation of nano-colloidal polyaniline in polyacid matrix and its application to the corrosion protection of 430SS // *Synthetic Metals*. **2014**. – V. 195. – P. 29-35.
162. Santos L.H.E., Branco J.S.C., Guimarães I.S., Motheo A.J. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials // *Surface and Coatings Technology*. **2015**. – V. 275. – P. 26-31.
163. Chen J., Hong X., Zhao Y., Xia Y., Li D., Zhang Q. Preparation of flake-like polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution // *Journal of Materials Science*. **2013**. – V. 48, № 21. – P. 7708-7717.
164. Najim T.S., Salim A.J. Polyaniline nanofibers and nanocomposites: preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from

- aqueous solution // *Arabian Journal of Chemistry*. **2014**. – doi:10.1016/j.arabjc.2014.02.008.
165. Pahurkar V.G., Tamgadge Y.S., Gambhire A.B., Muley G.G. Evanescent wave absorption based polyaniline cladding modified fiber optic intrinsic biosensor for glucose sensing application // *Measurement*. **2015**. – V. 61. – P. 9-15.
166. Kalam A.A., Yoo J.E., Bae J. Novel application of water-dispersible polyaniline-poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) for all-solution-based electrochemical capacitors // *Polymer Testing*. **2015**. – V. 44. – P. 49-56.
167. Duong T.-T., Tuan T.Q., Dang D.V.A., Quy N.V., Vu D.-L., Nam M.H., Chien N.D., Yoon S.-G., Le A.-T. Application of polyaniline nanowires electrodeposited on the FTO glass substrate as a counter electrode for low-cost dye-sensitized solar cells // *Current Applied Physics*. **2014**. – V. 14, № 12. – P. 1607-1611.
168. Khan M.D.A., Akhtar A., Nabi S.A. Investigation of the electrical conductivity and optical property of polyaniline-based nanocomposite and its application as an ethanol vapor sensor // *New Journal of Chemistry*. **2015**. – V. 39, № 5. – P. 3728-3735.
169. Dai T.-Y., Wang H.-J., Cao Y., Lu Y. Preparation, characterization and application of polyaniline/epoxide polysiloxane composite films // *Chinese Journal of Polymer Science*. **2015**. – V. 33, № 5. – P. 732-742.
170. Wang H., Ma L., Gan M., Zhou T., Sun X., Dai W., Wang H., Wang S. Fabrication of polyaniline/urchin-like mesoporous TiO₂ spheres nanocomposite and its application in supercapacitors // *Electrochimica Acta*. **2015**. – V. 163. – P. 232-237.
171. Roncali J., Blanchard Ph., Frère P. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems // *Journal of Materials Chemistry*. **2005**. – V. 15, № 16. – P. 1589-1610.
172. Pron A., Rannou P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors // *Progress in Polymer Science*. **2002**. – V. 27, № 1. – P. 135-190.

173. Baik W., Luan W., Zhao R.H., Koo S., Kim K.-S. Synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) fiber by simple chemical polymerization // *Synthetic Metals*. **2009**. – V. 159, № 13. – P. 1244-1246.
174. Darmawan M., Jeon K., Ju J.M., Yamagata Y., Byun D. Deposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) particles using standing surface acoustic waves and electrostatic deposition method for the rapid fabrication of transparent conductive film // *Sensors and Actuators A*. **2014**. – V. 205. – P. 177-185.
175. Kim J., Kim E., Won Y., Lee H., Suh K. The preparation and characteristics of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin film by vapor-phase polymerization // *Synthetic Metals*. **2003**. – V. 139, № 2. – P. 485-489.
176. Choi J.W., Han M.G., Kim S.Y., Oh S.G., Im S.S. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions // *Synthetic Metals*. **2004**. – V. 141, № 3. – P. 293-299.
177. Chang K.-C., Jeng M.-S., Yang C.-C., Chou Y.-W., Wu S.-K., Thomas M.A., Peng Y.-C. The thermoelectric performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) thin films // *Journal Of Electronic Materials*. **2009**. – V. 38, № 7. – P. 1182-1188.
178. Groenendaal L.B., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J.R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future // *Advanced Materials*. **2000**. – V. 12, № 7. – P. 481-494.
179. Gasiorowski J., Menon R., Hingerl K., Dachev M., Sariciftci N.S. Surface morphology, optical properties and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) by using additives // *Thin Solid Films*. **2013**. – V. 536, № 100. – P. 211-215.
180. Randriamahazaka H., Noël V., Chevrot C. Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1999**. – V. 472, № 2. – P. 103-111.

181. Groenendaal L.B., Zotti G., Aubert P.-H., Waybright S.M., Reynolds J.R. Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives // *Advanced Materials*. **2003**. – V. 15, № 11. – P. 855-879.
182. Gök A., Omastová M., Yavuz A.G. Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants // *Synthetic Metals*. **2007**. – V. 157, № 1. – P. 23-29.
183. Yamamoto T., Abla M., Shimizu T., Komarudin D., Lee B.-L., Kurokawa E. Temperature dependent electrical conductivity of *p*-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-alkylthiophene)s // *Polymer Bulletin*. **1999**. – V. 42, № 3. – P. 321–327.
184. Yamato H., Kai K.-I., Ohwa M., Asakura T., Koshiha T., Wernet W. Synthesis of free-standing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conducting polymer films on a pilot scale // *Synthetic Metals*. **1996**. – V. 83, № 2. – P. 125-130.
185. Goto H., Nomura N., Akagi K. Electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in a DNA liquid-crystal electrolyte // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **2005**. – V. 43, № 18. – P. 4298-4302.
186. Yamato H., Kai K.-I., Ohwa M., Wernet W., M. Michio Mechanical, electrochemical and optical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/sulfated poly(β -hydroxyethers) composite films // *Electrochimica Acta*. **1997**. – V. 42, № 16. – P. 2517-2523.
187. Valtakari D., Bollström R., Toivakka M., Saarinen J.J. Influence of anionic and cationic polyelectrolytes on the conductivity and morphology of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films // *Thin Solid Films*. **2015**. – V. 590, № 11. – P. 170-176.
188. Zhang Y., Xin M., Lin W., Yu Z., Peng J., Xu K., Chen M. Synthesis and characterization of PEDOT particles in aqueous dispersion of π -conjugated polyelectrolyte // *Synthetic Metals*. **2014**. – V. 193, № 11. – P. 8-16.
189. Lima A., Schottland P., Sadki S., Chevrot C. Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene methanol in the presence of dodecylbenzenesulfonate // *Synthetic Metals*. **1998**. – V. 93, № 1. – P. 33-41.

190. Lee Y., Park S., Son Y. Synthesis and characterization of a soluble and transparent conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **1999**. – V. 327, № 1. – P. 237-240.
191. Wang J., Cai G., Zhu X., Zhou X. Oxidative chemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and its application in antistatic coatings // *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**. – V. 124. – P. 109-115.
192. Zhang S., Xu J., Lu B., Qin L., Zhang L., Zhen S., Mo D. Electrochromic enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films functionalized with hydroxymethyl and ethylene oxide // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. **2014**. – V. 52, № 14. – P. 1989-1999.
193. Li C., Liu C., Shi L., Nie G. Electrochemical copolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 6-cyanoindole and its electrochromic property // *Journal of Materials Science*. **2015**. – V. 50, № 4. – P. 1836-1847.
194. De Girolamo Del Mauro A., Nenna G., Villani F., Minarini C. Study of the effect of the doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) polymeric anode on the organic light-emitting diode performances // *Thin Solid Films*. **2012**. – V. 520, № 16. – P. 5386-5391.
195. Bange S., Kuksov A., Neher D., Vollmer A., Koch N., Ludemann A., Heun S. The role of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulphonate) as a hole injection layer in a blue-emitting polymer light-emitting diode // *Journal of Applied Physics*. **2008**. – V. 104, № 10. – P. 104506-1–104506-7.
196. De A., Sen P., Poddar A., Das A. Synthesis, characterization, electrical transport and magnetic properties of PEDOT–DBSA–Fe₃O₄ conducting nanocomposite // *Synthetic Metals*. **2009**. – V. 159, № 11. – P. 1002-1007.
197. Park J., Lee A., Yim Y., Han E. Electrical and thermal properties of PEDOT:PSS films doped with carbon nanotubes // *Synthetic Metals*. **2011**. – V. 161, № 5-6. – P. 523-527.
198. Kim K.-S., Park S.-J. Influence of dispersion of multi-walled carbon nanotubes on the electrochemical performance of PEDOT–PSS films // *Materials Science and Engineering B*. **2011**. – V. 176, № 3. – P. 204-209.

199. Malliaras G.G. Organic bioelectronics: A new era for organic electronics // *Biochimica et Biophysica Acta*. **2012**. – V. 1830, № 9. – P. 4286-4287.
200. Leleux P., Badier J.-M., Rivnay J., Bénar C., Hervé T., Chauvel P., Malliaras G.G. Conducting polymer electrodes for electroencephalography // *Advanced healthcare materials*. **2014**. – V. 3, № 4. – P. 490-493.
201. Ansari R. Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies // *E-Journal of Chemistry*. **2006**. – V. 3, № 13. – P. 186-201.
202. Street G.B., Clarke T.C., Krounbi M., Kanazawa K., Lee V., Pfluger P., Scott J.C., Weiser G. Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **1982**. – V. 83, № 1. – P. 253-264.
203. George P.M., Lyckman A.W., LaVan D.A., Hegde A., Leung Y., Avasare R., Testa C., Alexander P.M., Langer R., Sur M. Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics // *Biomaterials*. **2005**. – V. 26, № 17. – P. 3511-3519.
204. Brédas J.L., Chance R.R., Silbey R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene // *Physical Review B*. **1982**. – V. 26, № 10. – P. 5843-5854.
205. Brédas J.L., Themans B., Andre J.M. The role of mobile organic radicals and ions (solitons, polarons and bipolarons) in the transport properties of doped conjugated polymers // *Synthetic Metals*. **1984**. – V. 9, № 2. – P. 265-274.
206. Brédas J.L., Street G.B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers // *Accounts of Chemical Research*. **1985**. – V. 18, № 10. – P. 309-315.
207. Joo J., Lee J.K., Baeck J.S., Kim K.H., Oh E.J., Epstein J. Electrical, magnetic, and structural properties of chemically and electrochemically synthesized polypyrroles // *Synthetic Metals*. **2001**. – V. 117, № 1-3. – P. 45-51.
208. Gursoy S.S., Uygun (Gok) A., Tilki T. Synthesis and characterization of some N-substituted polypyrrole derivatives: towards glucose sensing electrodes // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. **2010**. – V. 47, № 7. – P. 681-688.

209. Zheng H., Shi Q., Du K., Mei Y., Zhang P. A novel enzyme-catalyzed synthesis of *N*-substituted pyrrole derivatives // *Molecular Diversity*. **2013**. – V. 17, № 2. – P. 245-250.
210. Lee G.J., Lee S.H., Ahn K.S., Kim K.H. Synthesis and characterization of soluble polypyrrole with improved electrical conductivity // *Journal of Applied Polymer Science*. **2002**. – V. 84, № 14. – P. 2583-2590.
211. Paisal R., Martínez R., Padilla J., Romero F.A.J. Electrosynthesis and properties of the polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate polymer. Influence of structural micellar changes of sodium dodecylbenzene sulfonate at high concentrations // *Electrochimica Acta*. **2011**. – V. 56, № 18. – P. 6345-6351.
212. Oh E.J., Jang K.S. Synthesis and characterization of high molecular weight, highly soluble polypyrrole in organic solvents // *Synthetic Metals*. **2001**. – V. 119, № 1-3. – P. 109-110.
213. Taunk M., Kapil A., Chand S. Chemical synthesis and low temperature electrical transport in polypyrrole doped with sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2011**. – V. 22, № 2. – P. 136-142.
214. Qi Z., Pickup P.G. Size control of polypyrrole particles // *Chemistry of Materials*. **1997**. – V. 9, № 12. – P. 2934-2939.
215. Machida S., Miyata S. Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole // *Synthetic Metals*. **1989**. – V. 31, № 3. – P. 311-318.
216. Huang Z., Hu S., Zhang N., Chen X., Chen D., Jin Q., Jian X. Effect of volume ratio of acetonitrile to water on the morphology and property of polypyrrole prepared by chemical oxidation method // *Polymer Engineering and Science*. **2012**. – V. 52, № 7. – P. 1600-1605.
217. Li M., Zhu H., Mao X., Xiao W., Wang D. Electropolymerization of polypyrrole at the three-phase interline: influence of polymerization conditions // *Electrochimica Acta*. **2013**. – V. 92. – P. 108-116.
218. Viau L., Hihn J.Y., Lakard S., Moutarlier V., Flaud V., Lakard B. Full characterization of polypyrrole thin films electrosynthesized in room

- temperature ionic liquids, water or acetonitrile // *Electrochimica Acta*. **2014**. – V. 137. – P. 108-116.
219. Chitte H.K., Bhat N.V., Walunj V.E., Shinde G.N. Synthesis of polypyrrole using ferric chloride (FeCl_3) as oxidant together with some dopants for use in gas sensors // *Journal of Sensor Technology*. **2011**. – V. 1. – P. 47-56.
220. Jatratar A.A., Yadav J.B., Kamat S.V., Patil V.S., Mahadik D.B., Barshilia H.C., Puri V., Puri R.K. Consequence of oxidant to monomer ratio on optical and structural properties of polypyrrole thin film deposited by oxidation polymerization technique // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2015**. – V. 80. – P. 78-83.
221. Sasso C., Bruyant N., Beneventi D., Faure-Vincent F.-V., Zeno E., Petit-Conil M., Chaussy D., Belgacem M.N. Polypyrrole (PPy) chemical synthesis with xylan in aqueous medium and production of highly conducting PPy/nanofibrillated cellulose films and coatings // *Cellulose*. **2011**. – V. 18, № 6. – P. 1455-1467.
222. Armes S.P. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution // *Synthetic Metals*. **1987**. – V. 20, № 3. – P. 365-371.
223. Jamadade S., Jadhav S.V., Puri V. Electromagnetic reflection, shielding and conductivity of polypyrrole thin film electropolymerized in P-Toluenesulfonic acid // *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2011**. – V. 357, № 3. – P. 1177-1181.
224. Sun B., Jones J.J., Burford R.P., Skyllas-Kazacos M. Stability and mechanical properties of electrochemically prepared conducting polypyrrole films // *Journal of Materials Science*. **1989**. – V. 24, № 11. – P. 4024-4029.
225. Sangian D., Zheng W., Spinks G.M. Optimization of the sequential polymerization synthesis method for polypyrrole films // *Synthetic Metals*. **2014**. – V. 189. – P. 53-56.
226. Whang Y.E., Han J.H., Motobe T., Watanabe T., Miyata S. Polypyrroles prepared by chemical oxidative polymerization at different oxidation potentials // *Synthetic Metals*. **1991**. – V. 45, № 2. – P. 151-161.

227. Ariyanayagamkumarappa D.K., Zhitomirsky I. Electropolymerization of polypyrrole films on stainless steel substrates for electrodes of electrochemical supercapacitors // *Synthetic Metals*. **2012**. – V. 162, № 9-10. – P. 868-872.
228. Li X., Zhitomirsky I. Capacitive behaviour of polypyrrole films prepared on stainless steel substrates by electropolymerization // *Materials Letters*. **2012**. – V. 76. – P. 15-17.
229. Chen S., Zhitomirsky I. Influence of dopants and carbon nanotubes on polypyrrole electropolymerization and capacitive behavior // *Materials Letters*. **2013**. – V. 98. – P. 67-70.
230. Saremi M., Yeganeh M. Application of mesoporous silica nanocontainers as smart host of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings // *Corrosion Science*. **2014**. – V. 86. – P. 159-170.
231. Huang J., Yang Z. Synthesis of ZnO/polypyrrole composites and an application in Zn/Ni rechargeable batteries // *RSC Advances*. **2014**. – V. 4, № 37. – P. 19205-19209.
232. Fatnassi M., Es-Souni M. Nanoscale phase separation in laponite/polypyrrole nanocomposites. Application to electrodes for energy storage // *RSC Advances*. **2015**. – V. 5, № 28. – P. 21550–21557.
233. Shi Y., Pan L., Liu B., Wang Y., Cui Y., Bao Z., Yu G. Nanostructured conductive polypyrrole hydrogels as high-performance, flexible supercapacitor electrodes // *Journal of Materials Chemistry A*. **2014**. – V. 2, № 17. – P. 6086-6091.
234. Roh S.-H., Woo H.-G. Carbon nanotube composite electrode coated with polypyrrole for microbial fuel cell application // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2015**. – V. 15, № 1. – P. 484-487.
235. Tadesse Y., Grange R.W., Priya S. Synthesis and cyclic force characterization of helical polypyrrole actuators for artificial facial muscles // *Smart Materials and Structures*. **2009**. – V. 18, № 8. – P. 085008.
236. Singh S., Jain D.V.S., Singla M.L. One step electrochemical synthesis of gold-nanoparticles-polypyrrole composite for application in catechin electrochemical biosensor // *Analytical Methods*. **2013**. – V. 5, № 4. – P. 1024-1032.

237. Nhan B.D., Tuan M.A. Electrochemical synthesis of polypyrrole for biosensor application // *International Journal of Nanotechnology*. **2013**. – V. 10, № 3-4. – P. 154-165.
238. Kobayashi S., Makino A. Enzymatic polymer synthesis: an opportunity for green polymer chemistry // *Chemical Reviews*. **2009**. – V. 109, № 11. – P. 5288-5353.
239. Ochoteco E., Mecerreyes D. Oxireductases in the enzymatic synthesis of water-soluble conducting polymers // *Advances in Polymer Science*. **2010**. – V. 237. – P. 1-19.
240. Walde P., Guo Z. Enzyme-catalyzed chemical structure-controlling template polymerization // *Soft Matter*. **2011**. – V. 7. – P. 316-331.
241. Chance B. The properties of the enzyme-substrate compounds of horse-radish and lacto-peroxidase // *Science*. **1949**. – V. 109, № 103. – P. 204-208.
242. Nissum M., Schiødt C.B., Welinder K.G. Reactions of soybean peroxidase and hydrogen peroxide pH 2.4–12.0, and veratryl alcohol at pH 2.4 // *Biochimica et Biophysica Acta*. **2001**. – V. 1545, № 1-2. – P. 339-348.
243. Sakharov I.Yu., Sakharova I.V. Extremely high stability of African oil palm tree peroxidase // *Biochimica et Biophysica Acta*. **2002**. – V. 1598, № 1-2. – P. 108-114.
244. Caramyshev A.V., Evtushenko E.G., Ivanov V.F., Ros Barceló A., Roig M.G., Shnyrov V.L., van Huystee R.B., Kurochkin I.N., Vorobiev A.Kh., Sakharov I.Yu. Synthesis of conducting polyelectrolyte complexes of polyaniline and poly(2-acrylamido-3-methyl-1-propanesulfonic acid) catalyzed by pH-stable palm tree peroxidase // *Biomacromolecules*. **2005**. – V. 6, № 3. – P. 1360-1366.
245. Junker K., Gitsov I., Quade N., Walde P. Preparation of aqueous polyaniline-vesicle suspensions with class III peroxidases. Comparison between horseradish peroxidase isoenzyme C and soybean peroxidase // *Chemical Papers*. **2013**. – V. 67, № 8. – P. 1028-1047.
246. Zhang J., Zou F., Yu X., Huang X., Qu Y. Ionic liquid improves the laccase-catalyzed synthesis of water-soluble conducting polyaniline // *Colloid and Polymer Science*. **2014**. – V. 292, № 10. – P. 2549-2554.

247. Zemel H., Quinn J.F. Enzymatic synthesis of polyaniline // US Patent № 5420237. May 30, **1995**.
248. Aizawa M., Wang L., Shinohara H., Ikariyama Y. Enzymatic synthesis of polyaniline film using a copper-containing oxidoreductase: bilirubin oxidase // Journal of Biotechnology. **1990**. – V. 14, № 3-4. – P. 301-310.
249. Cruz-Silva R., Romero-García J., Angulo-Sánchez J.L., Ledezma-Pérez A., Arias-Marín E., Moggio I., Flores-Loyola E. Template-free enzymatic synthesis of electrically conducting polyaniline using soybean peroxidase // European Polymer Journal. **2005**. – V. 41, № 5. – P. 1129-1135.
250. Kausaite A., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. Polyaniline synthesis catalysed by glucose oxidase // Polymer. **2009**. – V. 50, № 8. – P. 1846-1851.
251. Cui X., Li C.M., Zang J., Zhou Q., Gan Y., Bao H., Guo J., Lee V.S., Moochhala S.M. Biocatalytic Generation of Ppy-enzyme-CNT nanocomposite: from network assembly to film growth // The Journal of Physical Chemistry C. **2007**. – V. 111, № 5. – P. 2025-2031.
252. Le H.N.T., Garcia B., Deslouis C., Xuan Q.L. Corrosion protection of iron by polystyrenesulfonate-doped polypyrrole films // Journal of Applied Electrochemistry. **2002**. – V. 32, № 1. – P. 105-110.
253. Karamyshev A.V., Shleev S.V., Koroleva O.V., Yaropolov A.I., Sakharov I.Yu. Laccase-catalyzed synthesis of conducting polyaniline // Enzyme and Microbial Technology. **2003**. – V. 33, № 5. – P. 556–564.
254. Weng Y.-T., Wu N.-L. High-performance poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): polystyrenesulfonate conducting-polymer supercapacitor containing hetero-dimensional carbon additives // Journal of Power Sources. **2013**. – V. 238. – P. 69-73.
255. Shen Y., Sun J., Wu J., Zhou Q. Synthesis and characterization of water-soluble conducting polyaniline by enzyme catalysis // Journal of Applied Polymer Science. **2005**. – V. 96, № 3. – P. 814-817.
256. Mazhugo Yu.M., Caramyshev A.V., Shleev S.V., Sakharov I.Yu., Yaropolov A.I. Enzymatic synthesis of a conducting complex of polyaniline and poly(2-

- acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) using palm tree peroxidase and its properties // *Applied Biochemistry and Microbiology*. **2005**. – V. 41, № 3. – P. 247-250.
257. Shumakovich G.P., Vasil'eva I.S., Morozova O.V., Khomenkov V.G., Staroverova I.N., Budashov I.A., Kurochkin I.N., Boyeva J.A., Sergeyev V.G., Yaropolov A.I. A comparative study of water dispersible polyaniline nanocomposites prepared by laccase-catalyzed and chemical methods // *Journal of Applied Polymer Science*. **2010**. – V. 117, № 3. – P. 1544-1550.
258. Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Kozarenko O.A., Posudievsky O.Yu., Vannikov A.V., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Mechanochemical synthesis of polyaniline in the presence of polymeric sulfonic acids of different structure // *Synthetic Metals*. **2013**. – V. 180. – P. 64-72.
259. Nickels P., Dittmer W.U., Beyer S., Kotthaus J.P., Simmel F.C. Polyaniline nanowire synthesis templated by DNA // *Nanotechnology*. **2004**. – V. 15, № 11. – P. 1524-1529.
260. Mukherjee P., Nandi A.K. Concomitant synthesis of polyaniline and highly branched gold nanoparticles in the presence of DNA // *Journal of Colloid and Interface Science*. **2011**. – V. 356, № 1. – P. 145-150.
261. Cruz-Silva R., Amaro E., Escamilla A., Nicho M.E., Sepulveda-Guzman S., Arizmendi L., Romero-Garcia J., Castillon-Barraza F.F., Farias M.H. Biocatalytic synthesis of polypyrrole powder, colloids, and films using horseradish peroxidase // *Journal of Colloid and Interface Science*. **2008**. – V. 328, № 2. – P. 263-269.
262. Arenas M.C., Sánchez G., Martínez-Álvarez O., Castaño V.M. Electrical and morphological properties of polyaniline–polyvinyl alcohol in situ nanocomposites // *Composites: Part B*. **2014**. – V. 56. – P. 857-861.
263. Sahoo S.K., Nagarajan R., Roy S., Samuelson L.A., Kumar J., Cholli A.L. An enzymatically synthesized polyaniline: a solid-state NMR study // *Macromolecules*. **2004**. – V. 37, № 11. – P. 4130-4138.

264. Strel'tsov A.V., Shumakovich G.P., Morozova O.V., Gorbacheva M.A., Yaropolov A.I. Micellar laccase-catalyzed synthesis of electroconductive polyaniline // *Applied Biochemistry and Microbiology*. **2008**. – V. 44, № 3. – P. 264-270.
265. Anwer T., Ansari M.O., Mohammad F. Dodecylbenzenesulfonic acid micelles assisted in situ preparation and enhanced thermoelectric performance of semiconducting polyaniline–zirconium oxide nanocomposites // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2013**. – V. 19, № 5. – P. 1653-1658.
266. Rumbau V., Pomposo J.A., Alduncin J.A., Grande H., Mecerreyes D., Ochoteco E. A new bifunctional template for the enzymatic synthesis of conducting polyaniline // *Enzyme and Microbial Technology*. **2007**. – V. 40, № 5. – P. 1412-1421.
267. Guo Z., Rügger H., Kissner R., Ishikawa T., Willeke M., Walde P. Vesicles as soft templates for the enzymatic polymerization of aniline // *Langmuir*. **2009**. – V. 25, № 9. – P. 11390-11405.
268. Liu W., Kumar J., Tripathy S., Senecal K.J., Samuelson L. Enzymatically synthesized conducting polyaniline // *Journal of The American Chemical Society*. **1999**. – V. 121, № 1. – P. 71-78.
269. Cruz-Silva R., Ruiz-Flores C., Arizmendi L., Romero-García J., Arias-Marin E., Moggio I., Castillon F.F., Farias M.H. Enzymatic synthesis of colloidal polyaniline particles // *Polymer*. **2006**. – V. 47, № 5. – P. 1563-1568.
270. Longoria A.M., Hu H., Vazquez-Duhalt R. Enzymatic synthesis of semiconductor polymers by chloroperoxidase of *Caldariomyces fumago* // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **2010**. – V. 162, № 4. – P. 927-934.
271. Román P., Cruz-Silva R., Vazquez-Duhalt R. Peroxidase-mediated synthesis of water-soluble fully sulfonated polyaniline // *Synthetic Metals*. **2012**. – V. 162, № 9-10. – P. 794-799.
272. Jin Z., Su Y., Duan Y. A novel method for polyaniline synthesis with the immobilized horseradish peroxidase enzyme // *Synthetic Metals*. **2001**. – V. 122, № 2. – P. 237-242.

273. Vasil'eva I.S., Morozova O.V., Shumakovich G.P., Yaropolov A.I. Synthesis of electroconductive polyaniline using immobilized laccase // *Applied Biochemistry and Microbiology*. **2009**. – V. 45, № 1. – P. 27-30.
274. Rumbau V., Marcilla R., Ochoteco E., Pomposo J.A., Mecerreyes D. Ionic liquid immobilized enzyme for biocatalytic synthesis of conducting polyaniline // *Macromolecules*. **2006**. – V. 39, № 25. – P. 8547-8549.
275. Moutet J.-C., Saint-Aman E., Tran-Van F., Angibeaud P., Utile J.-P. Poly(glucose-pyrrole) modified electrodes: a novel chiral electrode for enantioselective recognition // *Advanced Materials*. **1992**. – V. 4, № 7-8. – P. 511-513.
276. Guo H., Knobler C.M., Kaner R.B. A chiral recognition polymer based on polyaniline // *Synthetic Metals*. **1999**. – V. 101, № 1-3. – P. 44-47.
277. Thiyagarajan M., Samuelson L.A., Kumar J., Cholli A.L. Helical conformational specificity of enzymatically synthesized water-soluble conducting polyaniline nanocomposites // *Journal of the American Chemical Society*. **2003**. – V. 125, № 38. – P. 11502-11503.
278. Ashraf A.S., Kane-Maguire L.A.P., Majidi M.R., Pyne S.G., Wallace G.G. Influence of the chiral dopant anion on the generation of induced optical activity in polyanilines // *Polymer*. **1997**. – V. 38, № 11. – P. 2627-2631.
279. Kane-Maguire L.A.P., MacDiarmid A.G., Norris I.D., Wallace G.G., Zheng W. Facile preparation of optically active polyanilines via the in situ chemical oxidative polymerisation of aniline // *Synthetic Metals*. **1999**. – V. 106, № 3. – P. 171-176.
280. Nagarajan R., Liu W., Kumar J., Tripathy S.K., Bruno F.F., Samuelson L.A. Manipulating DNA conformation using intertwined conducting polymer chains // *Macromolecules*. **2001**. – V. 34, № 12. – P. 3921-3927.
281. Zeifman Yu.S., Maiboroda I.O., Grishchenko Yu.V., Morozova O.V., Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Yaropolov A.I. Enzymatic synthesis of electroconductive biocomposites based on DNA and optically active polyaniline // *Applied Biochemistry and Microbiology*. **2012**. – V. 48, № 2. – P. 145-150.

282. Rumbau V., Pomposo J.A., Eleta A., Rodriguez J., Grande H., Mecerreyes D., Ochoteco E. First enzymatic synthesis of water-soluble conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Biomacromolecules*. **2007**. – V. 8, № 2. – P. 315-317.
283. Rapi S., Bocchi V., Gardini G.P. Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water // *Synthetic Metals*. **1988**. – V. 24. – P. 217-221.
284. Hawkins S.J., Ratcliffe N.M. A study of the effects of acid on the polymerisation of pyrrole, on the oxidative polymerisation of pyrrole and on polypyrrole // *Journal of Materials Chemistry*. **2000**. – V. 10, № 9. – P. 2057-2062.
285. Nagarajan S., Kumar J., Bruno F.F., Samuelson L.A., Nagarajan R. Biocatalytically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Macromolecules*. **2008**. – V. 41, № 9. – P. 3049-3052.
286. Song H.-K., Palmore G.T.R. Conductive polypyrrole via enzyme catalysis // *Journal of Physical Chemistry B*. **2005**. – V. 109, № 41. – P. 19278-19287.
287. Ryu K., Xue H., Park J. Benign enzymatic synthesis of multiwalled carbon nanotube composites uniformly coated with polypyrrole for supercapacitors // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **2012**. – V. 88, № 5. – P. 788-793.
288. Kupriyanovich Yu.N., Sukhov B.G., Medvedeva S.A., Mikhaleva A.I., Vakul'skaya T.I., Myachina G.F., Trofimov B.A. Peroxidase-catalysed synthesis of electroconductive polypyrrole // *Mendeleev Communications*. **2008**. – V. 18, № 1. – P. 56-58.
289. Xie L.-J., Wu J.-F., Chen C.-M., Zhang C.-M., Wan L., Wang J.-L., Kong Q.-Q., Lv C.-X., Li K.-X., Sun G.-H. A novel asymmetric supercapacitor with an activated carbon cathode and a reduced graphene oxide–cobalt oxide nanocomposite anode // *Journal of Power Sources*. **2013**. – V. 242. – P. 148-156.
290. Wang G., Wang H., Lu X., Ling Y., Yu M., Zhai T., Tong Y., Li Y. Solid-state supercapacitor based on activated carbon cloths exhibits excellent rate capability // *Advanced Materials*. **2014**. – V. 26, № 17. – P. 2676-2682.

291. Van K.L., Thi T.T.L. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor // *Progress in Natural Science: Materials International*. **2014**. – V. 24, № 3. – P. 191-198.
292. Fan L.-Q., Liu G.-J., Wu J.-H., Liu L., Lin J.-M., Wei Y.-L. Asymmetric supercapacitor based on graphene oxide/polypyrrole composite and activated carbon electrodes // *Electrochimica Acta*. **2014**. – V. 137. – P. 26-33.
293. Guan H., Fan L.-Z., Zhang H., Qu X. Polyaniline nanofibers obtained by interfacial polymerization for high-rate supercapacitors // *Electrochimica Acta*. **2010**. – V. 56, № 2. – P. 964-968.
294. Snook G.A., Kao P., Best A.S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes // *Journal of Power Sources*. **2011**. – V. 196, № 1. – P. 1-12.
295. Ghenaatian H.R., Mousavi M.F., Rahmanifar M.S. High performance hybrid supercapacitor based on two nanostructured conducting polymers: Self-doped polyaniline and polypyrrole nanofibers // *Electrochimica Acta*. **2012**. – V. 78. – P. 212-222.
296. Karandikar P.B., Talange D.B., Mhaskar U.P., Bansal R. Development, modeling and characterization of aqueous metal oxide based supercapacitor // *Energy*. **2012**. – V. 40, № 1. – P. 131-138.
297. Babu K.F., Subramanian S.P.S., Kulandainathan M.A. Functionalisation of fabrics with conducting polymer for tuning capacitance and fabrication of supercapacitor // *Carbohydrate Polymers*. **2013**. – V. 94, № 1. – P. 487-495.
298. Yin J.L., Park J.Y. Electrochemical investigation of copper/nickel oxide composites for supercapacitor applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. **2014**. – V. 39, № 29. – P. 16562-16568.
299. Sarma B., Ray R.S., Mohanty S.K., Misra M. Synergistic enhancement in the capacitance of nickel and cobalt based mixed oxide supercapacitor prepared by electrodeposition // *Applied Surface Science*. **2014**. – V. 300. – P. 29-36.
300. Sivaraman P., Bhattacharyya A.R., Mishra S.P., Thakur A.P., Shashidhara K., Samui A.B. Asymmetric supercapacitor containing poly(3-methyl thiophene)-

- multiwalled carbon nanotubes nanocomposites and activated carbon // *Electrochimica Acta*. **2013**. – V. 94. – P. 182-191.
301. Chen J., Jia C., Wan Z. Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor // *Synthetic Metals*. **2014**. – V. 189. – P. 69-76.
302. Zhou Y., Xu H., Lachman N., Ghaffari M., Wu S., Liu Y., Ugur A., Gleason K.K., Wardle B.L., Zhang Q.M. Advanced asymmetric supercapacitor based on conducting polymer and aligned carbon nanotubes with controlled nanomorphology // *Nano Energy*. **2014**. – V. 9. – P. 176-185.
303. De la Fuente Salas I.M., Sudhakar Y.N., Selvakumar M. High performance of symmetrical supercapacitor based on multilayer films of graphene oxide/polypyrrole electrodes // *Applied Surface Science*. **2014**. – V. 296. – P. 195-203.
304. Mastragostino M., Arbizzani C., Soavi F. Polymer-based supercapacitors // *Journal of Power Sources*. **2001**. – V. 97-98. – P. 812-815.
305. Lota K., Khomenko V., Frackowiak E. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2004**. – V. 65, № 2-3. – P. 295-301.
306. Jang J., Bae J., Choi M., Yoon S.-H. Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor // *Carbon*. **2005**. – V. 43, № 13. – P. 2730-2736.
307. Yan X., Tai Z., Chen J., Xue Q. Fabrication of carbon nanofiber–polyaniline composite flexible paper for supercapacitor // *Nanoscale*. **2011**. – V. 3, № 1. – P. 212-216.
308. Kotal M., Thakur A.K., Bhowmick A.K. Polyaniline-carbon nanofiber composite by chemical grafting approach and its supercapacitor application // *ACS Applied Materials and Interfaces*. **2013**. – V. 5, № 17. – P. 8374-8386.
309. Patil D.S., Pawar S.A., Devan R.S., Ma Y.R., Bae W.R., Kim J.H., Patil P.S. Improved electrochemical performance of activated carbon/polyaniline composite electrode // *Materials Letters*. **2014**. – V. 117. – P. 248-251.

310. Simon P., Gogotsi Yu. Materials for electrochemical capacitors // *Nature Materials*. **2008**. – V. 7, № 11. – P. 845-854.
311. Izadi-Najafabadi A., Yasuda S., Kobashi K., Yamada T., Futaba D.N., Hatori H., Yumura M., Iijima S., Hata K. Extracting the full potential of single-walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 V with high power and energy density // *Advanced Materials*. **2010**. – V. 22, № 35. – P. E235-E241.
312. Zhao Z.-L., Zhao H.-P., Wang J.-S., Zhang Z., Feng X.-Q. Mechanical properties of carbon nanotube ropes with hierarchical helical structures // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. **2014**. – V. 71. – P. 64-83.
313. Benítez-Martínez S., Valcárcel M. Graphene quantum dots in analytical science // *Trends in Analytical Chemistry*. **2015**. – V. 72. – P. 93-113.
314. Wen L., Song Z., Ma J., Meng W., Qin X. Low-temperature synthesis of few-layer graphene // *Materials Letters*. **2015**. – V. 160. – P. 255-258.
315. Ramamurthy P.C., Harrell W.R., Gregory R.V., Sadanadan B., Rao A.M. Mechanical properties of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite films // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. **2004**. – V. 791. – P. Q10.3.1-Q10.3.6.
316. Lu X., Dou H., Yuan C., Yang S., Hao L., Zhang F., Shen L., Zhang L., Zhang X. Polypyrrole/carbon nanotube nanocomposite enhanced the electrochemical capacitance of flexible graphene film for supercapacitors // *Journal of Power Sources*. **2012**. – V. 197. – P. 319-324.
317. Sousa P.M., Chu V., Conde J.P. Mechanical properties of polymer/carbon nanotube composite micro-electromechanical systems bridges // *Journal of Applied Physics*. **2013**. – V. 113, № 13. – P. 134508.
318. Fan W., Miao Y.-E., Zhang L., Huang Y., Liu T. Porous graphene–carbon nanotube hybrid paper as a flexible nano-scaffold for polyaniline immobilization and application in all-solid-state supercapacitors // *RSC Advances*. **2015**. – V. 5, № 39. – P. 31064-31073.
319. Zhu Z.-Z., Wang G.-C., Sun M.-Q., Li X.-W., Li C.-Z. Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline nanorods modified with

- sulfonated carbon nanotubes for supercapacitor applications // *Electrochimica Acta*. **2011**. – V. 56, № 3. – P. 1366-1372.
320. Zhou Y., Qin Z.-Y., Li L., Zhang Y., Wei Y.-L., Wang L.-F., Zhu M.-F. Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core-shell structures as supercapacitor electrode materials // *Electrochimica Acta*. **2010**. – V. 55, № 12. – P. 3904-3908.
321. Zawadzka E., Kuliński R., Szubzda B., Mazurek B. Polyaniline-multi-walled carbon nanotube shell-core composite as an electrode material in supercapacitors // *Materials Science-Poland*. **2009**. – V. 27, № 4/2. – P. 1271-1278.
322. Kim K.-S., Park S.-J. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the electrochemical performance of graphene nanocomposites for supercapacitor electrodes // *Electrochimica Acta*. **2011**. – V. 56, № 3. – P. 1629-1635.
323. Zhang W.-D., Xiao H.-M., Fu S.-Y. Preparation and characterization of novel polypyrrole-nanotube/polyaniline free-standing composite films via facile solvent-evaporation method // *Composites Science and Technology*. **2012**. – V. 72, № 15. – P. 1812-1817.
324. Schnoor T.I.W., Smith G., Eder D., Koziol K.K.K., Burstein G.T., Windle A.H., Schulte K. The production of aligned MWCNT/polypyrrole composite films // *Carbon*. **2013**. – V. 60. – P. 229-235.
325. Asadian E., Shahrokhian S., Irajizad A., Jokar E. In-situ electropolymerization of graphene nanoribbon/polyaniline composite film: application to sensitive electrochemical detection of dobutamine // *Sensors and Actuators B*. **2014**. – V. 196. – P. 582-588.
326. Cai J.J., Kong L.B., Zhang J., Luo Y.C., Kang L. A novel polyaniline/mesoporous carbon nano-composite electrode for asymmetric supercapacitor // *Chinese Chemical Letters*. **2010**. – V. 21, № 12. – P. 1509-1512.
327. Niu Z., Luan P., Shao Q., Dong H., Li J., Chen J., Zhao D., Cai L., Zhou W., Chen X., Xie S. A “skeleton/skin” strategy for preparing ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube/polyaniline films for high performance

- supercapacitor electrodes // *Energy and Environmental Science*. **2012**. – V. 5, № 9. – P. 8726-8733.
328. Fu C., Zhou H., Liu R., Zhongyuan H., Chen J., Kuang Y. Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites // *Materials Chemistry and Physics*. **2012**. – V. 132, № 2-3. – P. 596-600.
329. Wang T., Kiebele A., Ma J., Mhaisalkar S., Gruner G. Charge transfer between polyaniline and carbon nanotubes supercapacitors: improving both energy and power densities // *Journal of the Electrochemical Society*. **2011**. – V. 158, № 1. – P. A1-A5.
330. Gupta V., Miura N. Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors // *Electrochimica Acta*. **2006**. – V. 52, № 4. – P. 1721-1726.
331. Khomenko V., Frackowiak E., Béguin F. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations // *Electrochimica Acta*. **2005**. – V. 50, № 12. – P. 2499-2506.
332. Yoon S.-B., Yoon E.-H., Kim K.-B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications // *Journal of Power Sources*. **2011**. – V. 196, № 24. – P. 10791-10797.
333. Fedorovskaya E.O., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Supercapacitor performance of aligned carbon nanotube/polyaniline composite depending on the duration of aniline polycondensation // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. **2012**. – V. 20, № 4-7. – P. 519–522.
334. Yang M., Cheng B., Song H., Chen X. Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor // *Electrochimica Acta*. **2010**. – V. 55, № 4-7. – P. 7021-7027.
335. Meng C., Liu C., Chen L., Hu C., Fan S. Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors // *Nano Letters*. **2010**. – V. 10, № 10. – P. 4025-4031.

336. De Souza V.H.R., Oliveira M.M., Zarbin A.J.G. Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid–liquid interfaces // *Journal of Power Sources*. **2014**. – V. 260. – P. 34-42.
337. Paul S., Choi K.S., Lee D.J., Sudhagar P., Kang Y.S. Factors affecting the performance of supercapacitors assembled with polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite electrodes // *Electrochimica Acta*. **2012**. – V. 78. – P. 649-655.
338. Zhu Y., Shi K., Zhitomirsky I. Polypyrrole coated carbon nanotubes for supercapacitor devices with enhanced electrochemical performance // *Journal of Power Sources*. **2014**. – V. 268. – P. 233-239.
339. Liu F., Han G., Chang Y., Fu D., Li Y., Li M. Fabrication of carbon nanotubes/polypyrrole/carbon nanotubes/melamine foam for supercapacitor // *Journal of Applied Polymer Science*. **2014**. – V. 131, № 2.
340. Abdiryim T., Ubul A., Jamal R., Xu F., Rahman A. Electrochemical properties of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/single-walled carbon nanotubes composite synthesized by solid-state heating method // *Synthetic Metals*. **2012**. – V. 162, № 17-18. – P. 1604-1608.
341. Zhou Y., Lachman N., Ghaffari M., Xu H., Bhattacharya D., Fattahi P., Abidian M.R., Wu S., Gleason K.K., Wardle B.L., Zhanga Q.M. High performance hybrid asymmetric supercapacitor via nano-scale morphology control of graphene, conducting polymer, and carbon nanotube electrodes // *Journal Name*. **2014**. – V. 2, № 26. – P. 9964-9969.
342. Gorshina E.S., Rusinova T.V., Biryukov V.V., Morozova O.V., Shleev S.V., Yaropolov A.I. The dynamics of oxidase activity during cultivation of basidiomycetes from the genus *Trametes* Fr. // *Applied Biochemistry and Microbiology*. **2006**. – V. 42, № 6. – P. 558-563.
343. Ehresmann B., Imbault P., Weil J.H. Spectrophotometric determination of protein concentration in cell extracts containing tRNA's and rRNA's // *Analytical Biochemistry*. **1973**. – V. 54. – P. 454-463.

344. Kogan Ya.L., Davidova G.I., Knerelman E.I., Gedrovich G.V., Fokeeva L.S., Emelina L.V., Savchenko V.I. Kinetic peculiarities of chemical aniline polymerization // *Synthetic Metals*. **1991**. – V. 41-43, № 3. – P. 887-890.
345. Manohar S.K., MacDiarmid A.G. Polyaniline: pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine // *Synthetic Metals*. **1991**. – V. 41-43, № 3. – P. 711-714.
346. Wei Y., Hsueh K.F., Jang G.-W. Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit-potential measurements // *Polymer*. **1994**. – V. 35, № 16. – P. 3572-3575.
347. Haba Y., Segal E., Narkis M., Titelman G.I., Siegmann A. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion // *Synthetic Metals*. **1999**. – V. 106, № 1. – P. 59-66.
348. Mattoso L.H.C., Manohar S.K., MacDiarmid A.C., Epstein A.J. Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **1995**. – V. 33, № 8. – P. 1227-1234.
349. Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Trchova M., Ivanov V.F., Sazikov V.I., Razova A.B., Tverskoy V.A., Vannikov A.V. Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acids) with different rigidity of the polymer chain // *Polymer*. **2011**. – V. 52, № 12. – P. 2474-2484.
350. Shao L., Qiu J., Liu M., Feng H., Lei L., Zhang G., Zhao Y., Gao C., Qin L. Synthesis and characterization of water-soluble polyaniline films // *Synthetic Metals*. **2011**. – V. 161, № 9. – P. 806-811.
351. Guo B., Zhao Y., Wu W., Meng H., Zou H., Chen J., Chu G. Research on the preparation technology of polyaniline nanofiber based on high gravity chemical oxidative polymerization // *Chemical Engineering and Processing*. **2013**. – V. 70. – P. 1-8.
352. Yang H., Bard A.J. The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1992**. – V. 339, № 1-2. – P. 423-449.

353. Lim C.H., Yoo Y.J. Synthesis of *ortho*-directed polyaniline using horseradish peroxidase // *Process Biochemistry*. **2000**. – V. 36, № 3. – P. 233-241.
354. Milton A.J., Monkman A.P. A comparative study of polyaniline films using thermal analyses and IR spectroscopy // *Journal of Physics D: Applied Physics*. **1993**. – V. 26, № 9. – P. 1468-1474.
355. Ping Z., Nauer G.E., Neugebauer H., Theiner J. In situ Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectroscopic investigations on the base-acid transitions of different forms of polyaniline. Base–acid transition in the leucoemeraldine form // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **1997**. – V. 420, № 1-2. – P. 301-306.
356. Kulkarni M.V., Viswanath A.K., Marimuthu R., Seth T. Synthesis and characterization of polyaniline doped with organic acids // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **2004**. – V. 42, № 8. – P. 2043-2049.
357. Liu W., Kumar J., Tripathy S., Samuelson L. Enzymatic synthesis of conducting polyaniline in micelle solutions // *Langmuir*. **2002**. – V. 18, № 25. – P. 9696-9704.
358. Kababya S., Appel M., Haba Y., Titelman G.I., Schmidt A. Polyaniline–dodecylbenzene sulfonic acid polymerized from aqueous medium: a solid state NMR characterization // *Macromolecules*. **1999**. – V. 32, № 16. – P. 5357-5364.
359. Balakshin M.Yu., Evtuguin D.V., Neto C.P., Cavaco-Paulo A. Polyoxometalates as mediators in the laccase catalyzed delignification // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2001**. – V. 16, № 3-4. – P. 131–140.
360. Cantarella G., Galli C., Gentili P. Oxidation of non-phenolic substrates with the laccase/N-hydroxyacetanilide system: structure of the key intermediate from the mediator and mechanistic insight // *New Journal of Chemistry*. **2004**. – V. 28, № 3. – P. 366-372.
361. Euring M., Trojanowski J., Horstmann M., Kharazipour A. Studies of enzymatic oxidation of TMP-fibers and lignin model compounds by a laccase–mediator-system using different ¹⁴C and ¹³C techniques // *Wood Science and Technology*. **2012**. – V. 46, № 4. – P. 699-708.

362. Larson T.M., Anderson A.M., Rich J.O. Combinatorial evaluation of laccase-mediator system in the oxidation of veratryl alcohol // *Biotechnology Letters*. **2013**. – V. 35, № 2. – P. 225-231.
363. Zhu C., Zhang Z., Ding W., Xie J., Chen Y., Wu J., Chen X., Ying H. A mild and highly efficient laccase-mediator system for aerobic oxidation of alcohols // *Green Chemistry*. **2014**. – V. 16. – P. 1131-1138.
364. Huerta G., Ayala M. Oxidation of low density polyethylene by a laccase-mediator system // *New Biotechnology*. **2014**. – V. 31S. – P. S139.
365. Galletti P., Pori M., Funicello F., Soldati R., Ballardini A., Giacomini D. Laccase-mediator system for alcohol oxidation to carbonyls or carboxylic acids: toward a sustainable synthesis of profens // *ChemSusChem*. **2014**. – V. 7, № 9. – P. 2684-2689.
366. Ahmed M.S., Jeong H., You J.-M., Jeon S. Synthesis and characterization of an electrochromic copolymer based on 2,2':5',2''-terthiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene // *Applied Nanoscience*. **2012**. – V. 2, № 2. – P. 133-141.
367. Yin Y., Li Z., Jin J., Tusy C., Xia J. Facile synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) by acid-assisted polycondensation of 5-bromo-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine // *Synthetic Metals*. **2013**. – V. 175. – P. 97-102.
368. Feng W., Li Y., Wu J., Noda H., Fujii A., Ozaki M., Yoshino K. Improved electrical and optical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) via ordered microstructure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2007**. – V. 19, № 18. – P. 186220.
369. Siju C.R., Rao K.N., Ganesan R., Gopal E.S.R., Sindhu S. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nano structure using reverse microemulsion polymerization // *Physica Status Solidi C*. **2011**. – V. 8, № 9. – P. 2739-2741.
370. Dai Q., Li Y., Zhai L., Sun W. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT)-based π -conjugated oligomers: facile synthesis and excited-state properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2009**. – V. 206, № 2-3. – P. 164-168.

371. Posudievsky O.Yu., Konoshchuk N.V., Shkavro A.G., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Structure and electronic properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate) prepared under ultrasonic irradiation // *Synthetic Metals*. **2014**. – V. 195. – P. 335-339.
372. Soykan C., Coskun R., Kirbag S. Poly(crotonic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)–metal complexes with copper(II), cobalt(II), and nickel(II): synthesis, characterization and antimicrobial activity // *European Polymer Journal*. **2007**. – V. 43, № 9. – P. 4028-4036.
373. Guo G., An S. Structure and morphology of PVDF-g-PAMPS membrane // *Advanced Materials Research*. **2011**. – V. 197-198. – P. 1321-1324.
374. Tao W., Li Z., Pan D., Nie L., Yao S. Preparation, structure, and electrochemistry of a polypyrrole film doped with manganese(III)-substituted Dawson-type phosphopolyoxotungstate // *Journal of Chemical Physics*. **2005**. – V. 109, № 7. – P. 2666-2672.
375. Han Y., Qing X., Ye S., Lu Y. Conducting polypyrrole with nanoscale hierarchical structure // *Synthetic Metals*. **2010**. – V. 160, № 11-12. – P. 1159-1166.
376. Wen Q., Pan X., Hu Q.-X., Zhao S.-J., Hou Z.-F., Yu Q.-Z. Structure–property relationship of dodecylbenzenesulfonic acid doped polypyrrole // *Synthetic Metals*. **2013**. – V. 164. – P. 27-31.
377. Mahmud H.N.M.E., Kassim A., Zainal Z., Yunus W.M.M. Fourier transform infrared study of polypyrrole–poly(vinyl alcohol) conducting polymer composite films: evidence of film formation and characterization // *Journal of Applied Polymer Science*. **2006**. – V. 100, № 5. – P. 4107-4113.
378. Sun G., Zhang X., Kaspari C., Haberland K., Rappich J., Hinrichs K. In-Situ Monitoring the growth of polypyrrole films at liquid/solid interface using a combination of polarized infrared spectroscopy and reflectance anisotropy spectroscopy // *Journal of The Electrochemical Society*. **2012**. – V. 159, № 10. – P. H811-H815.
379. Soykan C., Coşkun R., Kirbağ S., Şahin E. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-

- co-crotonic acid) // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. **2007**. – V. 44, № 1. – P. 31-39.
380. Wu T.-M., Lin Y.-W. Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: preparation, characterization and properties // *Polymer*. **2006**. – V. 47, № 10. – P. 3576-3582.
381. Louarn G., Lapkowski M., Quillard S., Pron A., Buisson J.P., Lefrant S. Vibrational properties of polyanilines – isotope effects // *Journal of Chemical Physics*. **1996**. – V. 100, № 17. – P. 6998-7006.
382. Абаляева В.В., Богатыренко В.Р., Аношкин И.В., Ефимов О.Н. Композитные материалы на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок. Морфология и электрохимическое поведение // *Высокомолекулярные Соединения, Серия Б*. **2010**. – Т. 52, № 4. – P. 724-735.
383. Stejskal J., Kratochvíl P., Špírková M. Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline // *Polymer*. **1995**. – V. 36, № 21. – P. 4135-4140.