

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА С ИОНАМИ МЕДИ И КОБАЛЬТА КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

© А. С. Озерин¹, Т. С. Куркин², Ф. С. Радченко¹, Ю. В. Шулевич¹, И. А. Новаков¹

¹ Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28

² Институт синтетических полимерных материалов им Н. С. Ениколопова РАН,
117393, г. Москва, Профсоюзная ул., д. 70
E-mail: asozerin@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 сентября 2020 г.

После доработки 14 декабря 2020 г.

Принята к публикации 29 декабря 2020 г.

Определены условия образования тройного комплекса полиэтиленimina с ионами меди и кобальта, при которых ионы металлов оказываются преимущественно связаны с макромолекулой стабилизатора полиэтиленimina. Получены металлические частицы в условиях различного связывания ионов металлов со стабилизатором. При восстановлении ионов кобальта и меди в присутствии полиэтиленimina независимо от способа связывания ионов металлов со стабилизатором образуются наноразмерные металлические частицы Си и Со. Металлические частицы, полученные с использованием предварительно приготовленного тройного комплекса полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} , характеризуются формой, близкой к сферической, и меньшими характерными размерами по сравнению с частицами, полученными в отсутствие такого комплекса. В последнем случае частицы представляют собой анизометричные вытянутые в одном направлении агрегаты.

Ключевые слова: полиэтиленimin; комплексы; металлические частицы; наночастицы; ионы кобальта; ионы меди

DOI: 10.31857/S0044461821020109

Композитные материалы на основе макромолекул полимеров и наноразмерных биметаллических частиц находят все более широкое применение [1, 2]. В последние годы развиваются методы, позволяющие получать биметаллические частицы в присутствии полимеров, в том числе псевдоматричным методом путем восстановления ионов металлов [2].

При увеличении размера частицы возрастают площадь ее поверхности и суммарная энергия взаимодействия звеньев макромолекулы полимера с активными центрами на поверхности металлической частицы. При достижении определенного размера частицы макромолекула полимера необратимо адсорбируется на поверхности частицы, образуя экран, препятствующий дальнейшему росту частицы [3]. Размерные характеристики образующейся частицы зависят от соотношения скорости роста частицы и скорости вза-

имодействия частицы с макромолекулой полимера с образованием изолирующего экрана. В разбавленных растворах полимеров увеличение скорости взаимодействия образующихся частиц с макромолекулами полимеров может быть достигнуто при условии предварительного образования комплекса макромолекул полимера с ионами металлов. В этом случае частицы твердой фазы будут образовываться преимущественно внутри макромолекулярных клубков полимера (нанореакторах), а не во всем объеме раствора [4]. Изменяя условия получения биметаллических частиц в нанореакторах, можно регулировать не только состав биметаллических частиц, но и их размеры.

Цель работы — исследование закономерностей образования комплекса полиэтиленimina (ПЭИ) с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} и использования его в качестве прекурсора для получения биметаллических частиц.

Экспериментальная часть

В работе использовался полиэтиленимин молекулярной массы 25 000 (Aldrich Chemical Co, Inc.), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich Chemical Co, Inc.), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich Chemical Co, Inc.), NaBH_4 (99%, Aldrich Chemical Co, Inc.), H_2SO_4 0.1 моль·л⁻¹ стандарт-титр (ООО «Экрес-Аналитика»).

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, полученную двойной перегонкой кипячением с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (НПП Химэлектроника).

Приготовление раствора комплекса полиэтиленимина с ионами меди (ПЭИ- Cu^{2+}) проводили смешением водного раствора 0.01 моль·л⁻¹ полиэтиленимина с водным раствором 0.001 моль·л⁻¹ CuSO_4 при интенсивном перемешивании. В итоговом растворе получали комплекс с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и pH 8.2.

Спектрофотометрическое титрование водного раствора комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$, концентрацией полиэтиленимина 0.005 моль·л⁻¹ и pH 8.2 проводили водным раствором 0.025 моль·л⁻¹ CuSO_4 при постоянном интенсивном перемешивании. После каждого добавления порции титранта отбирали аликвоту для регистрации спектров поглощения в интервале длин волн 200–1000 нм с шагом 2 нм. После регистрирования спектра раствор аликвоты возвращали в стакан для титрования. Регистрацию спектров поглощения проводили с помощью спектрофотометра СФ-2000 (ОКБ «Спектр») с использованием кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Кондуктометрическое титрование раствора 0.005 моль·л⁻¹ полиэтиленимина при pH 8.2 и 2.0 проводили водными растворами 0.05 моль·л⁻¹ CuSO_4 и CoSO_4 . Измерение электропроводности проводили с использованием кондуктометра inoLabCond 7110 (Xylem Analytics GmbH & Co. KG, WTW). Величину pH растворов солей и полиэтиленимина доводили до 2.0 добавлением раствора 0.1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 при перемешивании.

Кондуктометрическое титрование раствора комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и концентрацией полиэтиленимина 0.005 моль·л⁻¹, pH 8.2 проводили водным раствором 0.025 моль·л⁻¹ CoSO_4 .

Комплекс полиэтиленимина с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} с мольными отношениями $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.037$ для получения частиц по

способу 1 готовили последовательным смешением водных растворов 0.01 моль·л⁻¹ полиэтиленимина, 0.002 моль·л⁻¹ CuSO_4 , 0.0008 моль·л⁻¹ CoSO_4 (pH 8.2).

Для получения частиц по способу 2 готовили смесь раствора полиэтиленимина с растворами CuSO_4 и CoSO_4 аналогично способу 1, итоговый раствор подкисляли раствором 0.1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 , доводя pH до 2.0.

Получение частиц обоими методами проводили восстановлением катионов металлов NaBH_4 , внося при интенсивном перемешивании свежеприготовленного раствора NaBH_4 0.1 моль·л⁻¹ в смесь полиэтиленимина CuSO_4 и CoSO_4 . После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения газа.

pH растворов определяли при помощи pH-метра pH 300 (Hanna Instruments, Inc.) со стеклянным электродом HI 1131 и перемешивающим устройством с магнитным элементом.

Для определения размеров полученных частиц использовали электронный микроскоп LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss MicroImaging GmbH) при ускоряющем напряжении 100 кВ и с разрешающей способностью 0.2–0.3 нм. Образцы получали непосредственно перед измерением. Каплю исследуемого раствора помещали на подложку из формвара и высушивали при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц использовали программный комплекс ImageJ [5], обрабатывали выборку из 500–600 частиц.

Обсуждение результатов

В работах [6–8] были исследованы закономерности комплексообразования полиэтиленимина с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} по отдельности. Было показано, что комплексы ПЭИ- Cu^{2+} и ПЭИ- Co^{2+} образуются в нейтральной и слабощелочной среде, комплекс ПЭИ- Cu^{2+} характеризуется большей устойчивостью, чем комплекс ПЭИ- Co^{2+} . Следовательно, при одновременном присутствии в растворе ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и макромолекул полиэтиленимина при избытке ионов металлов преимущественно будет образовываться комплекс ПЭИ- Cu^{2+} .

Исходя из вышесказанного для получения медно-кобальтовых частиц в присутствии полиэтиленимина по способу 1 нами был предложен следующий порядок приготовления комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} . Сначала готовят раствор комплекса ПЭИ- Cu^{2+} , в котором ионы Cu^{2+} будут образовывать связи только с частью функциональных групп полиэтиленимина.

Затем к полученному раствору добавляют раствор CoSO_4 в количестве, необходимом для образования тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} . На кривых кондуктометрического титрования раствора полиэтиленimina растворами CuSO_4 и CoSO_4 (рис. 1) можно выделить два характерных участка. Первый пологий участок соответствует образованию комплексов, второй — накоплению в растворе избыточных ионов солей металлов. Таким образом, составы комплексов ПЭИ- Cu^{2+} $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.19$ и ПЭИ- Co^{2+} $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.20$.

Полученные результаты позволяют предположить, что для приготовления тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} сначала необходимо приготовить комплекс ПЭИ- Cu^{2+} состава $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$, а затем к нему добавить раствор CoSO_4 при отношении $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$. Однако механизм комплексообразования ионов кобальта с макромолекулами комплекса ПЭИ- Cu^{2+} может отличаться от механизма комплексообразования с макромолекулами не связанного в комплекс полиэтиленimina. Поэтому методами спектрофотометрического (рис. 2) и кондуктометрического (рис. 3) титрования были изучены закономерности комплексообразования ионов Co^{2+} с комплексом ПЭИ- Cu_2 состава $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$.

Спектр тройного комплекса характеризуется наличием плеча оптической плотности в области длин волн 350–500 нм, которое может соответствовать комплексообразованию ионов Co^{2+} с функциональными группами полиэтиленimina. При этом в спектре сохраняется максимум в интервале длин волн 600–680 нм, характерный для комплекса ПЭИ- Cu^{2+} (рис. 2).

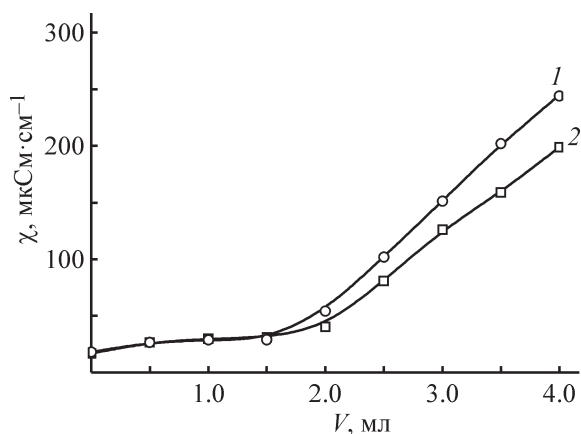


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования раствора полиэтиленimina раствором соли металла: 1 — CoSO_4 , 2 — CuSO_4 , pH 8.2. Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.005, CoSO_4 — 0.05, CuSO_4 — 0.05.

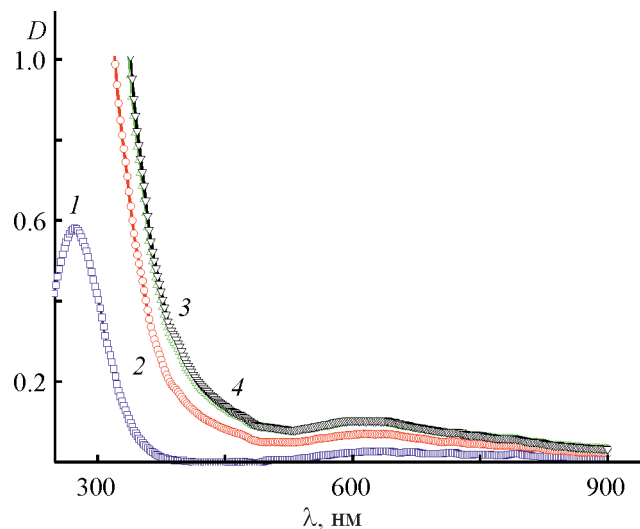


Рис. 2. Спектры поглощения исходного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ (1) и тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} с мольными отношениями $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}]$: 2 — 0.03, 3 — 0.04, 4 — 0.05.

Концентрация полиэтиленimina 0.005 моль·л⁻¹.

Величина оптической плотности при длине волны 400 нм (середина плеча 350–500 нм) возрастает пропорционально количеству добавленного раствора CoSO_4 . Следовательно, изменение величины оптической плотности при длине волны 400 нм можно использовать для изучения комплексообразования ионов Co^{2+} с комплексом ПЭИ- Cu^{2+} .

При достижении мольного отношения $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.04$ дальнейшее прибавление раствора соли

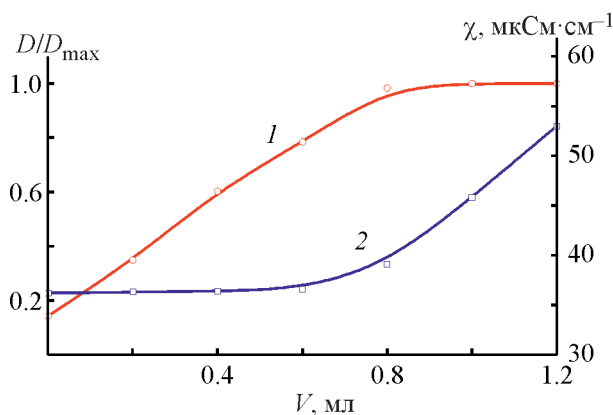


Рис. 3. Кривые титрования раствора комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ раствором CoSO_4 . Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.005, CoSO_4 — 0.025. 1 — спектрофотометрическое титрование, 2 — кондуктометрическое титрование.

кобальта не приводит к изменению оптической плотности. Следовательно, можно предположить, что при данном мольном отношении достигается предельный состав тройного комплекса.

По данным кондуктометрического титрования (рис. 3, кривая 2), предельный состав тройного комплекса достигается при мольном отношении $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.037$. Составы, полученные с помощью двух независимых методов, хорошо согласуются между собой.

Следует также отметить, что определенное экспериментально предельное содержание ионов кобальта в тройном комплексе оказалось в 2.5 раза меньше, чем предполагалось ранее. Таким образом, можно сделать вывод, что не все доступные после образования комплекса полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} функциональные группы полиэтиленimina участвуют в образовании комплексных связей с ионами Co^{2+} .

Важно также отметить, что при смешивании водных растворов полиэтиленimina, CuSO_4 и CoSO_4 либо возможно образование тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} , либо часть макромолекул полиэтиленimina оказывается связанными только с ионами Cu^{2+} , а другая часть — с ионами Co^{2+} . В пользу образования тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} косвенно свидетельствуют различия в мольных составах $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}]$ в двойном комплексе ПЭИ- Co^{2+} и в случае добавления раствора CoSO_4 к раствору комплекса ПЭИ- Cu^{2+} .

Для подтверждения того, что при добавлении ионов Co^{2+} к раствору комплекса ПЭИ- Cu^{2+} образу-

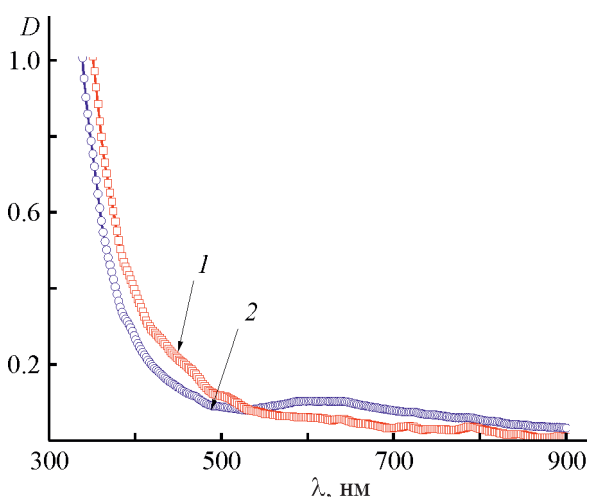


Рис. 4. Спектры комплексов ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} , полученные теоретически (1), смешиванием комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и раствора CoSO_4 (2).

Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.005, CoSO_4 — 0.025.

ется тройной комплекс, а не смесь двух комплексов ПЭИ- Cu^{2+} и ПЭИ- Co^{2+} , было проведено сравнение спектра, полученного от раствора, содержащего смесь полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} (рис. 4, кривая 2), со спектром, полученным математическим сложением экспериментально полученных спектров комплексов ПЭИ- Cu^{2+} и ПЭИ- Co^{2+} (рис. 4, кривая 1). Данные спектры имеют существенные различия, что является доказательством образования тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} .

Для получения медно-кобальтовых частиц в присутствии полиэтиленimina по способу 2 необходимо определить условия, при которых не будет происходить комплексообразование полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} . В работах [6, 7] было показано, что при титровании водных растворов комплексов ПЭИ- Cu^{2+} и ПЭИ- Co^{2+} раствором кислоты отсутствует скачок кривой титрования. Был сделан вывод, что изменение pH среды не является эффективным способом регулирования состава комплексов ПЭИ- Me^{2+} . Спектрофотометрическим методом анализа было показано, что уменьшение pH среды приводит к диссоциации комплексов ПЭИ- Me^{2+} [6, 7]. Принимая во внимание полученные ранее результаты, для определения возможности комплексообразования полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} в кислой среде провели кондуктометрическое титрование раствора полиэтиленimina растворами CuSO_4 и CoSO_4 при pH 2.0 (рис. 5).

На кривых кондуктометрического титрования отсутствует характерный для комплексообразования излом (рис. 5). Такой вид кривых соответствует на-

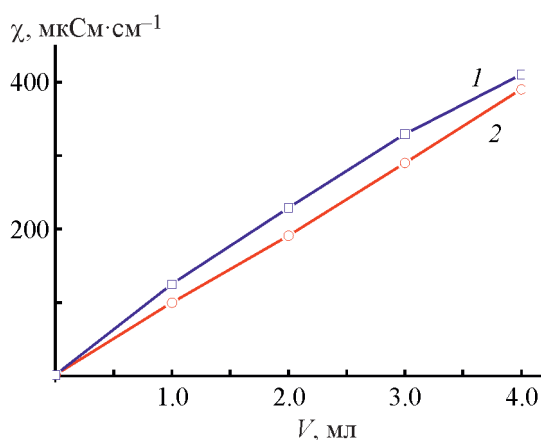


Рис. 5. Кривые кондуктометрического титрования раствора полиэтиленimina раствором соли металла: 1 — CoSO_4 , 2 — CuSO_4 , pH 2.0.

Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.005, CoSO_4 — 0.05, CuSO_4 — 0.05.

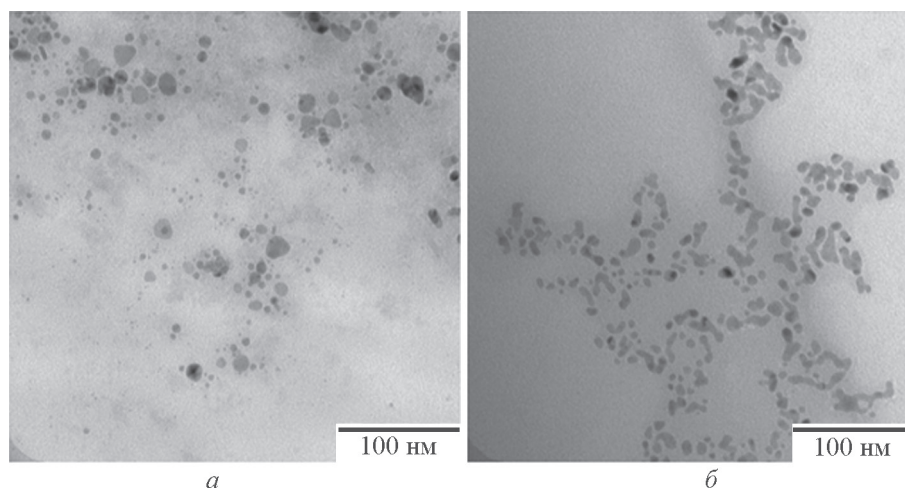


Рис. 6. Микрофотографии дисперсий, полученных в смеси полиэтиленimina, CuSO_4 и CoSO_4 при pH 8.2 (а) и pH 2.0 (б).

Концентрация (моль \cdot л $^{-1}$): полиэтиленimina — 0.01, CuSO_4 — 0.002, CoSO_4 — 0.0008.

коплению в растворе не связанных в комплекс с полиэтиленiminiном ионов солей металлов.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при pH 2.0 ионы металлов оказываются не связанными в комплекс с полиэтиленiminiном, а находятся в свободном состоянии во всем объеме раствора. В подобранных и описанных выше условиях были получены металлические частицы.

Дисперсия, полученная согласно способу 1 (рис. 6, а), содержит частицы, форма которых близка к сферической. Форма частиц дисперсии, полученной согласно способу 2, анизометрична. Частицы сильно вытянуты в одном направлении, состоят из агрегатов более мелких частиц, имеющих глобулярную форму.

Оба типа дисперсий характеризуются бимодальным распределением частиц по размерам (2–7 и 7–20 нм) (рис. 7, а, б). В дисперсии, полученной по способу 1, преобладающей является мода, относящаяся к малым размерам частиц. В дисперсии, полученной по способу 2, вклад в распределение по размерам мод, относящихся к малым и большим размерам частиц, примерно одинаков. Отметим, что для дисперсии, полученной по способу 1, обе моды в распределении частиц по размерам относятся к частицам с формой, близкой к сферической, в то время как для второй дисперсии — только мода, относящаяся к малым размерам частиц. Это означает, что процесс получения частиц по способу 1 является кинетически контролируемым процессом, в котором фактор

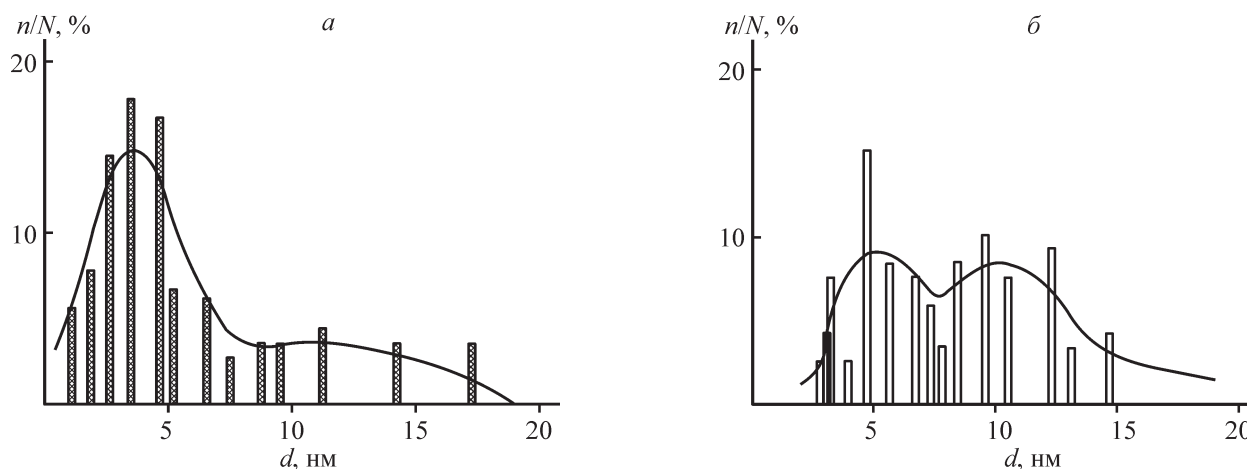


Рис. 7. Распределение по размерам частиц дисперсий, полученных в смеси полиэтиленimina, CuSO_4 и CoSO_4 при pH 8.2 (а) и pH 2.0 (б).

Концентрация (моль \cdot л $^{-1}$): полиэтиленimina — 0.01, CuSO_4 — 0.002, CoSO_4 — 0.0008.

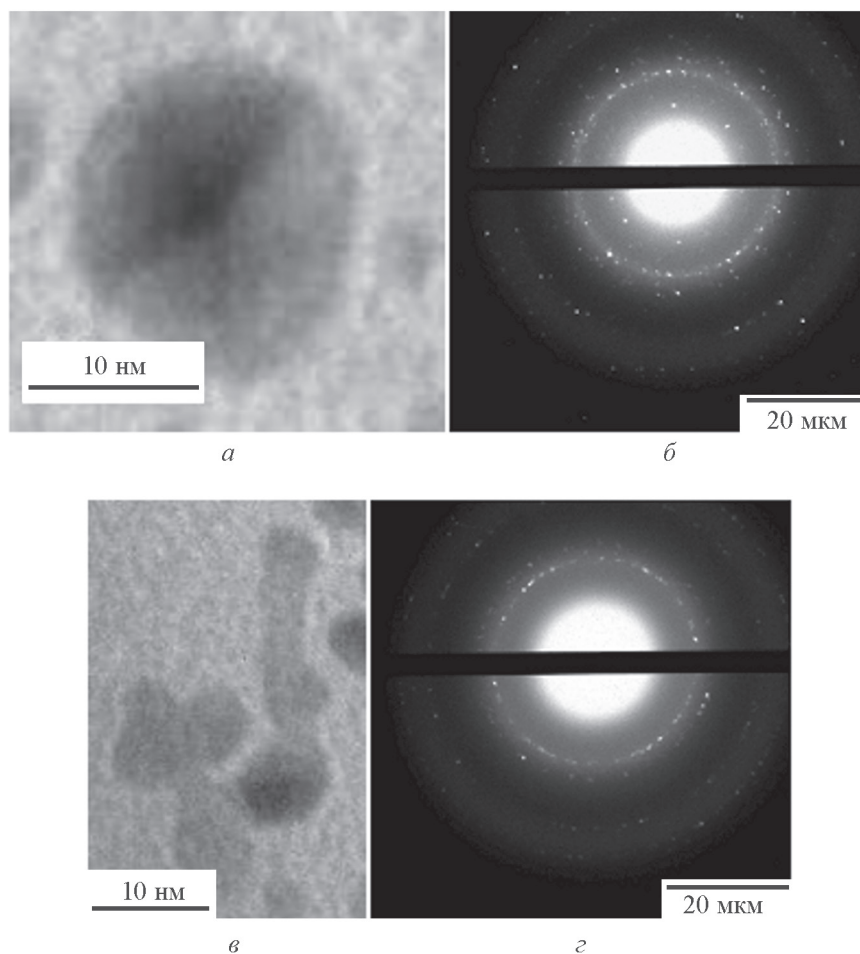


Рис. 8. Микрофотографии индивидуальных частиц и дифрактограммы дисперсий, полученных в смеси полиэтиленimina, CuSO_4 и CoSO_4 при pH 8.2 (*a*, *б*) и pH 2.0 (*в*, *г*).

Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.01, CuSO_4 — 0.002, CoSO_4 — 0.0008.

стерической стабилизации макромолекулярным стабилизатором полиэтиленимином играет решающую роль. В свою очередь процесс получения частиц по способу 2 является диффузионно-контролируемым процессом, результатом которого является формирование протяженных агрегатов частиц.

Анализ дифрактограмм (рис. 8, *б*, *г*), полученных от ансамбля частиц, показал наличие рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям кристаллических решеток меди и кобальта.

На микрофотографии отдельных частиц наблюдаются области с заметно различающимся контрастом (рис. 8, *a*, *в*). Такое различие контраста обычно связывают с образованием биметаллических частиц со структурой типа ядро–оболочка, в которой на поверхности частицы одного металла формируется кристаллическая решетка другого металла [9–11]. В рамках настоящей работы подробные исследования структуры (например, методом энергодисперсионной спектроскопии с предельно сфокусированным

пучком электронов диаметром 1.5 нм [11]) не проводились, поэтому детально охарактеризовать природу дисперсий, полученных по способам 1 и 2, не представляется возможным.

Выводы

При pH 8.2 и мольных отношениях $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.037$ происходит образование тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} , в котором ионы металлов оказываются преимущественно связаны с макромолекулой стабилизатора полиэтиленимином. В кислой среде при pH 2.0 ионы металлов не образуют комплекс с полиэтиленимином и находятся в объеме раствора в свободном состоянии. При восстановлении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в присутствии полиэтиленимином независимо от способа связывания ионов металлов со стабилизатором образуются наноразмерные металлические частицы Cu и Co. Композитные материалы на основе полимеров и та-

ких частиц могут быть в дальнейшем использованы для получения мультifункциональных носителей активных веществ с магнитными свойствами и катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью и селективностью.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00594.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. С. Озерин проводил синтез комплексов полиэтиленimina с ионами металлов и получение биметаллических частиц с использованием комплексов; Ю. В. Шулевич — спектрофотометрические исследования комплексообразования полиэтиленimina с ионами металлов; Ф. С. Радченко — кондуктометрические исследования образцов комплексов; Т. С. Куркин — анализ и расчет дифрактограмм дисперсий частиц; И. А. Новаков поставил задачи исследования.

Информация об авторах

Озерин Александр Сергеевич, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7447-5055>.

Куркин Тихон Сергеевич, к.ф.-м.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0720-2903>.

Шулевич Юлия Владимировна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2944-4361>.

Радченко Филипп Станиславович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7729-915X>.

Новаков Иван Александрович, академик РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>.

Список литературы

- [1] Rosi N. Mirkin C. A. Nanostructures in biodiagnostics // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1547–1562. <https://doi.org/10.1021/cr030067f>
- [2] Эллерт О. Г., Цодиков М. В., Николаев С. А., Новоторцев В. М. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718–732 [Ellert O. G., Novotortsev V. M., Tsodikov M. V., Nikolaev S. A. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: Synergistic effects and structural organization of active components // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. N 8. P. 718–732. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>].
- [3] Панисов И. М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39Б. № 3. С. 562–570 [Papisov I. M. Matrix polymerization and other matrix and pseudomatrix processes as a method to obtain composite materials // Polym. Sci. Ser. B. 1997. V. 39. P. 122–133].
- [4] Сергеев Б. М., Лопатина Л. И., Прусов А. Н., Сергеев Г. Б. Образование кластеров серебра при борогидридном восстановлении AgNO₃ в водных растворах полиакрилата // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 1. С. 79–86 [Sergeev B. M., Lopatina L. I., Prusov A. N., Sergeev G. B. Formation of silver clusters by borohydride reduction of AgNO₃ in polyacrylate aqueous solutions // Colloid J. 2005. V. 67. N 1. P. 72–78. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0055-y>].
- [5] Schneider C. A., Rasband W. S., Eliceiri K. W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of image analysis // Nat. Methods. 2012. V. 9. P. 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
- [6] Устякина Д. Р., Чевтаев А. С., Табунищиков А. И., Озерин А. С., Радченко Ф. С., Новаков И. А. Комплексы полиэтиленimina с ионами Cu²⁺ в водных растворах в качестве прекурсоров для получения наноразмерных частиц меди // Высокомолекуляр. соединения. 2019. Т. 61Б. № 3. С. 179–183 [Ustyakina D. R., Chevtaev A. S., Tabunshchikov A. I., Ozerin A. S., Radchenko F. S., Novakov I. A. Polyethyleneimine with Cu²⁺ ions in aqueous solutions as precursors for obtaining copper nanoparticles // Polym. Sci. Ser. 2019. V. 61. P. 261–265. <https://doi.org/10.1134/S1560090419030151>].
- [7] Новаков И. А., Радченко Ф. С., Озерин А. С., Чевтаев А. С., Табунищиков А. И., Устякина Д. Р. Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами кобальт (II) и никель (II) в водных растворах // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2019. № 5 (228). С. 74–78.
- [8] Kislenco V. N., Oliynyk L. P. Complex formation of polyethyleneimine with copper(II), nickel(II), and cobalt(II) ions // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2002. V. 40. P. 914–922. <https://doi.org/10.1002/pola.10157>
- [9] Zezin A. A., Klimov D. I., Zezina E. A., Mkrtychyan K. V., Feldman V. I. Controlled radiation-chemical synthesis of metal polymer nanocomposites in the films of

- interpolyelectrolyte complexes: Principles, prospects and implications // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 169. ID 108076.
<http://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.030>
- [10] *Korir D. K., Gwalani B., Joseph A., Kamras B., Arvapally R. K., Omary M. A., Marpu S. B.* Facile photochemical syntheses of conjoined nanotwin gold-silver particles within a biologically-benign chitosan polymer // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 596–601. <https://doi.org/10.3390/nano9040596>
- [11] *Donghong D., Huihong L., Xiu Y., Huikai W., Shibin L.* Anodic behavior of carbon supported Cu@Ag core-shell nanocatalysts in direct borohydride fuel cells // *J. Power Sources*. 2015. V. 293. P. 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.086>
-