

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.774.2:546.824–31:546.284–31:546.98

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Pd(0) В КСЕРОГЕЛЕ TiO₂–SiO₂

© 2019 г. А. Б. Шишмаков^{1, *}, Ю. В. Микушина¹, О. В. Корякова¹, Л. А. Петров¹

¹Институт органического синтеза УрО РАН, Россия, 620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/20

*E-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 22.11.2018 г.

После доработки 28.12.2018 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

Синтезированы ксерогели Pd/TiO₂–SiO₂ с содержанием палладия 0.15–0.75 мас. % из раствора Pd(NO₃)₂ · 2H₂O в смеси тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в эксикаторе в атмосфере паров уксусная кислота–вода в стационарных условиях при 20°C с последующей сушкой и прокаливанием материала при 850°C. Методом ИК-спектроскопии установлено, что присутствие Pd(NO₃)₂ · 2H₂O не оказывает влияния на количество образующихся связей Ti–O–Si в бинарном оксиде TiO₂–SiO₂ в исследованном диапазоне концентраций соли. Рентгенофазовый анализ показал, что палладий в прокаленных при 850°C ксерогелях присутствует в виде наночастиц Pd(0). С помощью электронной микроскопии исследована морфология полученных объектов – наночастицы Pd(0) имеют форму, близкую к сферической, их размер лежит в диапазоне 20–230 нм. Установлено, что, изменяя концентрацию соли палладия(II) на стадии растворения, можно варьировать размер наночастиц Pd(0) в материале.

Ключевые слова: ксерогель, диоксид титана, диоксид кремния, палладий

DOI: 10.1134/S0044457X19070158

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы палладия, нанесенные на различные носители, находят применение как эффективные катализаторы в процессах гидрирования ненасыщенных углеводородов, нефтеполимерных смол [1–5], в экологическом катализе [6–8].

В качестве носителей используют углеродные материалы: активированный уголь [9–11], углеродную ткань [12], наноалмаз [13, 14], фуллереновую чернь [15], квазиграфитовые материалы [16], а также различные оксидные, полимерные и другие матрицы [5, 12, 16–21].

Природа и текстура носителя влияют на дисперсность частиц палладия и равномерность их распределения в массе носителя, что определяет каталитические характеристики получаемых катализаторов.

Полный цикл процесса приготовления катализатора включает следующие стадии: формирование носителя, его пропитку раствором соли (комплекса) палладия, сушку, прокаливание и восстановление палладия(II). Восстановление палладия из окисленной формы в нульвалентное состояние можно проводить водородом при повышенных температурах [16, 21], тетрагидроборатом натрия NaBH₄, гидразин гидратом N₂H₄H₂O [5, 14, 19, 22, 23] или аммиаком из хлорида тетра-

амминпалладия(II) Pd(NH₃)₄Cl₂ в щелочных средах в гидротермальных условиях [24].

Совмещение стадий синтеза упрощает процесс, что способствует получению палладиевых композиций с высокой воспроизводимостью характеристик и удешевлению их производства [25, 26].

Перспективным способом получения нанодисперсных фаз палладия является метод восстановительной сорбции. Он позволяет при использовании в качестве подложки активных углей [9] или гидридполисилоксана [20] получать нанесенные нанокластеры металла непосредственно при взаимодействии адсорбированных ионов с поверхностными восстановительными группами носителей, т.е. в одну стадию (*in situ*) в мягких условиях и без применения каких-либо дополнительных восстанавливающих реагентов. Гидридполисилоксан – пористый кремнеземный материал, синтезируемый гидролитической поликонденсацией триэтоксисилана HSi(OC₂H₅)₃ с использованием золь-гель метода. Восстановление ионов палладия происходит на его поверхностных кремнийгидридных группах (≡Si–H).

Авторам работы [26] удалось совместить стадии формирования носителя и восстановления палладия(II), подвергая пиролизу березовые опилки, пропитанные раствором нитрата палладия.

В настоящей работе авторы предприняли попытку разработать малостадийную методику синтеза катализатора Pd/TiO₂-SiO₂. За основу взяли ранее разработанную методику синтеза ксерогелей TiO₂-SiO₂ и Cu(II)/TiO₂-SiO₂ [27, 28]. Гидролиз смеси тетрабутоксититана (C₄H₉O)₄Ti (ТБТ), тетраэтоксисилана (C₂H₅O)₄Si (ТЭОС) и хлорида меди(II) (в случае Cu(II)/TiO₂-SiO₂) проводили при комнатной температуре в отсутствие растворителя и без перемешивания реакционной смеси. В качестве гидролизующего агента выступали пары H₂O, H₂O + HCl или H₂O + NH₃.

В качестве прекурсора активного компонента в синтезе Pd/TiO₂-SiO₂ был выбран Pd(NO₃)₂ · 2H₂O, так как он может растворяться в ТБТ, что позволяет ввести палладиевую компоненту в смесь ТБТ + ТЭОС перед ее гидролизом. В результате гидролиза металлорганических прекурсоров соль палладия оказывается заключенной в порах сформированного ксерогеля вместе с органическими продуктами гидролиза (бутиловый и этиловый спирты). Следует отметить, что присутствующие на поверхности пор оксида гидроксильные группы могут создавать пространственные препятствия укрупнению кристаллов палладиевой соли при сушке ксерогеля [20].

Последующее прокалывание материала (850°C) вызывает карбонизацию органического вещества в порах ксерогеля [27]. Восстановительная атмосфера в порах создает благоприятные условия для перехода палладия в нульвалентное состояние.

Использование при гидролизе ТБТ + ТЭОС паров CH₃COOH + H₂O исключает выпадение соли палладия в осадок, что наблюдается в водно-аммиачной атмосфере.

Цель работы – выдержкой смеси ТБТ + ТЭОС + Pd(NO₃)₂ · 2H₂O в эксикаторе в атмосфере паров CH₃COOH + H₂O при 20°C сформировать ксерогель Pd/TiO₂-SiO₂ и исследовать состояние палладия в исходном и прокаленном материале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз прекурсоров осуществляли в эксикаторе объемом 3000 см³ при температуре 20°C, уксуснокислую атмосферу обеспечивало присутствие 50 мл 50%-ного водного раствора уксусной кислоты. Смесь прекурсоров равномерно наливали в чашки Петри слоем 2 мм и помещали в эксикатор.

Для синтеза образца TiO₂-SiO₂ (содержание TiO₂ 7 мол. %) смешивали 1 мл ТБТ (Sigma-Aldrich titanium(IV)butoxide, reagent grade, 97%) и 9 мл ТЭОС (Alfa Aesar tetraethoxysilane, 98%).

Для синтеза палладийсодержащих образцов Pd/TiO₂-SiO₂ (1–3) в 1 мл ТБТ растворяли соот-

ветственно 0.01, 0.03, 0.05 г Pd(NO₃)₂ · 2H₂O (Fluka Analytica palladium(II) nitrate dihydrate). В полученные растворы приливали по 9 мл ТЭОС и перемешивали. Образцы выдерживали в эксикаторе 1 сут, сушили на воздухе 1 сут и в сушильном шкафу 3 сут при 90°C. Затем образцы загружали в кварцевый реактор, нагревали до 850°C (скорость нагрева 10 град/мин) и прокалывали в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³/ч) в течение 1 ч при указанной температуре.

Содержание палладия в образцах Pd/TiO₂-SiO₂ (1–3) составило 0.15 (0.004), 0.45 (0.012) и 0.75 мас. % (0.020 г) соответственно. Выход Pd(0) стехиометрический.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA). Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V (Япония) с вертикальным гониометром в интервале углов 2θ = 10°–75°, скорость сканирования 1 град/мин. Использовали CuK_α-излучение (40 кВ, 30 мА, λ = 1.54184 Å). Для автоматического поиска применяли базу данных PDF-2.

Электронные фотографии ксерогелей были сняты на электронном микроскопе GSM-5900LV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По окончании гидролиза прекурсоров дно чашки Петри покрывала тонкая (~0.5 мм) блестящая прозрачная пленка, бесцветная – TiO₂-SiO₂, коричневого цвета – образцы 1–3. Интенсивность окраски растет в ряду образцов 1–3. По мере сушки на воздухе пленка отслаивается от дна чашки и покрывается сетью трещин с сохранением отдельных целых фрагментов до 2 см в поперечнике.

Следует отметить, что равномерная окраска и прозрачность Pd-содержащего материала наблюдается только в том случае, когда смесь прекурсоров при гидролизе находится в виде тонкого равномерного слоя (толщина ≤ 2 мм), что обеспечивает быстроту гидролиза ТБТ + ТЭОС. Если прекурсоры помещали в круглодонные чашки (диаметр – 60 мм, объем – 30 мл), как в [27, 28], основная часть палладия концентрировалась в нижней части ксерогеля. Гелеобразование в чашке происходит значительно медленнее, чем в тонком слое, и соединения палладия “выдавливают-

ся” из формирующегося сверху вниз на границе раздела фаз газ–жидкость ксерогеля.

В результате прокаливания при 850°C все пленки теряют прозрачность, окрашиваясь в черный цвет. Изменение окраски является результатом карбонизации органического вещества, “запертого” во внутренних порах материала, как это наблюдалось ранее в [27].

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов после их сушки при 90°C. Инфракрасные спектры всех пленок практически идентичны. Они имеют интенсивную полосу поглощения сложной формы с максимумом ~1067 см⁻¹ и полосу поглощения с максимумом 796 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей Si–O–Si. Полоса сложной формы соответствует асимметричным валентным, а полоса средней интенсивности – симметричным валентным колебаниям тетраэдров SiO₄. Полоса поглощения с максимумом 947 см⁻¹ характеризует симметричные валентные колебания немостиковых связей Si–O⁻ и колебания групп Ti–O–Si, интенсивная полоса при 445 см⁻¹ – деформационные колебания полиэдров кремнезема. В области 3700–3000 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп и воды. Широкая полоса средней интенсивности в области 1630 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям воды. Не испарившиеся из внутренних областей пленок в процессе сушки органические вещества (уксусная кислота, этиловый и бутиловый спирты) проявляются в виде полос поглощения при 3000–2800 см⁻¹ (валентные колебания C–H) и 1550–1350 см⁻¹ (деформационные колебания –CH₂– и –CH₃). Полоса поглощения при 1701 см⁻¹ отвечает поглощению карбоксильных групп уксусной кислоты.

Соединения палладия(II) не проявляются в спектрах, очевидно, вследствие малого содержания в материале.

Таким образом, одинаковый вид ИК-спектров всех образцов свидетельствует о том, что присутствие нитрата палладия при гидролизе смеси ТБТ + ТЭОС не оказывает (либо оказывает незначительное) влияния на формирование бинарного оксида.

Прокаливание при 850°C вызывает практически полное дегидроксилирование кремнезема [27]. Таким образом, полоса поглощения при 948–944 см⁻¹ (рис. 2) в спектрах прокаленного материала характеризует только колебания связи Ti–O–Si. Отношение интенсивностей полос поглощения Ti–O–Si и асимметричных валентных

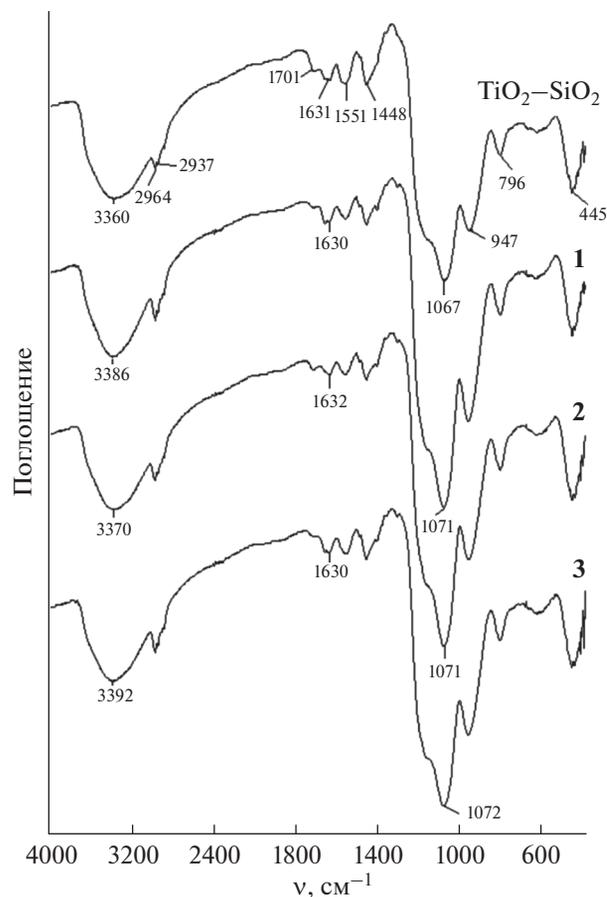


Рис. 1. ИК-спектры высушенных при 90°C ксерогелей TiO₂-SiO₂ и Pd/TiO₂-SiO₂ (образцы 1–3).

колебаний Si–O–Si в спектрах всех четырех образцов одинаково и составляет 0.41.

Слабоинтенсивные полосы поглощения воды в спектрах (3700–3000 и 1619–1615 см⁻¹) обусловлены, по-видимому, присутствием атмосферной влаги вследствие гигроскопичности образцов. Полоса поглощения с максимумом при 2338 см⁻¹ соответствует сорбированному CO₂.

Сходство ИК-спектров всех образцов указывает на отсутствие влияния примеси палладия на ксерогели в процессе их прокаливания.

По данным РФА (рис. 3), высушенные при 90°C ксерогель TiO₂-SiO₂ и образцы 1, 2 рентгеноаморфны. На дифрактограмме образца 3 видны рефлексы металлического палладия Pd(111) (2θ = 40.12°) и Pd(200) (2θ = 46.66°). Эти пики характеризуются незначительной интенсивностью.

На дифрактограммах прокаленных образцов 1–3 фиксируются ярко выраженные пики, соответствующие отражениям (111), (200) и (220) пал-

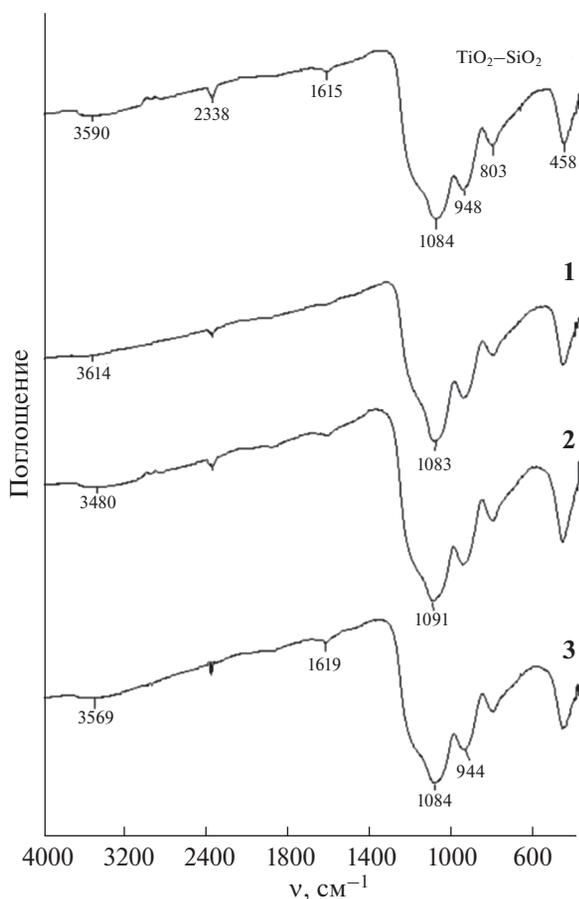


Рис. 2. ИК-спектры прокаленных при 850°C ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Pd/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (образцы 1–3).

ладия (рис. 4). С ростом содержания палладия в материале увеличивается интенсивность указанных рефлексов. Соотношение площадей пиков $\text{Pd}(0)$ на дифрактограммах 1–3 соответствует соотношению концентраций палладия в образцах.

Оксидная фаза палладия (пики PdO проявляются в углах $2\theta = 33.56^\circ$, 33.89° и 41.95°) рентгенографически не обнаружена.

Очевидно, при навеске 0.01–0.03 г $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ формирование частиц $\text{Pd}(0)$ происходит в матрице $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ при прокаливании ксерогеля. При введении 0.05 г соли образование $\text{Pd}(0)$ начинается уже при сушке ксерогеля.

С использованием уравнения Дебая–Шеррера была проведена оценка среднего размера наночастиц палладия:

$$D = K \lambda / (\Delta 2\theta \cos \theta),$$

где D – размер наночастиц, λ – длина волны рентгеновского излучения, K – безразмерный коэффициент формы частиц, θ – брегговский угол,

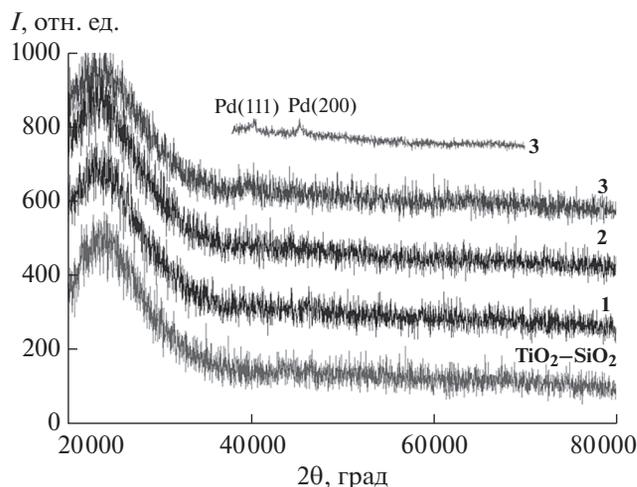


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы высушенных при 90°C ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Pd/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (образцы 1–3).

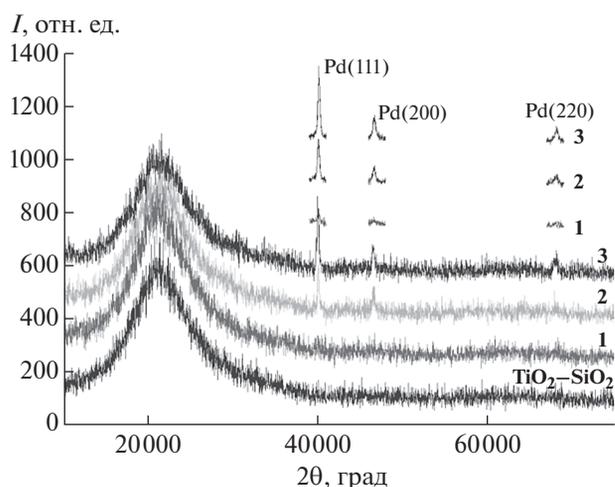


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы прокаленных при 850°C ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Pd/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (образцы 1–3).

$\Delta(2\theta)$ – ширина рефлекса на полуширине. Расчет проводили по наиболее интенсивному дифракционному пику $\text{Pd}(111)$. Коэффициент (K) выбран равным 0.94 потому, что палладий относится к кубической сингонии. Средний размер наночастиц палладия в образцах $\text{Pd/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (1–3) составил 56, 49 и 34 нм соответственно.

По результатам электронно-микроскопических исследований морфологии ксерогелей (рис. 5), частицы $\text{Pd}(0)$ имеют форму, близкую к сфериче-

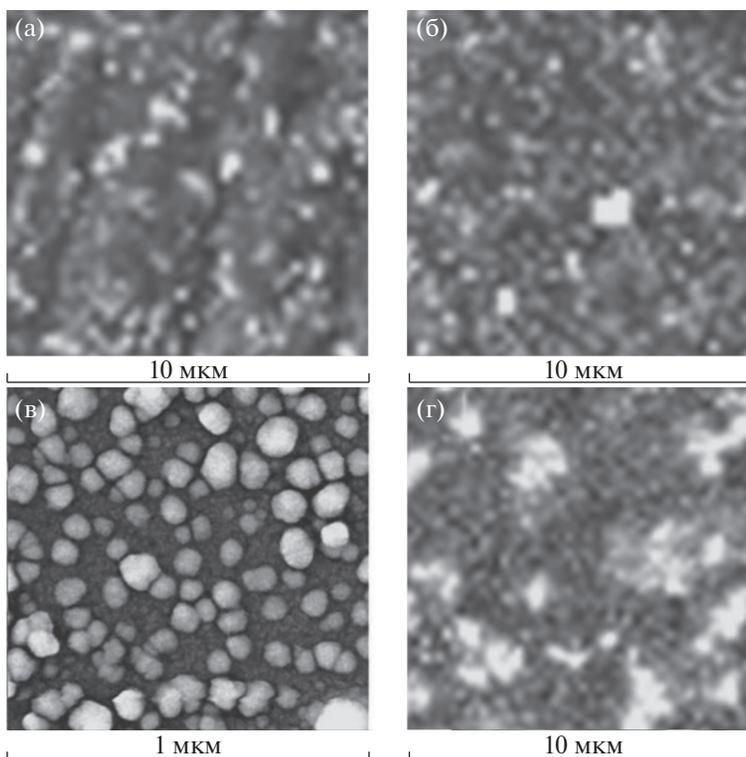


Рис. 5. Микрофотографии прокаленных ксерогелей Pd/TiO₂-SiO₂: а – образец 1; б, в – образец 2; г – образец 3.

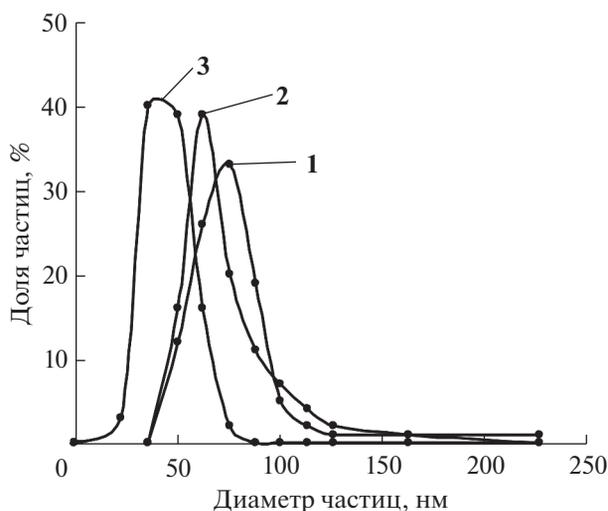


Рис. 6. Распределение по размерам частиц Pd(0) в палладийсодержащих образцах 1–3.

ской. Значительная доля частиц представлена сростками кристаллов.

На основании данных электронной микроскопии было исследовано распределение частиц палладия по размерам. Полученные результаты приведены на рис. 6. В образцах 1–3 ~80% частиц

палладия имеют размеры 76 ± 13 , 64 ± 12 и 44 ± 8 нм соответственно. При этом в образцах 1, 2 не наблюдается присутствия частиц металла <36 нм, а в образце 3 – >89 нм.

Размер наночастиц палладия в образцах 1–3, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера, ока-

зался меньше, чем размер, определенный с помощью электронной микроскопии. По-видимому, основной причиной является дисперсия распределения частиц по размерам. Кроме того, различия возможны и по другим причинам. Во-первых, если отдельная частица, наблюдаемая в электронном микроскопе, состоит из нескольких областей когерентного рассеяния (ОКР), т.е. является сростком монокристаллов, имеющих размер ОКР. Во-вторых, поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) области частицы и не включает сильно искаженные границы.

Таким образом, в ряду образцов 1–3 наблюдается как повышение однородности размеров частиц палладия, так и увеличение их дисперсности.

В качестве возможного объяснения наблюдаемому явлению можно предположить следующее. Увеличение концентрации $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси ТБТ + ТЭОС обеспечивает более плотное заполнение порового пространства солью палладия в сформированном ксерогеле. Это блокирует доступ кислорода в поры при прокаливании материала, что затрудняет выгорание органических продуктов гидролиза металлорганических прекурсоров. Органика карбонизируется, и углерод тем сильнее препятствует срастанию кристаллитов палладия, чем большее его количество образовалось в порах ксерогеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана малостадийная методика синтеза палладийсодержащего ксерогеля $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, включающая стадию пропитки неорганической матрицы солью палладия и не требующая использования дополнительных восстанавливающих агентов. Установлено, что, варьируя концентрацию $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси ТБТ + ТЭОС, можно регулировать размеры частиц Pd(0) в прокаленном материале.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект № 15-21-3-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borodziński A., Bond G.C.* // *Catalysis Rev.* 2008. V. 50. № 3. P. 379.
2. *Magdalinova N.A., Kalmykov P.A., Klyuev M.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. V. 84. № 1. P. 33. [*Магдалинова Н.А., Калмыков П.А., Ключев М.В.* // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 1. С. 35.]
3. *Yu L.J., Jiang D.H., Xu J. et al.* // *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology.* 2012. V. 14. № 3. P. 83.
4. *Liu Shi-Yong, Li Han-Ying, Shi Min-Min et al.* // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 22. P. 9004.
5. *Захарян Е.М.* Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе полиамидаминных (ПАМАМ) дендримеров и наночастиц палладия и родия. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2015. 148 с.
6. *Kulazynski M., Ommen J.G., Trawczynski J., Walendziewski J.* // *Appl. Catal., B.* 2002. V. 36. № 3. P. 239.
7. *Jin M., Liu H., Zhang H. et al.* // *Nano Research.* 2011. V. 4. № 1. P. 83.
8. *Karakas G., Yetisemiyen P.* // *Top. Catal.* 2013. V. 56. № 18–20. P. 1883.
9. *Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Лысенко А.А.* // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 72.
10. *Аль-Ваджав Х.А.* // *Вестн. МИТХТ.* 2012. Т. 7. № 1. С. 3.
11. *Kalmykov P.A., Klyuev M.V.* // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. № 1. С. 27 [*Калмыков П.А., Ключев М.В.* // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 1. С. 35.]
12. *Аксенов И.А.* Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2014. 150 с.
13. *Kalmykov P.A., Magdalinova N.A., Klyuev M.V.* // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. № 1. P. 63. [*Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Ключев М.В.* // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 1. С. 66.]
14. *Калмыков П.А.* Гидрирование органических соединений в присутствии палладийсодержащих углеродных наноматериалов. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2016. 133 с.
15. *Kushch S.D., Kuyunko N.S., Tarasov B.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. № 6. P. 1106. [*Куш С.Д., Куйунко Н.С., Тарасов Б.П.* // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 6. С. 934.]
16. *Симонов П.А.* Катализаторы Pd/C: изучение физико-химических процессов формирования активного компонента из H_2PdCl_4 . Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2000. 159 с.
17. *Галкин А.А., Туракулова А.О., Кузнецова Н.Н., Лунин В.В.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2001. Т. 42. № 5. С. 305.
18. *Машковский И.С., Тарасов А.Л., Кустов Л.М. и др.* // Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 33.
19. *Еременко Н.К., Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко А.Н.* // *Ползуновский вестник.* 2014. № 3. С. 91.

20. Ланко В.Ф., Сварковская И.П., Каниболоцкий В.А., Герасимюк И.П. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies). 2015. Т. 13. № 4. С. 627.
21. Sovestnov A.E., Naberezhnov A.A., Kumzerov Y.A. et al. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 4. P. 837. [Совестнов А.Е., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А. и др. // Физика тв. тела. 2013. Т. 55. № 4. С. 766.]
22. Исаева А.Н. // XIII Ежегодная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Исследования и разработки передовых научных направлений”. Тез. докл. Ростов-на-Дону. 17–27 апреля 2017. С. 89.
23. Xiao F, Zhang X, Li Y. et al. // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2017. V. 9. № 9. P. 1432.
24. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M., Dorokhova L.I. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2015. V. 8. № 3. P. 377. [Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижжаев А.М., Дорохова Л.И. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8. № 3. С. 377.]
25. Somboonthanakij S., Mekasuwandumrong O., Panpranot J. et al. // Catal. Lett. 2007. V. 119. № 3. P. 346.
26. Lokteva E.S., Klokov S.V., Golubina E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 11. P. 2618. [Локтева Е.С., Клоков С.В., Голубина Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. № 11. С. 2618.]
27. Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Koryakova O.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. P. 787. [Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 857.]
28. Shishmakov A.B., Molochnikov L.S., Antonov D.O. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 3. P. 159. [Шишмаков А.Б., Молочников Л.С., Антонов Д.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 3. С. 297.]