

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.98+548.736.5

ОКСАЛАТОПАЛЛАДАТЫ(II) ЦИНКА(II) И МАРГАНЦА(II)  
КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>

© 2020 г. И. А. Гаркуль<sup>a, \*</sup>, А. В. Задесенец<sup>a</sup>, П. Е. Плюснин<sup>a</sup>,  
Е. Ю. Филатов<sup>a</sup>, Т. И. Асанова<sup>a</sup>, Д. В. Козлов<sup>b</sup>, С. В. Корнев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: garkul@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 19.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Изучены термические свойства  $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PdOx}_2)]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\{(\mu\text{-Ox})\text{Pd}(\mu\text{-Ox})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в различной атмосфере. С Zn в инертной (He) и восстановительной ( $\text{H}_2$ ) атмосфере образуется интерметаллид ZnPd, а в окислительной (воздух) – смесь оксидов ZnO и PdO. С Mn в инертной атмосфере образуется смесь MnO и Pd, в окислительной атмосфере происходит более глубокое окисление марганца до  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , а в восстановительной атмосфере марганец частично восстанавливается и образуется интерметаллид  $\text{Mn}_3\text{Pd}_5$ . Установлена высокая каталитическая активность Zn-содержащего образца, нанесенного на подложку  $\text{TiO}_2$ , в процессе фотоокисления CO. Данные XAFS-спектроскопии, полученные для модельных катализаторов, позволяют предположить образование наноразмерных частиц палладия в ходе водородного восстановления прекурсоров на носителе.

**Ключевые слова:** палладий, термогравиметрия, фотокатализ, EXAFS

**DOI:** 10.31857/S0044457X20100062

ВВЕДЕНИЕ

Благородные металлы имеют большое значение в развитии современной промышленности; без их использования невозможно представить такие отрасли, как электроника [1], медицина [2–5], химическое производство. Важную роль благородные металлы играют в катализе. Они применяются в процессах гидрирования [6, 7], для улавливания и окисления CO [8, 9], в реакциях кросс-сочетания [10, 11], а также во многих других каталитических процессах. Востребованы функциональные материалы на основе благородных металлов, а их получение является актуальной задачей современной химии. Отдельного внимания заслуживают биметаллические системы, образованные благородным и неблагородным металлами, так как их взаимное влияние повышает общую каталитическую активность по сравнению с монометаллическим аналогом [12].

При синтезе таких функциональных материалов приходится сталкиваться с трудностями, свя-

занными с дисперсностью и гомогенностью частиц, стехиометрией металлов и нанесением наносплава на каталитическую подложку. Одним из весьма действенных решений, позволяющим справляться со всеми перечисленными задачами, является использование координационных соединений, в которых катионная и анионная сферы образованы соответствующими металлами. В большинстве случаев такие соединения можно отнести к двойным комплексным солям (ДКС) при условии, что катион и анион дискретны между собой, что, однако, не наблюдается для прекурсоров, обсуждаемых в этой статье, несмотря на их внешнюю схожесть с ДКС. Выбор обусловлен тем, что в таких предшественниках металлы уже перемешаны друг с другом, и это позволяет легче достичь однофазности продукта. За счет правильного подбора лигандов термическое разложение комплексов протекает при невысоких температурах с образованием частиц высокой дисперсности, что напрямую влияет на каталитическую активность. Конечный состав наносплавов полностью отвечает той стехиометрии, которая задается на этапе подбора прекурсоров, так как в ходе синтеза не происходит потери ни одно-

<sup>1</sup> Статья публикуется по итогам XXII Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019, ИОНХ РАН, МИРЭА).

го из металлов. Для измерения каталитической активности встает задача нанесения образцов на каталитическую подложку, решением которой является подбор лигандов, позволяющий комплексам хорошо растворяться в воде. В этом случае прекурсоры можно легко наносить методом пропитки по влагеомкости.

На сегодняшний день известно много координационных соединений, на основе которых были получены биметаллические системы. В частности, в широком ряду ДКС лигандами катионной сферы выступают азотсодержащие молекулы, такие как  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  [13]. Однако такие соединения обладают низкой растворимостью, что делает невозможным прямое нанесение прекурсора на носитель. Тем не менее из азотсодержащих прекурсоров были успешно получены различные биметаллические системы:

$[\text{M}^1(\text{NH}_3)_4][\text{M}^2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ;  $\text{M}^1 = \text{Pd}, \text{Pt}$ ,  $\text{M}^2 = \text{Ni}, \text{Zn}$ ) [14],  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{CuOx}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) [15] и  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6][\text{FeOx}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}$ ) [16]. При замене азотсодержащих лигандов на воду появляется новая серия соединений, имеющих высокую растворимость, обусловленную аквакатионами, например  $[\text{M}^1(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^2(\text{NO}_2)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^1 = \text{Ni}, \text{Co}$ ;  $\text{M}^2 = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) [17]. Однако выбор в качестве лиганда нитрит-иона, обладающего окислительными свойствами, позволяет добиться полного восстановления обоих металлов лишь в восстановительной атмосфере.

Принимая во внимание перечисленные факторы, нами была выбрана комбинация лигандов вода-оксалат для высокой растворимости, обусловленной аквакатионами, и полного восстановления обоих металлов в любой атмосфере благодаря восстановительным свойствам оксалат-иона. В результате получены ДКС состава  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdOx}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdOx}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 4$ ) [12], а также молекулярный комплекс  $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PdOx}_2)]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и комплекс полимерного строения  $\{(\mu\text{-Ox})\text{Pd}(\mu\text{-Ox})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , синтез и структура которых подробно описаны ранее [18].

В настоящей работе описаны термические свойства  $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PdOx}_2)]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\{(\mu\text{-Ox})\text{Pd}(\mu\text{-Ox})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в восстановительной, окислительной и инертной атмосфере, а также фотокаталитические свойства образующихся биметаллических систем, нанесенных на каталитическую подложку, и проведено исследование образцов с помощью XAFS-спектроскопии. Далее будут использованы сокращения [Zn–Pd] для  $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PdOx}_2)]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , [Mn–Pd] для  $\{(\mu\text{-Ox})\text{Pd}(\mu\text{-Ox})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , [Co–Pd] для  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdOx}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и [Ni–Pd] для  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdOx}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Термический анализ** проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навесок составляла 30–50 мг при точности определения массы 0.1 мкг. Разложение осуществляли в инертной (скорость потока  $\text{He}$  60 мл/мин), окислительной (скорость потока  $\text{O}_2$  10 мл/мин,  $\text{Ar}$  40 мл/мин) и восстановительной атмосфере (скорость потока  $\text{H}_2$  30 мл/мин,  $\text{He}$  30 мл/мин) в открытом тигле из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при скорости нагрева 10 град/мин. Результаты экспериментов обрабатывали с помощью стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [19].

**Рентгенофазовый анализ** поликристаллических образцов синтезированных соединений и продуктов их термолиты проводили на дифрактометре ДРОН-RM4 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $d_{001} = 3.345 \text{ \AA}$ , комнатная температура). Образцы готовили растиранием в агатовой ступке в присутствии этанола. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной ~100 мкм. Образцы продуктов термолиты были приготовлены аналогичным образом, но из-за их возможной гигроскопичности при растирании применяли гексан. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ( $a = 5.4309 \text{ \AA}$ ), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме ( $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ ) в диапазоне углов  $2\theta$   $5^\circ$ – $60^\circ$  для комплексных соединений и  $5^\circ$ – $100^\circ$  для продуктов термолиты.

**Приготовление каталитических образцов Zn–Pd на подложке  $\text{TiO}_2$ .** Во всех экспериментах использовали  $\text{TiO}_2$  Hombifine N (100%-ный анатаз фирмы Sachtleben Chemie GmbH с  $S_{\text{ВЕТ}} = 347 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним диаметром пор  $D = 4.9 \text{ нм}$ ), который предварительно прокалывали на воздухе при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 сут, затем измеряли его влагеомкость, которая составила 0.9 мл воды на 0.10 г прокаленного  $\text{TiO}_2$ .

Все образцы, изученные на предмет каталитической активности, готовили единым способом из расчета постоянного содержания палладия 1 мас. %. По методике [19] готовили растворы [Zn–Pd], после этого методом пропитки по влагеомкости растворы комплекса объемом 4.0 мл наносили на высокодисперсный  $\text{TiO}_2$  ( $m = 4.40 \text{ г}$ ), сушили 1 сут на воздухе при комнатной температуре и разлагали при  $300^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода, гелия и водорода.

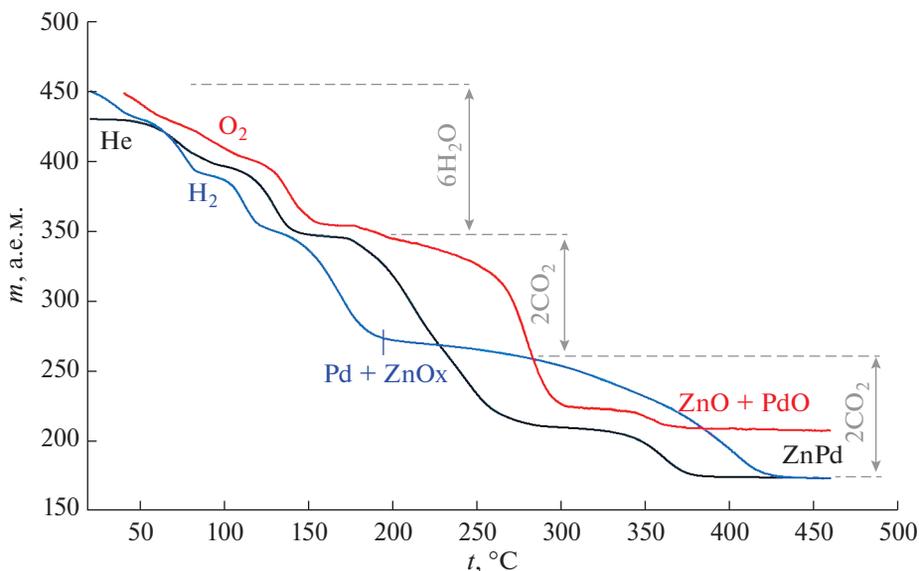


Рис. 1. Кривые термического разложения  $[Zn-Pd] \cdot 6H_2O$  в атмосфере гелия, водорода и кислорода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Термические свойства  $[Zn-Pd]$ .** Термолиз (рис. 1) в инертной атмосфере начинается с дегидратации, которая происходит уже при комнатной температуре, что характерно для всех сольватов. На кривой потери массы наблюдаются ступени, соответствующие гидрату меньшей водности и полностью обезвоженному продукту. Однако, несмотря на их существование, эксперименты по изотермическому выдерживанию образца при разных температурах не привели к получению соединений постоянного стехиометрического состава, обладающих меньшим количеством воды. Увеличение температуры на этом участке влияет лишь на скорость, с которой происходит дегидратация, и эта скорость постепенно замедляется при уменьшающемся количестве остающейся воды. Это можно объяснить сильным взаимодействием последних молекул внутрисферной воды с катионом цинка(II). Несмотря на замедление процесса обезвоживания, выделить полностью безводную соль не удастся, поскольку при температуре  $150^\circ C$  уже начинается следующий процесс, скорость которого преобладает над скоростью дегидратации, — восстановление палладия. После  $150^\circ C$  происходит восстановление палладия оксалат-ионом до металлического состояния и частичного восстановления цинка, поскольку масса образца в момент замедления разложения данной ступени (после  $250^\circ C$ ) не соответствует потере одного оксалат-иона. На последней стадии восстанавливается оставшаяся часть цинка, который встраивается в решетку металлического палладия с образованием интерметаллида  $ZnPd$ . Примечательно, что разложение чистого оксала-

та цинка в инертной атмосфере происходит до оксида цинка(II), из чего следует, что палладий способствует восстановлению цинка оксалат-ионом.

В атмосфере водорода палладий начинает восстанавливаться уже при комнатной температуре, о чем свидетельствуют данные РФА, подтверждающая наличие высокодисперсного палладия. Так, в восстановительной атмосфере дегидратация и восстановление палладия происходят одновременно на начальной стадии. С другой стороны, цинк восстанавливается позднее, чем в инертной атмосфере, и также встраивается в решетку палладия с образованием интерметаллида  $ZnPd$ . Следует отметить, что разложение чистого оксалата цинка происходит до образования оксида  $ZnO$  даже в атмосфере водорода, однако влияние металлического палладия приводит к полному восстановлению цинка.

Процесс термолиза в окислительной атмосфере начинается с дегидратации, после чего в атмосфере кислорода оксалат-ионы окисляются до  $CO_2$  и конечными продуктами в твердой фазе являются оксиды  $PdO$  и  $ZnO$ .

**Термические свойства  $[Mn-Pd]$ .** Общая тенденция термического разложения при смене цинка на марганец сохраняется (рис. 2). Процесс протекает через стадию дегидратации, затем происходит разложение оксалат-иона с восстановлением палладия. Отличие в инертной атмосфере заключается в том, что восстановления марганца не происходит, и конечными продуктами являются металлический палладий и оксид марганца(II).

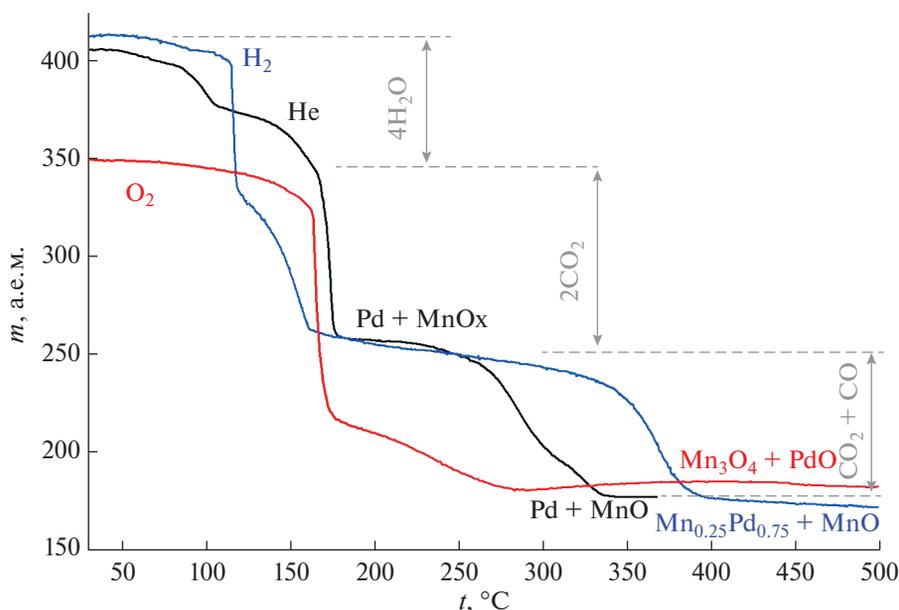


Рис. 2. Кривые термического разложения  $[\text{Mn-Pd}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере гелия, водорода и кислорода.

В атмосфере водорода происходит лишь частичное восстановление марганца, который по аналогии с цинком встраивается в решетку палладия с образованием твердого раствора  $\text{Mn}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}$ , а оставшаяся часть благородного металла остается в виде оксида  $\text{MnO}$ . Данный состав твердого раствора на фазовой диаграмме соответствует границе однофазной и двухфазной областей [20]. При полном восстановлении марганца теоретически возможно образование интерметаллида  $\text{MnPd}$ , однако результатом эксперимента, в котором образец нагревали в атмосфере водорода до  $1100^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 8 ч, стало образование интерметаллида  $\text{Mn}_3\text{Pd}_5$ .

В окислительной атмосфере после дегидратации и восстановления палладия происходит разложение оксалата марганца(II) до оксида  $\text{MnO}$ , после чего наблюдается увеличение массы, которое объясняется окислением палладия до оксида  $\text{PdO}$  и окислением  $\text{MnO}$  до  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

**Каталитические свойства системы  $[\text{Zn-Pd}]$ .** В ранее опубликованной работе [1] нами были изучены продукты термолиты  $[\text{Co-Pd}]$  и  $[\text{Ni-Pd}]$  на подложке  $\text{TiO}_2$  на предмет активности в процессе фотокаталитического окисления  $\text{CO}$  кислородом воздуха. Активность в данном случае определялась как скорость уменьшения концентрации  $\text{CO}$  на начальном этапе.

Вслед за биметаллическими системами с  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  аналогичным образом была измерена каталитическая активность образцов с  $\text{Zn}$ . Эксперименты по фотокаталитическому окислению  $\text{CO}$  проводили в темноте под действием видимого излу-

чения с  $\lambda = 450$  нм, а также под действием ультрафиолетового излучения с  $\lambda = 365$  нм. Данные представлены на рис. 3, более точные значения приведены в табл. 1.

В темноте окисление  $\text{CO}$  на начальном этапе происходит с низкой скоростью на всех образцах. Под действием облучения в видимой области скорость во всех случаях возрастает, причем общая закономерность между образцами сохраняется. В эксперименте под воздействием УФ-облучения начальная скорость на биметаллических образцах в разы выше, чем в присутствии чистого палладия [21]. Исключением стали кислородные образцы с  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . Их низкая фотокаталитическая активность объясняется пассивацией активного компонента за счет образования оксидных фаз. Высокая фотокаталитическая активность кислородного образца с цинком объясняется фотосенсибилизирующими свойствами оксида цинка [22]. В данной серии наибольшей активностью обладают образцы  $\text{Zn}$  и  $\text{Ni}$ , полученные в атмосфере водорода.

**XAFS-спектроскопия образцов.** Из-за низкого содержания металлов образцы не удалось проанализировать методом РФА. Поэтому их изучали с помощью XAFS-спектроскопии в области, расположенной выше скачка поглощения и находящейся в интервале от 30 до 2000 эВ относительно порога возбуждения (EXAFS-область).

Как видно из модулей Фурье-преобразований (МФП) EXAFS (рис. 4), водородные образцы заметно отличаются от других образцов  $\text{M-Pd/TiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ). В этих образцах имеется координационная сфера  $\text{Pd-Pd}$ , а также для них характер-

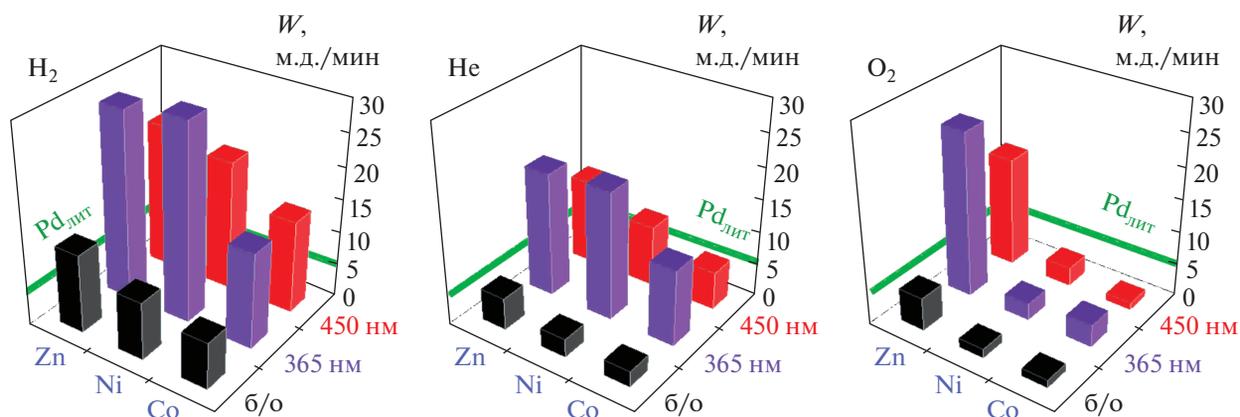


Рис. 3. Начальные скорости фотокаталитического окисления СО на образцах М–Pd/TiO<sub>2</sub>.

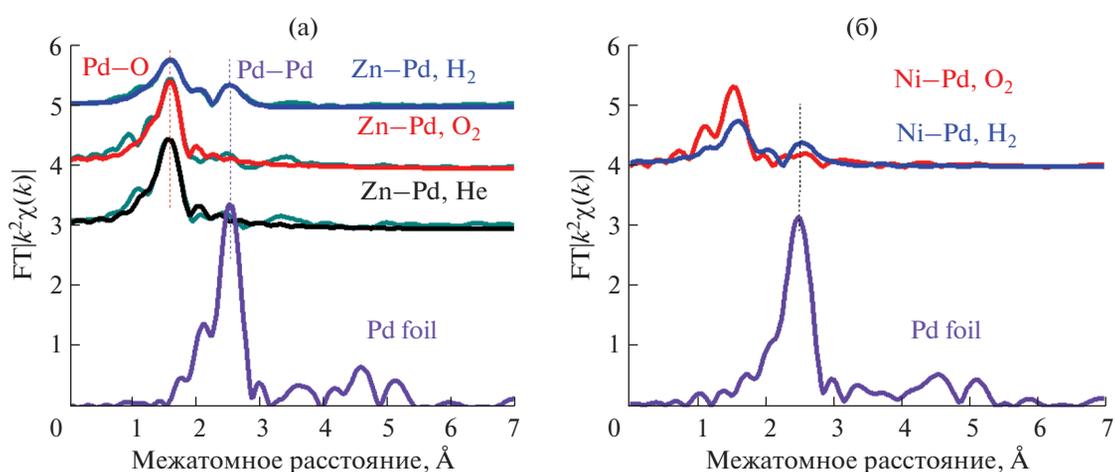


Рис. 4. МФП EXAFS на Pd К-крае образцов Zn–Pd/TiO<sub>2</sub> (а) и Ni–Pd/TiO<sub>2</sub> (б).

но низкое значение координационного числа Pd–O. Это позволяет предположить, что в этих образцах сформировались наночастицы Pd на подложке TiO<sub>2</sub>, нельзя также исключить поверхностное окисление палладиевых наночастиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из-за выраженных восстановительных свойств оксалат-иона в случае [Zn–Pd] оба металла полностью восстанавливаются как в атмосфере водорода, так и в атмосфере гелия. В обоих

Таблица 1. Начальные скорости фотокаталитического окисления СО в м.д./мин

Атмосфера	М–Pd	В темноте	УФ-излучение (365 нм)	Видимое излучение (450 нм)
He	Co–Pd	2.4	11.6	5.8
	Ni–Pd	2.8	19.5	9.3
	Zn–Pd	4.9	18.9	12.9
O <sub>2</sub>	Co–Pd	1.2	3.4	1.1
	Ni–Pd	1.4	2.6	2.9
	Zn–Pd	5.1	25.2	16.8
H <sub>2</sub>	Co–Pd	7.1	14.5	14.1
	Ni–Pd	8.8	29.9	19.8
	Zn–Pd	12.0	28.6	22.0

случаях происходит образование интерметаллида ZnPd. В случае [Mn–Pd] неблагородный металл лишь в атмосфере водорода частично восстанавливается с образованием Mn<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>. Высокая растворимость исходных комплексов дает возможность получать каталитические образцы путем прямого нанесения прекурсоров непосредственно на подложку. Полученные образцы с Zn на TiO<sub>2</sub> проявляют высокую каталитическую активность в процессе окисления СО под действием УФ-излучения. По результатам XAFS-спектроскопии, происходит образование наноразмерных частиц металлического палладия в ходе восстановления образцов на носителе.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-2-00308а).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chizhova N.V., Toldina O.V., Mamardashvili N.Z.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1401. <https://doi.org/10.1134/S003602360809009X>
2. *Shishilov O.N., Stromnova T.A., Churakov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 574. <https://doi.org/10.1134/S0036023606040127>
3. *Molodkin A.K., Esina N.Y., Tachaev M.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 1567. <https://doi.org/10.1134/S0036023607100166>
4. *Tyulyaeva E.Y.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1775. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140110>
5. *Denisov M.S., Dmitriev M.V., Eroshenko D.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 56. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010054>
6. *Yashtulov N.A., Gavrin S.S., Tanasyuk D.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 174. <https://doi.org/10.1134/S0036023610020063>
7. *Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 864. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070155>
8. *Belousova N.V., Sirotina A.V., Belousov O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 15. <https://doi.org/10.1134/S0036023612010044>
9. *Malkov I.V., Krivetskii V.V., Potemkin D.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1007. <https://doi.org/10.1134/S0036023618080168>
10. *Ioni Y.V., Lyubimov S.E., Davankov V.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 392. <https://doi.org/10.1134/S0036023613040062>
11. *Stromnova T.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 2019. <https://doi.org/10.1134/S0036023608130032>
12. *Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 138. P. 111. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08254-0>
13. *Sukhikh A.S., Khranenko S.P., Komarov V.Y. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 780. <https://doi.org/10.1134/S002247661905010X>
14. *Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Yusenko K.V. et al.* // J. Inorg. Chem. Acta. 2008. V. 361. P. 199. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.07.006>
15. *Yusenko K.V., Filatov E.Yu., Vasilchenko D.B. et al.* // Z. Kristallogr. 2007. V. 26. P. 289. <https://doi.org/10.1524/9783486992540-046>
16. *Yusenko K.V., Pechenyuk S.I., Vikulova E.S. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1062. <https://doi.org/10.1134/S0022476619070060>
17. *Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Plyusnin P.E. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 8843. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00956B>
18. *Garkul I.A., Zadesenets A.V., Korolkov I.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 760. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id55417](https://doi.org/10.26902/JSC_id55417)
19. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany. 2005.
20. *Massalski T.B.* Reference Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, Materials Park, Ohio (1990) 3, P. 2585.
21. *Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 314. P. 600. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.018>
22. *Markevich I.V., Kushnirenko V.I., Borkovska L.V. et al.* // Solid State Commun. 2007. V. 144. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.08.025>