

Т. Н. Кропачева, И. Л. Савельев

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЗОЛЯ ПАЛЛАДИЙ-ХИТОЗАН И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Ключевые слова: палладий, хитозан, наночастицы, осаждение меди, катализ.

Представлены результаты исследования нового способа получения коллоидного раствора, содержащего наночастицы металлического палладия. Ионы Pd(II) восстанавливались из раствора H_2PdCl_4 при комнатной температуре в присутствии биополимера хитозана $(C_6H_{11}O_4N)_n$ ($n \approx 3100$, степень деацелирования 90%) с использованием гипофосфита натрия NaH_2PO_2 . Процесс контролировался с помощью спектрофотометрии по образованию широкой полосы плазмонного резонанса наночастиц металлического палладия. Оптимальные условия для быстрого (5-10 мин) получения стабильного гидрозоля были достигнуты при соотношении Pd: $C_6H_{11}O_4N = 1:90$ и избытке восстановителя ($NaH_2PO_2 : Pd > 20$). При недостатке хитозана в растворах происходит образование осадка палладиевой черни. Полученные растворы сохраняют стабильность более 30 дней при комнатной температуре и выдерживают нагревание до 80°C. Анализ ИК спектров в области колебаний amino-групп хитозана подтвердил, что взаимодействие Pd(II) с хитозаном носит электростатический характер с участием протонированных NH_3^+ групп хитозана и аниона $[PdCl_4]^{2-}$. Каталитическая активность гидрозоля палладия была продемонстрирована в реакции восстановления Cu(II) до металла. При добавлении катализатора при соотношении Cu(II) : Pd = 2000: 1 степень осаждения порошкообразной меди за 20 минут при 80°C достигала 90%. Механизм катализа предполагает активацию гипофосфит-иона на поверхности палладия с последующим переходом процесса в автокаталитический режим. Высокая каталитическая активность полученных коллоидных растворов палладия делает их перспективными для использования в процессах химического меднения.

Т. N. Kropacheva, I. L. Saveljev

PREPARATION OF PALLADIUM-CHITOSAN HYDROSOL AND ITS CATALYTIC ACTIVITY IN COPPER PRECIPITATION REACTION

Keywords: palladium, chitosan, nanoparticles, copper precipitation, catalysis.

The results of a study of a new method for obtaining a colloidal solution containing metallic palladium nanoparticles are presented. Pd(II) ions were reduced from a H_2PdCl_4 solution at room temperature in the presence of chitosan biopolymer $(C_6H_{11}O_4N)_n$ ($n \approx 3100$, degree of deacetylation 90%) using sodium hypophosphite NaH_2PO_2 . The process was monitored using spectrophotometry for the formation of a broad plasmon resonance band of metallic palladium nanoparticles. Optimum conditions for rapid (5-10 min) formation of stable hydrosol were achieved at the ratio Pd: $C_6H_{11}O_4N = 1:90$ and excess of reducing agent ($NaH_2PO_2 : Pd > 20$). When there is a deficiency of chitosan in the solutions, palladium black precipitate is formed. The obtained solutions remain stable for more than 30 days at room temperature and withstand heating to 80°C. Analysis of the IR spectra in the region of vibrations of amino groups of chitosan confirmed that the interaction of Pd(II) with chitosan occurs via electrostatic mechanism involving protonated NH_3^+ groups of chitosan and anionic $[PdCl_4]^{2-}$. The catalytic activity of palladium hydrosol was demonstrated in the reaction of Cu(II) reduction to metal. When adding a catalyst at a ratio of Cu(II) : Pd = 2000: 1, the degree of precipitation of powdered copper in 20 minutes at 80°C reached 90%. The mechanism of catalysis involves activation of the hypophosphite ion on the palladium surface with subsequent transition of the process to the autocatalytic mode. The high catalytic activity of the obtained colloidal palladium solutions makes them promising for use in chemical copper plating processes.

Введение

Наночастицы (НЧ) благородных и неблагородных металлов в форме водных и неводных коллоидных растворов находят разнообразное практическое применение (катализ, сенсоры, биомедицина и пр.) [1, 2]. Одним из методов их получения является восстановление соединений металлов в присутствии стабилизирующих агентов. Новым направлением в стабилизации металлических НЧ является использование биополимера хитозана, получаемого путем деацелирования природного хитина. Хитозан широко известен своей способностью прочно связывать ионы различных металлов (прекурсоров синтеза металлических НЧ) благодаря наличию в его составе аминокислотных остатков, содержащих координационно-активные amino- и гидроксо-группы [3, 4]. В литературе имеются сведения об использовании хитозана в качестве стабилизатора

коллоидных растворов золота, серебра, платины, меди [5-9]. Однако, информации о возможности получения НЧ палладия в растворах с использованием хитозана нет. Основной областью применения НЧ палладия является катализ [2]. Так, применяемая при производстве печатных плат технология химического меднения использует в качестве активатора поверхности диэлектриков коллоидные растворы палладия (оловянно-палладиевый, палладий-полимерный). Хорошая адгезия частиц палладия создает на поверхности каталитически активные центры, на которых далее происходит осаждение меди. Можно ожидать, что аналогичную функцию могут выполнять и НЧ палладия, удерживаемые макромолекулами хитозана. В связи с этим, целью настоящей работы являлось получение коллоидных растворов (гидрозолей) палладия, стабилизированных

хитозаном, и демонстрация их каталитических свойств в реакции химического осаждения меди в растворах, что является необходимым условием для дальнейшего получения каталитически активных поверхностей для процесса химического меднения.

Экспериментальная часть

В работе использовался препарат хитозана производства ООО «Биопрогресс» (молярная масса $5 \cdot 10^5$ г/моль, степень деацелирования 90 %, сорбционная емкость по ионам Cu(II) 50 мг/г). Для получения 0,5% (по массе) раствора хитозана, навеска хитозана была диспергирована в 0,1 моль/дм³ растворе CH₃COOH путем УЗ-обработки суспензии.

Исходный раствор Pd(II) с концентрацией 0,05 моль/дм³ готовили путем растворения навески PdCl₂ в растворе HCl (0,1 моль/дм³).

Коллоидный раствор металлического палладия (Pd⁰/Хит) был получен путем восстановления ионов Pd(II), связанных с хитозаном. Восстановителем служил свежеприготовленный водный раствор гипохлорита натрия NaH₂PO₂. Контроль за процессом восстановления проводили путем измерения спектров поглощения растворов в области 200 – 800 нм. Полученный в результате раствор Pd⁰/Хит хранился при комнатной температуре.

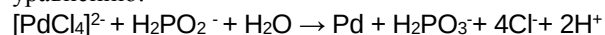
ИК-Фурье спектры образцов регистрировали на спектрометре ФСМ- 2201 в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹. Для получения образцов был использован порошок исходного хитозана, а также пленка выпаренного на воздухе уксуснокислого раствора хитозана (или с добавлением к нему солянокислого раствора PdCl₂). Порошок, полученный путем растирания пленки, был смешан с KBr для прессования таблетки.

Каталитическая активность коллоидного раствора палладия была протестирована в реакции химического восстановления меди из водного раствора CuSO₄ с использованием в качестве восстановителя гипохлорита натрия NaH₂PO₂. Для этого к термостатируемому (80°C) раствору CuSO₄ (~0,1 моль/дм³) с добавками раствора Pd⁰/Хит прибавлялся восстановитель NaH₂PO₂ в мольном соотношении Cu(II): NaH₂PO₂ = 1: 2. Контроль за количеством осажденной в течении 20 мин меди проводился путем измерения оптической плотности раствора при длине волны 830 нм после предварительного удаления осадка меди путем центрифугирования.

Результаты и их обсуждение

Для разработки простого и легко воспроизводимого метода получения коллоидного раствора палладия нами впервые предложено использовать в качестве стабилизатора наночастиц водный раствор биополимера хитозана. Ранее хитозан применялся лишь как твердая подложка для получения каталитически активных наночастиц палладия. В отличие от часто используемых для получения гидрозолей различных металлов восстановителей (водород, гидразин, спирты, NaBH₄, формальдегид, лимонная кислота), в настоящей работе качестве восстановителя был выбран

гипохлорит натрия NaH₂PO₂, что позволяет вести процесс восстановления в слабокислой среде в мягких хорошо контролируемых условиях при комнатной температуре. Реакция протекает по уравнению:



Для характеристики содержания хитозана в растворе, наряду с массовым содержанием, было использовано мольное соотношение между палладием и мономерным звеном молекулы хитозана– аминоглюкозным остатком состава C₆H₁₁O₄N (M=161 г/моль). Так, для концентрации хитозана в растворе 0,5% (по массе) молярная концентрация C₆H₁₁O₄N составляет ~31 ммоль/дм³. В пересчете на молярную концентрацию хитозана (для значения молярной массы хитозана $5 \cdot 10^5$ г/моль, т.е. ~3100 мономерных единиц в молекуле хитозана) это составляет ~0,01 ммоль/дм³.

Спектр поглощения [PdCl₄]²⁻ в растворе хитозана характеризуется интенсивной полосой поглощения в УФ области спектра (220 нм) и менее интенсивным максимумом в видимом диапазоне (450 нм) (рис.1). Образующийся в ходе восстановления зеленовато-коричневый раствор характеризуется интенсивной широкой полосой плазмонного резонанса наночастиц металлического палладия [9, 10].

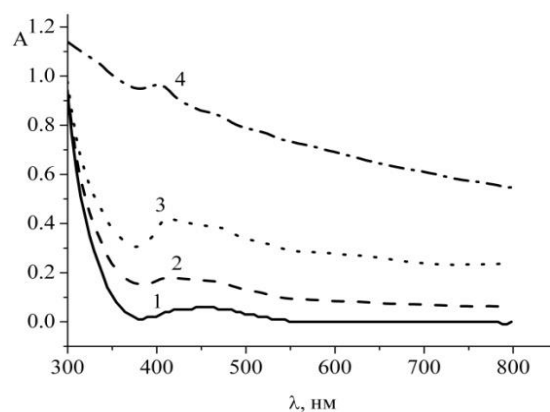


Рис. 1 – Спектры поглощения растворов Pd(II) в присутствии хитозана при добавлении восстановителя NaH₂PO₂ в зависимости от времени: (1) исходный; (2) через 1 мин; (3) через 2 мин; (4) через 5 мин. Концентрация Pd(II) 0,3 ммоль/дм³. Мольное соотношение Pd(II): C₆H₁₁O₄N : NaH₂PO₂ = 1: 90: 35

Fig. 1 – Absorption spectra of Pd(II) solutions in the presence of chitosan with the addition of the reducing agent NaH₂PO₂ depending on time: (1) initial; (2) after 1 min; (3) after 2 min; (4) after 5 min. Pd(II) concentration 0.3 mmol/dm³. Molar ratio of Pd(II): C₆H₁₁O₄N: NaH₂PO₂ = 1: 90: 35

Усиление поглощения в области 400 –600 нм было использовано при снятии кинетических кривых зависимости оптической плотности растворов Pd(II) от времени в ходе восстановительного процесса. Полученные кинетические кривые образования наночастиц палладия в зависимости от содержания хитозана

растворе и содержания восстановителя (рис.2) позволяют оптимизировать условия получения стабильных палладиевых гидрозолей.

В отсутствие хитозана при действии восстановителя наблюдается быстрое выпадение мелкокристаллического осадка –палладиевой черни. При небольшом содержании хитозана в растворе ($\text{Pd}:\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}<20-50$), наряду с образованием коллоидного раствора, часть палладия также переходит в форму черни. Кинетические кривые показывают, что при соотношении $\text{Pd}:\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = 1:90$ (приблизительно 30 атомов Pd на одну молекулу хитозана) при избытке восстановителя ($\text{Pd}:\text{NaH}_2\text{PO}_2 > 1:20$) процесс восстановления протекает быстро (3-5 мин) (рис.2). При увеличении содержания хитозана ($\text{Pd}:\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = 1:170$) на кинетической кривой наблюдается длительный (5-10 мин) индукционный период с последующей стадией накопления коллоидных частиц, которая характеризуется низкой скоростью, так что за 30-60 мин реакция все еще не завершается. Считают, что собственно восстановление ионов металла протекает быстро, а медленный процесс связан с агрегацией кластеризацией) атомов металла [9]. С ростом содержания хитозана в растворе агрегационный процесс замедляется. Следует избегать большого избытка восстановителя, т.к., не смотря на высокую скорость реакции, это также приводит к частичному образованию мелкокристаллического палладия.

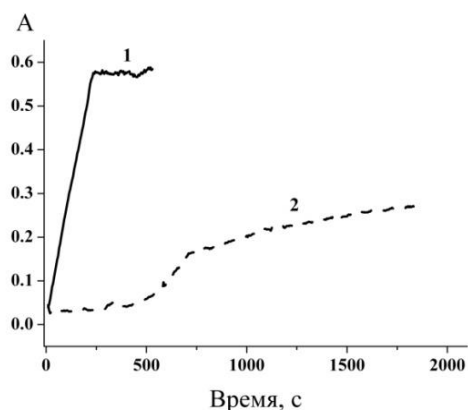


Рис. 2 – Зависимость оптической плотности ($\lambda=600$ нм) растворов от времени в ходе восстановления Pd(II) гипофосфитом натрия в присутствии хитозана. Концентрация Pd(II) $0,3 \text{ ммоль/дм}^3$. Мольное соотношение $\text{Pd(II)}:\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}:\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 1:90:35 (1); 1:170:35 (2)

Fig. 2. – Dependence of the optical density ($\lambda=600 \text{ nm}$) of solutions on time during the reduction of Pd(II) with sodium hypophosphite in the presence of chitosan. Pd(II) concentration 0.3 mmol/dm^3 . Molar ratio of $\text{Pd(II)}:\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}:\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 1:90:35 (1); 1:170:35 (2)

Полученные коллоидные растворы палладия, стабилизированного хитозаном, с содержанием металла $\sim 1 \text{ ммоль/дм}^3$ устойчивы при комнатной температуре на протяжении >30 дней. Растворы сохраняют устойчивость при нагревании до 80°C в течении 30 мин. В полученных растворах содержание палладия составляет около $0,4 \text{ ммоль}$ на 1 г хитозана, что ниже, чем сорбционная емкость хитозана по

ионам Cu(II) (50 мг/г или $0,8 \text{ ммоль/г}$). Растворы могут быть использованы только в кислой среде вследствие нерастворимости хитозана при $\text{pH} > 7$.

В ИК-спектрах исходного хитозана и хитозана, с включенным в него Pd(II) (рис. 3) наблюдаются полосы поглощения, отнесение которых, сделанное с учетом данных работ [11-13], приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Отнесение полос в ИК-спектрах хитозана и комплекса Pd(II) с хитозаном

Table 1 – Assignment of bands in the IR spectra of chitosan and the Pd(II) complex with chitosan

ν, cm^{-1}			
Хитозан (порошок)	Хитозан (пленка из CH_3COOH)	Хитозан+ Pd(II) (пленка из CH_3COOH)	Отнесение
3450	3450	3400	νOH
2922, 2854	2924, 2854	2924, 2854	νCH
1655			$\nu\text{C=O}$ (amide I)
	1629	1625	$\delta^{\text{as}}\text{NH}_3^+$
1600			δNH_2
	1519	1517	$\delta^{\text{s}}\text{NH}_3^+ + \delta\text{NH}$ (amide II)
1382	1382	1381	$\nu\text{C-N}$ (amide III)
1157	1155	1153	$\nu\text{C-O-C}$
1082	1091	1090	$\nu\text{C-O}$

Препарат исходного кристаллического хитозана характеризуется полосой при 1600 см^{-1} , относящейся к свободной NH_2 -группе. В ИК-спектре препарата кристаллического хитозана, полученного путем выпаривания его уксуснокислого раствора, присутствуют полосы при 1629 см^{-1} и 1517 см^{-1} , относящиеся к асимметричным и симметричным колебаниям протонированной аминогруппы $-\text{NH}_3^+$.

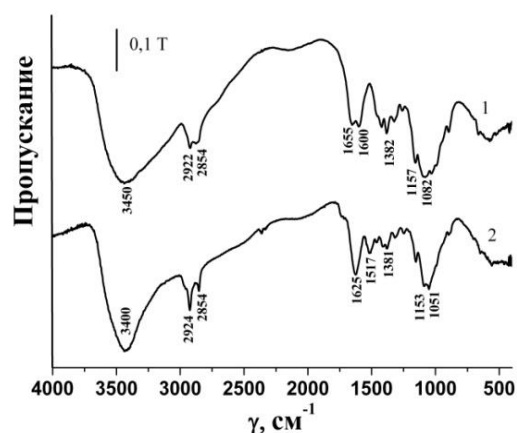


Рис. 3 – ИК-спектры хитозана (1) и комплекса Pd(II) с хитозаном (2)

Fig. 3 – IR spectra of chitosan (1) and Pd(II) complex with chitosan (2)

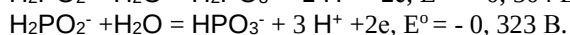
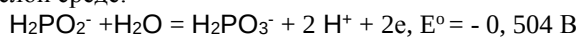
Состояние amino-групп хитозана, полученного при внесении в его уксуснокислый раствор раствора PdCl_2 (с добавлением HCl), не изменяется. Это свидетельствует о том, что в этих условиях взаимодействие Pd(II) с хитозаном не сопровождается образованием ковалентной связи Pd-N , что приводило бы к депротонированию amino-групп. В кислых средах ($\text{pH } 0-2$), когда amino-группы хитозана протонированы ($\text{pK}_a = 6,3-7,2$), а Pd(II) присутствует в форме устойчивого анионного комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, взаимодействие происходит по электростатическому ионно-обменному механизму:

$2 \sim\text{NH}_3^+\text{Cl}^- + [\text{PdCl}_4]^{2-} \rightarrow \sim(\text{NH}_3^+)_2 [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$

Таким образом, данные ИК-спектроскопии согласуются с литературными сведениями о возможных механизмах связывания ионов металлов с хитозаном [3, 4].

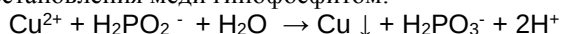
Каталитическая активность раствора коллоидного палладия

Для оценки каталитической активности полученного коллоидного раствора палладия была выбрана реакция химического восстановления меди из водных растворов солей Cu(II) . В качестве сильного восстановителя использовался нейтральный раствор гипохлорита натрия NaH_2PO_2 . Окислительно-восстановительные потенциалы процессов с участием гипохлорит-иона имеют по сравнению со многими другими восстановителями, включая формальдегид, низкие значения даже в кислой среде:



Ожидалось, что значительная разница потенциалов окислителя ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, $E^\circ = +0,345 \text{ В}$) и восстановителя будет приводить к образованию меди не в виде сплошного слоя, а в форме высокодисперсного осадка [14].

Термодинамически благоприятная реакция восстановления меди гипохлоритом:



контролируется кинетическим фактором. При комнатной температуре при $\text{pH } 4-7$ эта реакция практически не протекает. Повышение температуры раствора до 40°C и выше ускоряет процесс. Реакция сопровождается выпадением порошкообразного осадка меди в объеме раствора. Скорость реакции многократно возрастает с введением в раствор палладиевого катализатора. Так, с увеличением содержания палладиевого катализатора степень осаждения меди при температуре 80°C в течении 20 минут увеличивается с 0 до 95% (рис.4). При этом полное осаждение меди наблюдается в условиях, когда количество катализатора составляет 1/2000 от содержания меди в растворе. Каталитическое действие палладия на процесс осаждения меди гипохлоритом было ранее установлено авторами [15]. Катализатором в этом случае служила ионная форма палладия, вводимая в раствор в форме PdCl_2 . Полное осаждение меди при температуре 60°C происходило за 50 мин при соотношении медь: палладий= 10000:1.

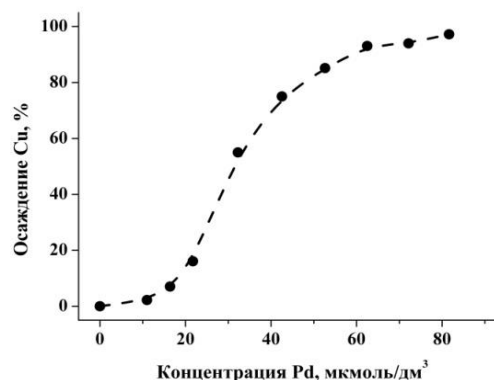


Рис. 4 – Зависимость степени осаждения меди от содержания палладиевого катализатора. Условия: исходная концентрация Cu(II) $0,09 \text{ моль/дм}^3$; NaH_2PO_2 $0,12 \text{ моль/дм}^3$; температура 80°C ; время 20 мин

Fig. 4 – Dependence of the degree of copper deposition on the content of the palladium catalyst. Conditions: initial concentration of Cu(II) 0.09 mol/dm^3 ; NaH_2PO_2 0.12 mol/dm^3 ; temperature 80°C ; time 20 min

Считается, что первоначально восстановление меди происходит на частицах палладия, а далее каталитическую активность проявляет и сама медь, т.е. процесс переходит в автокаталитический режим. Механизм каталитического действия палладия вероятно заключается в активации гипохлорит-иона за счет образования на поверхности гидрид-иона, который далее восстанавливает ионы Cu(II) .

Заключение

Таким образом, нами разработан простой метод получения устойчивых водных растворов наночастиц металлического палладия, стабилизированных добавками хитозана. Полученные растворы сохраняют высокую каталитическую активность, присущую палладию, в реакции восстановления меди, что делает их перспективными добавками в процессах химического меднения.

Литература

1. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Оленин, И.И. Кулакова, *Модифицирование поверхности неорганических наночастиц*. Техносфера, Москва, 2020. 394 с.
2. С. П. Губин, *Рос. хим. журн.* **50**, 4, 46-55 (2006).
3. E. Guibal, *Sep. Purif. Technol.* **38**, 1, 43-74 (2004). DOI:10.1016/j.seppur.2003.10.004.
4. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 7, 603-632 (2006). DOI:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001
5. Y. Leon, G. Cardenas, M. Arias, J. Chil. Chem. Soc., **62**, 4, 3760-3764 (2017). <http://dx.doi.org/10.4067/s0717-9707017000403760>.
6. G. Di Carlo, A. Curulli, R.G. Toro, C. Bianchini, T. De Caro, G. Padeletti, D. Zane, G.M. Ingo, *Langmuir*, **28**, 12, 5471-5479 (2012). dx.doi.org/10.1021/la204924d.
7. A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta, J.G. Hilborn, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **6**, 3-4, 335-340 (2005). DOI: 10.1016/j.stam.2005.03.007.

8. К.С. Стамер, М.А. Пигалева, С.С. Абрамчук, М.О. Галлямов, Докл. РАН. Химия, науки о материалах, **495**, 1, 54-59 (2020). DOI: 10.31857/S268695352006014X.
9. J. Wang, H.F.M. Boelens, M.D. Thathagar, G.Rothenberg, *Chem.Phys.Chem*, **5**, 1, 93-98 (2004). DOI: 10.1002/cphc.200300859.
10. K. Sugawa, H.Tahara, A. Yamashite, J. Otsuki, T. Sagara, T. Yarumoto, S. Yanagida, *ACS Nano*, **9**, 2, 1895-1904 (2015). doi.org/10.1021/nn506800a.
11. El M. Dahmane, M. Taourirte, N. Elaflani, M.Rhazi, *Int. J. Polymer Anal. Charact.*, **19**, 4, 342-351 (2014). DOI: 10.1080/1023666X.2014.902577/.
12. G.Lawrie, I.Keen, B.Drew, A.Chandler-Temple, L.Rintoul, P.Fredericks, L. Grondahl, *Biomacromolecules* **8**, 8, 2533-2541 (2007). doi.org/10.1021/bm070014y.
13. G.C. Ritthindej, T.Phaechamud, T.Koizumi, *Int. J. Pharmaceutics*, **232**, 1, 11-22 (2002). doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00894-8
14. В.В. Свиридов, Т.Н. Воробьева, Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова, *Химическое осаждение металлов из водных растворов*. Минск, 1987. 270 с.
15. И.Н. Терская, А.С. Наумов *Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология*, **55**, 1, 46–51 (2012).
5. Y. Leon, G. Cardenas, M. Arias, J. Chil. Chem. Soc., **62**, 4, 3760-3764 (2017). dx.doi.org/10.4067/s0717-9707017000403760.
6. G. Di Carlo, A. Curulli, R.G. Toro, C.Bianchini, T.De Caro, G. Padeletti, D. Zane, G.M. Ingo, *Langmuir*, **28**, 12, 5471-5479 (2012). dx.doi.org/10.1021/la204924d.
7. A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta, J.G. Hilborn, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **6**, 3-4, 335-340 (2005). DOI: 10.1016/j.stam.2005.03.007.
8. K.S. Stamer, M.A. Pigaleva, S.S. Abramchuk, M.O. Gallyamov, *Dokl. RAS. Chemistry, Materials Sciences*, **495**, 1, 54-59 (2020). DOI: 10.31857/S268695352006014X.
9. J. Wang, H.F.M. Boelens, M.D. Thathagar, G.Rothenberg *Chem.Phys. Chem*, **5**, 1, 93-98 (2004). DOI: 10.1002/cphc.200300859.
10. K. Sugawa, H.Tahara, A. Yamashite, J. Otsuki, T. Sagara, T. Yarumoto, S. Yanagida, *ACS Nano*, **9**, 2, 1895-1904 (2015). doi.org/10.1021/nn506800a.
11. El M. Dahmane, M. Taourirte, N. Elaflani, M.Rhazi, *Int. J. Polymer Anal. Charact.*, **19**, 4, 342-351 (2014). DOI: 10.1080/1023666X.2014.902577/.
12. G. Lawrie, I. Keen, B. Drew, A. Chandler-Temple, L. Rintoul, P. Fredericks, L. Grondahl, *Biomacromolecules*, **8**, 8, 2533-2541 (2007). doi.org/10.1021/bm070014y.
13. G.C. Ritthindej, T. Phaechamud, T. Koizumi, *Int. J. Pharmaceutics*, **232**, 1, 11-22 (2002). doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00894-8
14. V.V. Sviridov, T.N. Vorobyova, T.V. Gaevskaya, L.I. Stepanova, *Chemical deposition of metals from aqueous solutions*. Minsk, 1987. 270 p.
15. V.N. Terskaya, A.S. Naumov, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*, **55**, 1, 46–51 (2012).

References

1. G.V. Lisichkin, A.Yu. Olenin, I.I. Kulakova, *Modification of the surface of inorganic nanoparticles*. Technosphere, Moscow, 2020. 394 с.
2. Z. S. P. Gubin, *Russ. J. Gen. Chem.* **50**, 4, 46-55 (2006).
3. E. Guibal, *Sep. Purif. Technol.* **38**, 1, 43-74 (2004). DOI:10.1016/j.seppur.2003.10.004.
4. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 7, 603-632 (2006). DOI:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.

© **Т. Н. Кропачева** – кандидат химических наук, доцент, кафедра Фундаментальной и прикладной химии (ФПХ), Институт естественных наук, Удмуртский государственный университет (УГУ), Ижевск, Россия, krop@uni.udm.ru. **И. Л. Савельев** – аспирант, кафедра ФПХ, Институт естественных наук, УГУ, dinowar@mail.ru.

© **T. N. Kropacheva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry (FACH), Institute of Natural Sciences, Udmurt State University (USU), Izhevsk, Russia, krop@uni.udm.ru. **I. L. Saveljev** – PhD-student, the FACH departments, Institute of Natural Sciences, USU, dinowar@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 25.03.25.

Дата принятия рукописи в печать – 23.04.25.