

На правах рукописи

ГАРКУЛЬ Илья Александрович

**ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ОКСАЛАТЫ Pd И Rh  
С 3d-МЕТАЛЛАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ  
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

1.4.1. Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
Задесенец Андрей Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, старший научный сотрудник  
Сидельников Анатолий Анатольевич  
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
Фокин Сергей Викторович  
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,  
г. Новосибирск

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится «24» мая 2023г. в 12 часов.  
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «4» апреля 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, доцент

А.С. Потапов

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

Дисперсные биметаллические системы имеют большое значение в развитии современной промышленности. Невозможно переоценить их вклад в гетерогенном катализе. Но уникальные свойства таких систем зависят не только от состава. Важны размеры частиц и их морфология. И если состав изначально задается, то морфология продукта зачастую определяется способом получения. Существуют строгие ограничения к выбору предшественников, позволяющих добиться как высокой дисперсности, так и необходимой степени гомогенности.

Термическое разложение комплексных соединений, образованных двумя различными металлами, как метод получения искомым биметаллических систем используется многие годы. Очевидным преимуществом является то, что в предшественнике металлы уже перемешаны на атомном уровне, что приводит к высокому уровню гомогенности биметаллического продукта. Отдельного внимания заслужили высокодисперсные материалы на базе металлов платиновой группы из-за своих выдающимися каталитических свойств. Многочисленные исследования направлены на то, чтобы создать материалы, обладающие более высокой активностью или требующие меньших экономических затрат. Наиболее перспективным решением является добавление к платиновому металлу неблагородного металла. В этом случае даже небольшое улучшение каталитических свойств, в пересчете на одинаковое количество платинового металла, считается перспективным результатом из-за большого ценового различия благородных и неблагородных металлов. Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза координационных соединений, содержащих одновременно благородные и неблагородные металлы, определению их строения, а также изучению их термических свойств и каталитической активности продуктов термоллиза.

### **Степень разработанности темы исследования**

На сегодняшний день получено множество координационных соединений с несколькими различными металлоцентрами, однако из них сравнительно мало комплексов, представленных одновременно 3d-металлами и металлами платиновой группы. Кроме того, в таких координационных соединениях внутренняя сфера преимущественно образована галогенидными и халькогенидными лигандами, что нежелательно для каталитического применения из-за возможности отравления катализатора. Целесообразнее использовать лиганды, обладающие восстановительными свойствами, чтобы проводить разложение не только в восстановительной, но и в инертной атмосфере. Помимо этого, лиганды-восстановители позволяют проводить разложение при более низких

температурах, что приводит к увеличению каталитической активности металлических продуктов термоллиза. Кроме того, если рассматривать данные соединения в качестве предшественников потенциально активных компонентов в каталитических системах, то необходимо, чтобы они обладали высокой растворимостью. Это позволит легко наносить предшественники на каталитические носители. В свою очередь, высокую растворимость в воде придает комплексам аква-лиганд. Таким образом, одной из перспективных комбинаций лигандов может являться оксалат-ион и вода. В литературе к моменту начала нашего исследования не было описано ни одного примера гетерометаллического комплекса, содержащего металл платиновой группы, в котором лигандами являются лишь оксалат-ионы и вода. Такие соединения могут выступать эффективными предшественниками биметаллических высокодисперсных функциональных материалов.

**Целью диссертационной работы** является получение эффективных предшественников наносплавов Pd и Rh с 3d-металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработка методов синтеза новых оксалатных комплексов;
- установление строения полученных соединений;
- изучение термических свойств и характеристика продуктов термоллиза в различных атмосферах;
- изучение каталитической активности биметаллических наносплавов в процессах фотоокисления CO и паровой конверсии предельных углеводородов.

#### **Научная новизна работы**

Синтезировано и охарактеризовано современными физико-химическими методами 26 новых координационных соединений палладия и родия в комбинации с 3d-металлами, содержащих в качестве лигандов воду и оксалат-ионы. Были установлены закономерности между условиями синтеза и составом новых соединений, а также их строением.

Обсуждаемые соединения являются перспективными предшественниками для получения биметаллических наносплавов M-Pd (M = Mn, Co, Ni, Zn) и M-Rh (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) по причине относительно низкой температуры разложения. Дополнительно вносит свой вклад то, что металлы в предшественниках уже перемешаны на атомном уровне.

Исследована каталитическая активность наносплавов M-Pd (M = Co, Ni, Zn) и Ni-Rh в различных процессах. Биметаллические системы с палладием были задействованы в процессе фотокаталитического окисления CO, где показали активность выше, чем у металлического палладия, что объясняется синергетическим эффектом. Биметаллическая система Ni-Rh была

задействована в реакции низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа (метан 54%, пропан 6% и вода 40%), где уже при 340 °С происходит полная конверсия пропана.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Установление закономерностей между условиями синтеза обсуждаемых соединений и их составом является значимым вкладом в область координационной химии и, в частности, химии платиновых металлов. Разработанные способы получения биметаллических систем и их прекурсоров могут быть использованы для синтеза аналогичных соединений с другими металлами. Каталитическая активность полученных наносплавов выше, чем у их монометаллических аналогов, что позволяет задействовать их в промышленно значимых каталитических процессах, таких как фотоокисление СО и низкотемпературная паровая конверсия углеводородов.

### **Методология и методы работы**

Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза двойных комплексных оксалатов Pd и Rh с 3d-металлами, выступающих предшественниками для получения биметаллических сплавов путем термического разложения; характеризацию исходных координационных соединений и продуктов термолитического разложения комплексом физико-химических методов исследования; каталитические испытания продуктов термолитического разложения комплексных соединений.

Основными методами исследования являлись: ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^{103}\text{Rh}$ , инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), EXAFS-спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА), элементный и термогравиметрический (ТГА) методы анализа.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- оптимизированные методики синтеза новых координационных соединений палладия и родия в комбинации с 3d-металлами, содержащих в качестве лигандов воду и оксалат-ионы;
- строение и структурные характеристики полученных соединений;
- закономерности и особенности процессов термического разложения синтезированных соединений;
- способы получения высокодисперсных биметаллических порошков в системах M–Pd и M–Rh путем термолитического разложения в различных атмосферах.

### **Личный вклад автора**

Диссертантом самостоятельно проводились все синтезы, указанные в экспериментальной части, а также регенерация задействованных благородных металлов. Разработка методик синтеза полученных оксалатных

комплексов родия и палладия. Выращивание монокристаллов искомым комплексом для РСА, интерпретация полученных данных ИК- и ЯМР-спектров, ТГА, ДСК и элементного анализа. Приготовление образцов для исследования каталитической активности. Разработка плана исследования, обсуждение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации совместно с соавторами и научным руководителем.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы по теме диссертации были представлены автором на 5 конференциях: 56-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2018), 57-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2019), XX Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019), XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Ольгинка, 2021), XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

### **Публикации результатов работы**

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, из них 2 статьи – в российских журналах и 3 статьи – в международных. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 9 докладов.

### **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность обсуждаемых результатов подтверждается различными физико-химическими методами и воспроизводимостью экспериментов. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом свидетельствует их публикация в рецензируемых журналах высокого уровня.

### **Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Диссертационная работа соответствует направлениям исследований: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов Паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

## **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 53 рисунка, 5 таблиц и 4 приложения. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), выводов, заключения, списка цитируемой литературы (147 ссылок) и приложения.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Кроме того, работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00693, руководитель А.В. Задесенец) и Российского научного фонда (проект № 21-73-20203, руководитель Е.Ю. Филатов).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обоснована актуальность и описана степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи, описаны методы исследования, а также приведены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна.

В **первой главе** представлен обзор литературы, состоящий из трех частей. Первая часть посвящена описанию двойных комплексных солей (ДКС), в частности, строению комплексных соединений с несколькими металлоцентрами, а также термическим свойствам ДКС в различных атмосферах. Во второй части литературного обзора приведены диаграммы состояния двойных биметаллических систем М–Pd и М–Rh (М = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), а также анализ существующих в этих системах фаз. В завершении главы описаны каталитические приложения рассмотренных биметаллических систем в различных промышленных процессах.

Опираясь на имеющиеся в литературе данные о ДКС, включающих в себя одновременно благородные и неблагородные металлы, сделан вывод, что двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами представляют интерес в качестве эффективных предшественников для получения высокодисперсных биметаллических порошков.

Во **второй главе** описаны методы синтеза всех представленных в работе соединений и методики выполнения проведенных экспериментов, в частности, для ЯМР и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА), термогравиметрического анализа

(ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и элементного анализа.

**Третья глава** посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из четырех частей. В первой части приведено детальное описание всех синтетических аспектов, а также обоснование выбора того или иного подхода для получения определенных соединений. Вторая часть содержит в себе описание строения полученных координационных соединений. В третьей части подробно описаны термические свойства полученных двойных комплексных оксалатов в различных атмосферах, а также промежуточные и конечные продукты термоллиза. В завершении главы представлено описание результатов каталитических испытаний, а также строение каталитических образцов на основе данных просвечивающей электронной микроскопии и EXAFS-спектроскопии.

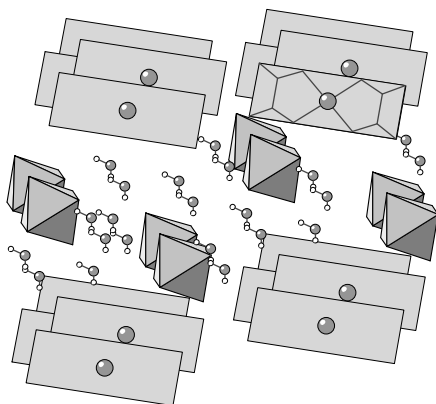
## Синтез и строение соединений

### Серия соединений $\text{MPdOx}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Для синтеза соединений  $\text{MPdOx}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  была разработана единообразная методика. К раствору  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  было добавлено два эквивалента  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  для образования кислоты  $\text{H}_2[\text{PdOx}_2]$ . После этого добавлялся эквимольный раствор нитрата соответствующего металла. Проведение реакции при температуре  $0^\circ\text{C}$  позволило замедлить процесс обмена лигандами между палладием и благородным металлом и, как следствие, затормозить процесс образования оксалата благородного металла. Результатом является получение четырех комплексных соединений с Mn, Co, Ni и Zn с выходом более 90%, для которых была определена кристаллическая структура. Причем при их кристаллизации образуются соединения различного строения: двойные комплексные соли, молекулярные комплексы или координационные полимеры.

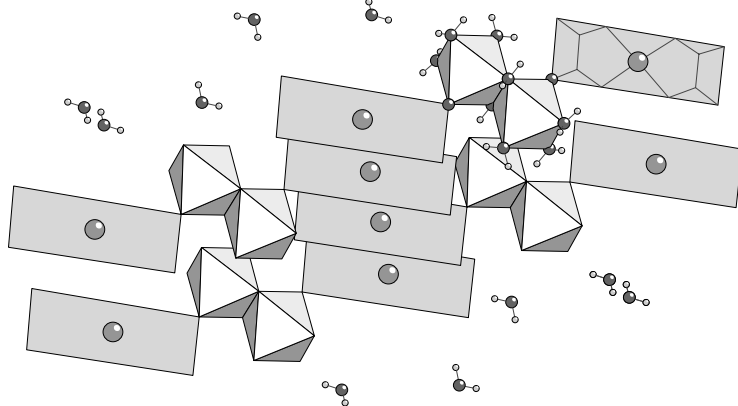
Монокристаллы  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdOx}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обладают триклинной сингонией, а изоструктурные  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdOx}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PdOx}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  имеют моноклинную сингонию (рис.1). Кристаллы состоят из дискретных аквакатионов 3d-металлов  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и анионов  $[\text{PdOx}_2]^{2-}$ , что позволяет говорить об этих комплексных соединениях как о солях. Первая координационная сфера палладия обладает характерной для  $d^8$ -ионов плоско-квадратной геометрией, тем не менее, происходит заметное искажение координационного узла из-за образования двух пятичленных циклов. Структурообразующим фактором является стремление плоскостей  $[\text{PdOx}_2]^{2-}$  располагаться в стопки, что характерно для соединений палладия(II), а соответствующие аквакатионы в обеих структурах занимают пространство между слоями из этих стопок.





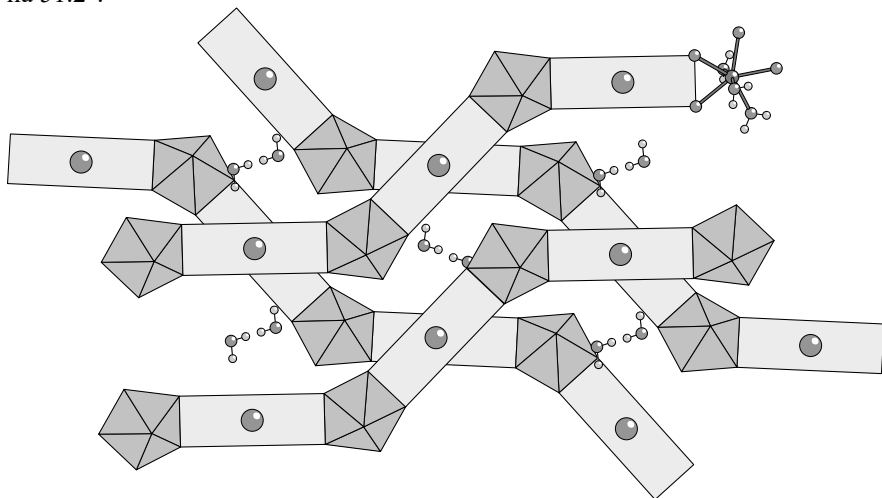
**Рисунок 1.** Кристаллические структуры  $[M(H_2O)_6][PdOx_2] \cdot 4H_2O$  ( $M = Co, Ni$ ).  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  обозначены октаэдрами, а  $[PdOx_2]^{2-}$  – прямоугольниками.

Координационное соединение  $[\{Zn(H_2O)_3(PdOx_2)\}_2(\mu-H_2O)_2] \cdot 4H_2O$  кристаллизуется в тригональной сингонии с островным структурным мотивом в виде четырехядерного комплекса (рис. 2). В каждом олигомере  $[\{Zn(H_2O)_3(PdOx_2)\}_2(\mu-H_2O)_2]$  два иона цинка, имеющие октаэдрическое окружение, связаны между собой двумя мостиковыми молекулами воды. К каждому из ионов цинка, кроме мостиковых, также координированы еще по три молекулы воды, а шестую позицию занимает терминальный атом кислорода из бис(оксалато)палладат-иона. Таким образом, молекулярный комплекс представляет собой центрально-симметричный димер. Здесь фрагменты  $\{PdOx_2\}$  от двух соседних олигомеров расположены друг под другом поочередно и сонаправленно, образуя подобие кирпичной кладки.



**Рисунок 2.** Кристаллическая структура  $[\{Zn(H_2O)_3(PdOx_2)\}_2(\mu-H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ .

Особенностью координационного соединения с марганцем  $\{(\mu\text{-Ox})\text{Pd}(\mu\text{-Ox})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3), кристаллы которого обладают моноклинной сингонией, является цепочечный структурный мотив. Ионы марганца находятся в центре искаженной пентагональной бипирамиды  $\{\text{MnO}_7\}$ , что не свойственно для комплексных соединений марганца(II). Ее экваториальная плоскость образована четырьмя терминальными атомами кислорода из двух бис(оксалато)палладат-ионов и одним атомом кислорода координационной воды. Обе аксиальные позиции также заняты молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллическая структура в данном случае состоит из зигзагообразных полимерных цепей  $\{ -\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3 - \text{OxPdOx} - \}_n$ , между которыми расположены молекулы кристаллизационной воды. Образованные зигзагообразные цепи плотно примыкают друг к другу, тем самым образуя слои. Цепи в расположенных друг под другом соседних слоях ориентированы в разных направлениях («крест-накрест»). При этом фрагменты  $\{\text{PdOx}_2\}$  снова оказываются расположенными друг под другом, но уже повернутыми на  $51.2^\circ$ .



**Рисунок 3.** Кристаллическая структура  $\{(\mu\text{-Ox})\text{Pd}(\mu\text{-Ox})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

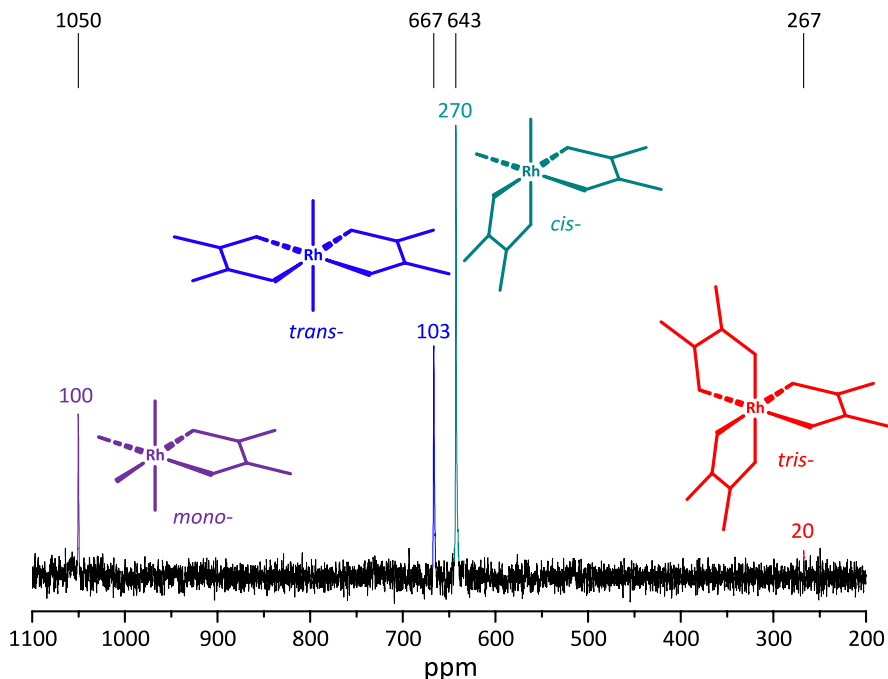
### Серия соединений $\text{MRh}_2\text{Ox}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Так как в литературе трисоксалатные комплексы родия(III) подробно описаны, на начальном этапе исследования были направлены на получение ДКС состава « $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{RhOx}_3]_2$ ». Однако в этом случае происходит перенос одного оксалат-иона из внутренней сферы родия на 3d-металл с последующим выпадением  $\text{MOx}$  в осадок, в то время как бис-форма остается в растворе. В связи с этим было принято решение использовать бис-форму

как стартовый реагент для дальнейшего синтеза гетерометаллических комплексов.

После длительных экспериментов, был найден оптимальный способ синтеза, который, аналогично серии с палладием, подразумевает создание раствора, не содержащего посторонних ионов, мешающих кристаллизации искомым соединений. В системе  $\text{Rh}^{3+}-\text{Ox}^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ , не учитывая гидроксоформы, возможно образование четырех различных форм: моно-форма  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ox}]^+$ , бис-формы *цис*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$  и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$ , и трис-форма  $[\text{RhOx}_3]^{3-}$ . Основной задачей при синтезе бис(оксалато)родиевых солей является выделение одной бис-формы, которой стал *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$  в силу меньшей растворимости ее натриевой соли.

При растворении гидроксида родия в горячем растворе щавелевой кислоты и последующем кипячении с избытком  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит окисление оксалат-ионов, что приводит к перераспределению комплексных форм (рис. 4).

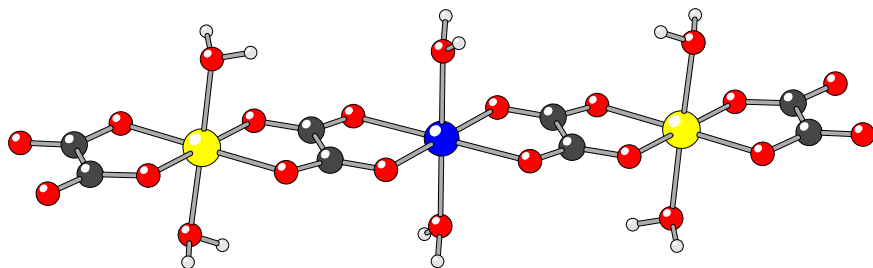


**Рисунок 4.**  $^{103}\text{Rh}$  ЯМР-спектр раствора, полученного растворением  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  в  $\text{H}_2\text{Ox}$  после 2 ч кипячения с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

По истечении двух часов трис-форма практически отсутствует, и сигнал от нее находится на уровне шума. Моно-форма  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ox}]^+$  переходит в цис- и транс-формы  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2]^-$  при последующем добавлении стехиометрического количества оксалата натрия. Примечательно, что на первой стадии преобладает цис-форма, но в твердую фазу выделяется только транс-продукт как наименее растворимый. Важным синтетическим моментом является то, что перекись водорода окисляет оксалат в кислой среде, но этого уже не происходит в нейтральной и щелочной средах, что не позволяет полностью окислиться всем координированным оксалат-ионам. Это связано с сильным изменением электродного потенциала для  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а ее избыток разлагается.

При пропускания раствора натриевой соли через колонку с катионитом для замены ионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$  образуется раствор транс-бис(оксалато)родиевой кислоты. В этом случае медленное концентрирование раствора при 25 °С приводит к выделению кристаллов. Синтезированная кислота открывает широкие возможности для получения различных соединений по причине того, что протон легко замещается другими ионами. Так, при добавлении соединений с гидроксо- или карбонато-группами можно легко ввести нужный катион вместо оксония. Таким способом удалось получить все искомые координационные соединения, за исключением комплексов с  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , для синтеза которых использовались соответствующие сульфаты.

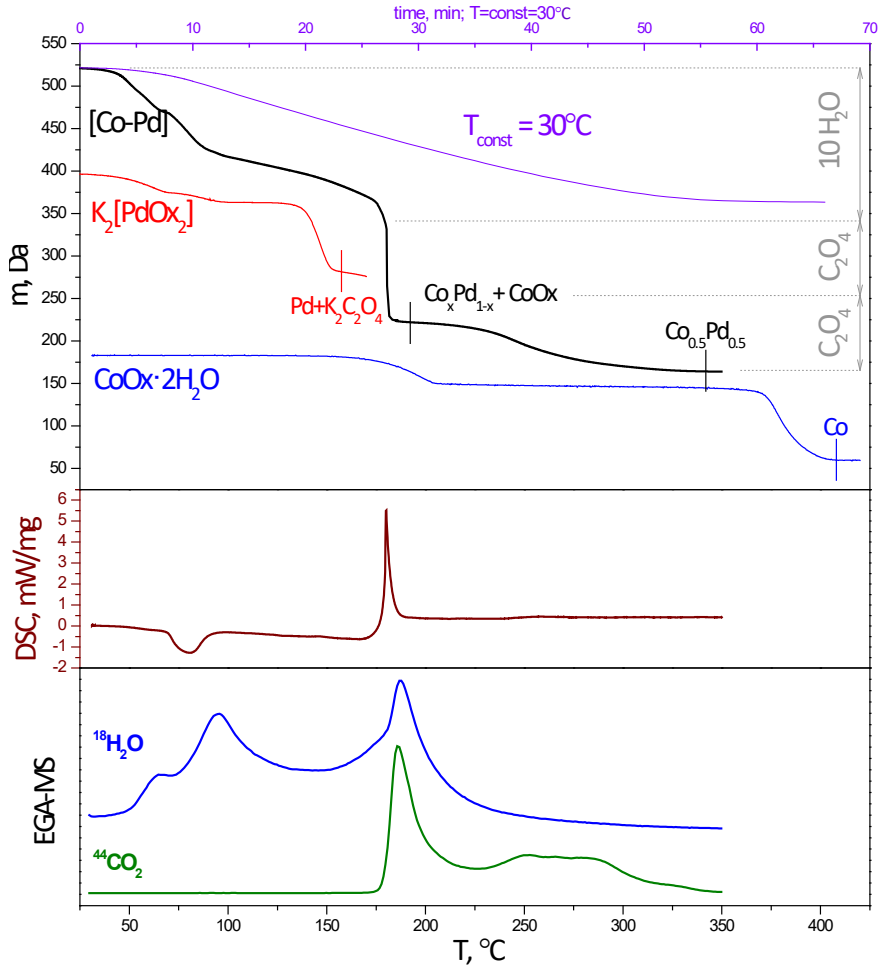
Все соединения  $\text{MRh}_2\text{Ox}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  изоструктурны друг другу и кристаллизуются в моноклинной сингонии (рис. 5). Кристаллы состоят из дискретных фрагментов  $[\text{Ox}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Rh}-(\mu\text{-Ox})-\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2-(\mu\text{-Ox})-\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}]$  и свободных молекул кристаллизационной воды. Эти комплексы построены из трех октаэдрических координационных сфер металлов, объединенных ребрами в ряд с мостиковыми оксалато-лигандами. Таким образом, двойные оксалаты  $\text{MRh}_2\text{Ox}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в твердом состоянии представляют собой трехядерные молекулярные гетерометаллические комплексы.



*Рисунок 5. Структура комплекса  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  без указания внешнесферных молекул воды.*

## Термолиз соединений

Термические превращения всех обсуждаемых соединений схожи между собой и будут подробно рассмотрены на примере ДКС с кобальтом в атмосфере гелия (рис. 6).



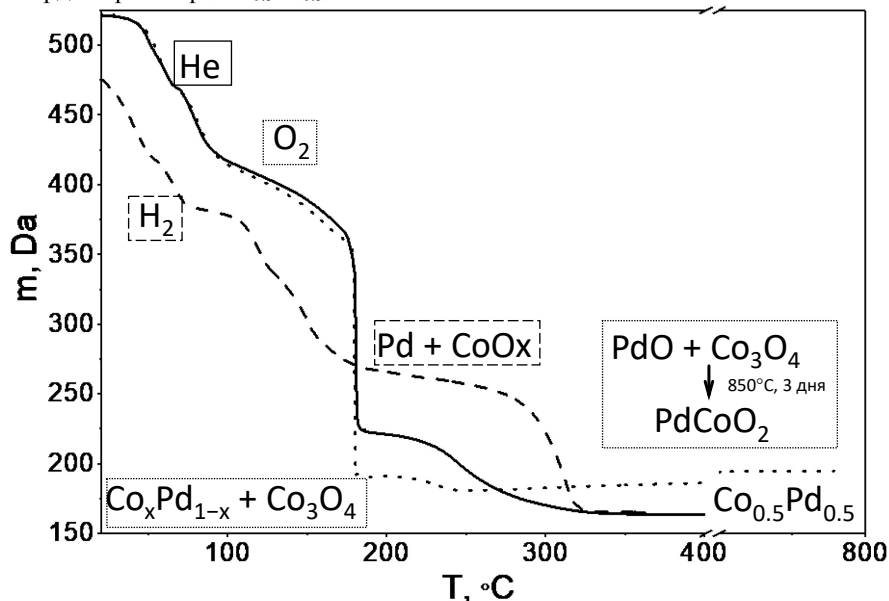
**Рисунок 6.** Кривые разложения  $\text{CoPdOx}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при постоянной температуре  $30^{\circ}\text{C}$  и при скорости нагрева  $10\text{ K/мин}$ , ДСК-кривая и кривые выделения газообразных продуктов разложения  $\text{CoPdOx}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере  $\text{He}$ .

Имея в своем составе большое количество кристаллизационной воды, декагидрат  $\text{CoPdOx}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  начинает обезвоживаться уже при комнатной температуре. В отдельном эксперименте ДКС выдерживалась при постоянной температуре  $30\text{ }^\circ\text{C}$  в течение одного часа, где было показано, что при возможном существовании гидратов меньшей водности они так или иначе будут монотонно претерпевать дегидратацию выше комнатной температуры.

Несмотря на непрерывный процесс обезвоживания, выделить полностью безводную соль не удастся, поскольку уже при температуре  $165\text{ }^\circ\text{C}$  начинается следующий процесс, скорость которого преобладает над скоростью дегидратации, – восстановление палладия оксалат-ионом до металлического состояния. Термическое разложение аналогичной калиевой соли отличается тем, что процесс восстановления палладия начинается раньше ( $125\text{ }^\circ\text{C}$ ), из чего можно сделать вывод о возрастании устойчивости оксалаатокомплекса палладия(II) в составе ДКС. В интервале температур от  $180$  до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  масса в различных сериях экспериментов варьировалась, но неизменно была меньше массы, соответствующей составу «Pd + CoOx». Для определения состава образца, образующегося в указанном интервале, был проведен отдельный эксперимент, в котором исходный комплекс  $\text{CoPdOx}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  был нагрет до температуры  $165\text{ }^\circ\text{C}$ , после чего образец был выдержан при этой температуре в течение одного часа, сохраняя инертную атмосферу. По результатам РФА было подтверждено наличие рефлексов ГЦК фазы на основе палладия. Остальная часть образца оказалась рентгеноаморфной. Для определения состава этой фазы были использованы данные СНН-анализа и ИК-спектроскопии. СНН-анализ показал отсутствие водорода в полученном образце, а в ИК-спектре наблюдаются пики поглощения, соответствующие оксалат-иону. Для подтверждения этого был дополнительно проведен эксперимент по термическому разложению  $\text{CoOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере гелия до температуры  $220\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием безводного  $\text{CoOx}$ , пики в ИК-спектре которого совпали с данными, полученными при разложении ДКС с кобальтом в интервале от  $180$  до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, в данной точке действительно образуется металлическая фаза и  $\text{CoOx}$ , но меньшей массы, поскольку часть кобальта восстанавливается из-за локального саморазогрева системы, который способен приводить к частичному разложению оксалата кобальта(II) до металлического состояния. По данным РФА, металлический кобальт отсутствует из-за его вхождения в решетку палладия с образованием твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ . Остальная часть  $\text{CoOx}$  разлагается с выделением благородного металла заметно медленнее в интервале температур от  $180$  до  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Заслуживает внимания тот факт, что чистый  $\text{CoOx}$  разлагается на интервале больших температур, а именно от  $370$  до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Такой эффект обусловлен влиянием наночастиц металлического палладия, а также

уменьшением энергии Гиббса за счет растворения в этих наночастицах восстановленных атомов кобальта. Конечным результатом разложения является однофазный твердый раствор  $\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ , что подтверждается данными РФА, а именно рефлексами, находящимися между пиками эталонных металлических палладия и кобальта, и параметрами ячейки.

В восстановительной атмосфере дегидратация и восстановление палладия происходят одновременно на начальной стадии (рис. 7). Кобальт восстанавливается позднее, по сравнению с разложением в атмосфере гелия, и также встраивается в решетку палладия с образованием смеси твердых растворов  $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ . В процессе выдерживания образца в атмосфере водорода в течение нескольких часов при  $400^\circ\text{C}$  происходит образование однофазного твердого раствора  $\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ .

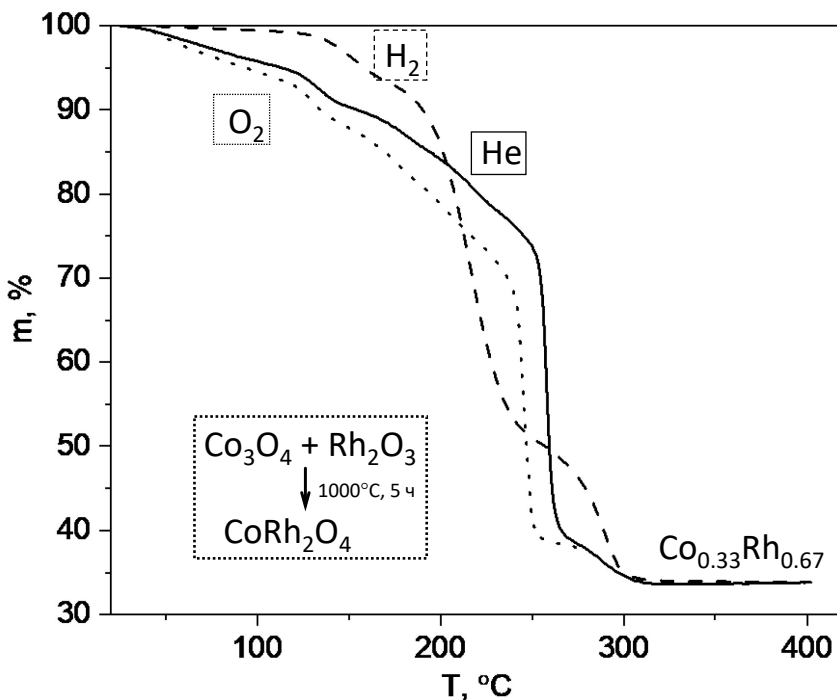


*Рисунок 7. Кривые термического разложения  $\text{CoPdO}_x \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в атмосферах гелия, водорода и кислорода.*

В окислительной атмосфере на первой стадии протекает процесс дегидратации (рис. 7), после чего происходит восстановление палладия, и за счет сильного экзотермического эффекта частично восстанавливается кобальт. Наряду с восстановлением палладия оксалатом, в атмосфере кислорода часть оксалата окисляется им, а это, в свою очередь, приводит к большому локальному перегреву и частичному выделению кобальта с образованием твердого раствора  $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ , богатого по палладию. Оставшаяся часть кобальта переходит в наиболее устойчивый при этих температурах

оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При дальнейшем отжиге происходит окисление обоих металлов с образованием смеси оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{PdO}$ , которые при длительном выдерживании образуют смешанный оксид  $\text{PdCoO}_2$  со структурой дельтафосфита.

Соединения серии с родием схожи между собой по термическим свойствам, а сам порядок превращений во многом повторяет термолиз аналогичной серии соединений с палладием. Термическое поведение также изучалось в трех различных атмосферах: инертной ( $\text{He}$ ), восстановительной ( $\text{H}_2$ ) и окислительной ( $\text{O}_2$ ). Ниже приведены кривые разложения для  $\text{CoRh}_2\text{Ox}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 8).



**Рисунок 8.** Кривые термического разложения  $\text{CoRh}_2\text{Ox}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в атмосферах гелия, водорода и кислорода.

Обозначим основные отличия термического поведения соединений серии с родием. В этом случае дегидратация имеет ступенчатый характер, уже при комнатной температуре выделяется кристаллизационная вода. Этот процесс является обратимым, поэтому гексагидрат можно растворить в воде, и при кристаллизации снова образуется додекагидрат. Кроме того, промежуточный гексагидрат может быть получен путем аккуратного



нагревания при 50 °С в течение 1 дня в эксикаторе над KOH<sub>(тв)</sub> без создания дополнительно инертной атмосферы. В отличие от додекагидрата, он не теряет воду при комнатной температуре и имеет постоянный состав, что позволяет использовать его в дальнейших экспериментах по изучению термического поведения, а также для приготовления катализаторов.

На втором этапе происходит удаление координационной воды с температурой начала ~150 °С. Потеря последних количеств воды перекрывается со следующей стадией восстановления Rh. При ~260 °С процесс сильно ускоряется и становится настолько экзотермичным, что в некоторых случаях образец может взорваться. Часть CoOx также разлагается из-за высокой локальной температуры. Причем в этом случае процессы восстановления Rh и 3d-металла сопряжены настолько, что оба металла восстанавливаются практически одновременно, что способствует большей гомогенизации конечного продукта, в случае CoRh<sub>2</sub>Ox<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O – твердого раствора Co<sub>0.33</sub>Rh<sub>0.67</sub>.

Отличие разложения в окислительной атмосфере заключается в том, что в присутствии кислорода оба металла переходят в оксидную фазу. Из-за наличия оксалата возможно локальное восстановление родия, который будет окислен в дальнейшем. Эксперимент по термолузу при 300 °С приводит к образованию смеси индивидуальных оксидов (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), дальнейший нагрев до 1000 °С и отжиг в течение 5 часов приводит к образованию смешанной оксидной фазы CoRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели.

Таким образом, низкая термическая устойчивость аквакомплексов и восстановительные свойства оксалат-ионов способствуют восстановлению обоих металлов не только в восстановительной, но и в инертной атмосфере. Причем в случае с Pd процессы восстановления металлов сопряжены между собой, а в случае с Rh – оба металла восстанавливаются практически одновременно. Достичь полного восстановления 3d-металла не удалось в системах с марганцем, где одним из продуктов всегда является MnO, хотя в случае системы Mn–Pd и происходит частичное восстановление марганца с образованием интерметаллида Mn<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>. Кроме того, исключение составила система Zn–Rh, где в инертной атмосфере образуется ZnO.

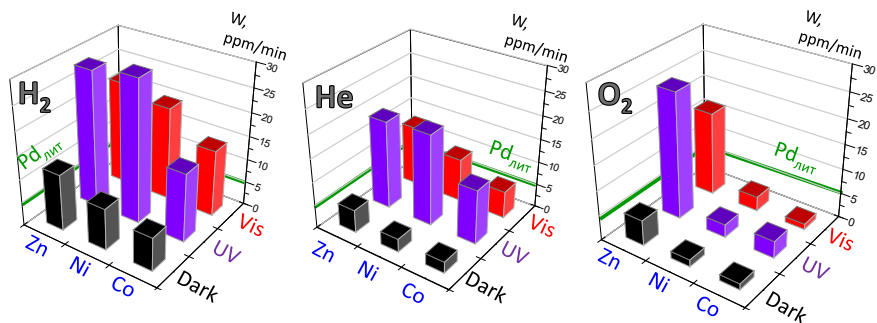
В окислительной атмосфере также возможно образование металлических продуктов на промежуточных стадиях, но при дальнейших отжигах конечными продуктами всегда являются термодинамически более устойчивые оксидные фазы.

## **Состав, строение и каталитические свойства продуктов термолуза**

### **Pd-содержащие образцы**

Продукты термолуза MPdOx<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O на носителе TiO<sub>2</sub> были испытаны в процессе фотокаталитического окисления CO. Данная реакция является

модельной в фотокатализе. Проводили ее в условиях, аналогичных исследованиям в работе [1], что позволяет сопоставить результаты исследования с литературными данными. Содержание Pd во всех образцах составляет 1% по массе. Эксперименты по фотокаталитическому окислению CO проводились в темноте, под действием видимого излучения с длиной волны 450 нм, а также под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм. Активность в данном случае определялась как скорость уменьшения концентрации CO на начальном этапе (рис 9).



**Рисунок 9.** Начальные скорости фотокаталитического окисления CO на образцах M–Pd/TiO<sub>2</sub>, полученных в различных атмосферах.

В темновом эксперименте все образцы проявляют низкую активность, а под действием УФ-излучения, исключая кислородные образцы с Ni (2.6 ppm/мин) и Co (3.4 ppm/мин), активность в разы выше, чем у чистого палладия, которая находится на уровне 5 ppm/мин [1]. Низкая фотокаталитическая активность образцов, приготовленных на воздухе, объясняется пассивацией активного компонента за счет образования оксидных фаз. Высокая фотокаталитическая активность у кислородного образца с цинком (25.2 ppm/мин) проявляется из-за ярко выраженных фотосенсибилизирующих свойств оксида цинка. Среди фотокаталитических экспериментов наибольшей активностью обладают образцы с Zn (28.6 ppm/мин) и Ni (29.0 ppm/мин), полученные в атмосфере водорода.

Для установления локальной атомной структуры была задействована EXAFS-спектроскопия. Образцы, полученные в атмосфере водорода, заметно отличаются от других образцов M–Pd/TiO<sub>2</sub> (M = Zn, Ni). У этих образцов наблюдается пик, который соответствует координационной сфере Pd–Pd. Вторым отличием является самое низкое значение координационного числа Pd–O. Это позволяет предположить, что в этих образцах сформировались наночастицы Pd (размером около 2 нм), закрепленные на носителе TiO<sub>2</sub>.

## Rh-содержащие образцы

Никель и родий проявляют каталитическую активность в паровой конверсии легких углеводородов. При этом в литературе встречается исследование, подтверждающее преимущество биметаллических образцов Ni-Rh над монометаллическими аналогами [2]. Продукты термоллиза  $\text{NiRh}_2\text{Ox}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были испытаны в процессе низкотемпературной паровой конверсии (НТПК) модельного факельного газа. Проводили ее в условиях, аналогичных исследованию в работе [3]. Для каталитических исследований были выбраны 4 образца, полученные в атмосфере водорода:

а) Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (мольное соотношение  $\chi(\text{Ni}) = 1.73\%$ , массовая доля  $\omega(\text{Ni}) = 1.00\%$ );

б) Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\chi(\text{Rh}) = 1.73\%$ ,  $\omega(\text{Rh}) = 1.74\%$ );

в) Ni-Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\chi(\text{акт Me}) = 1.73\%$ ,  $\omega(\text{Rh}) = 1.16\%$ ,  $\omega(\text{Ni}) = 0.33\%$ );

г) Ni-Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\chi(\text{акт Me}) = 1.00\%$ ,  $\omega(\text{Rh}) = 0.67\%$ ,  $\omega(\text{Ni}) = 0.19\%$ ).

Последние два образца будут обозначаться как Ni-Rh-1.73% и Ni-Rh-1% соответственно.

Реакционная смесь, являющаяся модельным факельным газом, состоит из 54% метана, 6% пропана и 40% водяного пара. На рис. 10 представлены температурные зависимости концентраций продуктов реакции ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), а также остаточных реагентов ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4$ ) для образца Ni-Rh-1%. Видно, что концентрации  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{CH}_4$  с ростом температуры падают, концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  растут, а концентрация  $\text{C}_2\text{H}_6$  имеет максимум при температуре  $\sim 320$  °С. Полная конверсия пропана и отсутствие этана достигается при 340 °С.

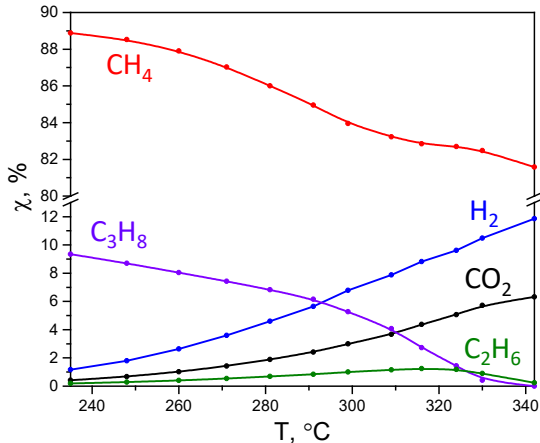
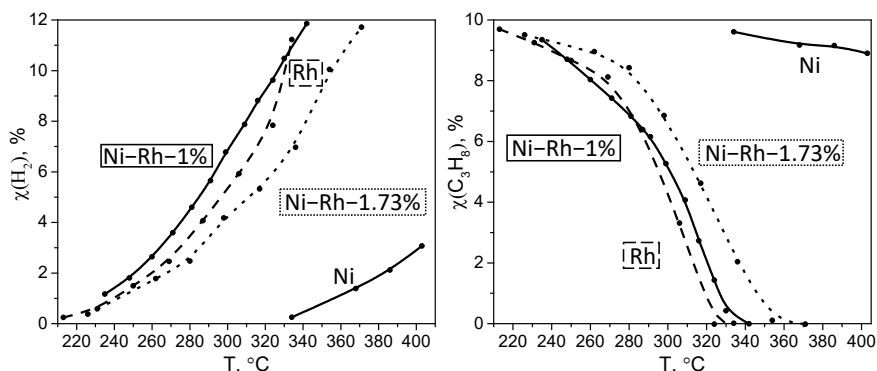


Рисунок 10. Температурные зависимости концентраций в ходе НТПК модельного факельного газа в присутствии Ni-Rh-1%.

Для сравнения активности образцов между собой представлены температурные зависимости концентраций пропана и водорода (рис. 11). Из них видно, что металлический никель крайне неэффективен в указанном температурном диапазоне. Биметаллический образец с меньшей загрузкой металлов сопоставим по своей активности с чистым родием ( $\omega(\text{Rh}) = 1.74\%$ ), при этом содержание родия в образце Ni-Rh-1% существенно ниже ( $\omega(\text{Rh}) = 0.67\%$ ), что уже является преимуществом биметаллической системы. Кроме того, конверсия в присутствии образца Ni-Rh-1% происходит при меньшей температуре, чем с использованием образца Ni-Rh-1.73% с большей загрузкой родия –  $\omega(\text{Rh}) = 1.16\%$ . Объясняется этот факт тем, что в последнем образце содержание металлов выше, за счет чего металлические частицы укрупняются.



**Рисунок 11.** Температурные зависимости концентраций пропана (слева) и водорода (справа) в ходе НТПК модельного факельного газа в присутствии различных катализаторов.

Образцы, содержащие родий и никель, были изучены с помощью ПЭМ с использованием HAADF-детектора, позволяющего проводить картирование по содержанию различных элементов. По данным эксперимента можно сказать, что на поверхности образца Ni-Rh-1% наблюдается формирование родиевых частиц с размером 1–2 нм. При этом у образца Ni-Rh-1.73% происходит укрупнение таких частиц до 5–7 нм, что является главным фактором, объясняющим уменьшение каталитической активности.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезировано 26 новых координационных соединений палладия и родия с 3d-металлами, содержащих оксалат-ионы и воду в качестве лигандов. Изучено влияние лигандного окружения и характера атмосферы на ход термического разложения и состав продуктов термоллиза, продемонстрирован потенциал использования новых комплексов в качестве прекурсоров активных компонентов в каталитических системах.

2. Бис(оксалато)палладат и транс-бис(оксалато)родат ионы образуют с двухвалентными аквакатионами 3d-металлов, в зависимости от природы последних, соединения различного строения: двойные комплексные соли, молекулярные комплексы или координационные полимеры.

3. Соединения исследованных серий  $MPdOx_2 \cdot nH_2O$  и  $MRh_2Ox_4 \cdot nH_2O$  обладают высокой растворимостью, и поэтому их синтез необходимо проводить из соответствующих комплексных кислот платиновых металлов и гидратов простых солей металлов 3d-ряда в отсутствие посторонних ионов.

4. Высокий восстановительный потенциал оксалат-ионов и низкая термическая устойчивость аквакомплексов способствуют полному восстановлению металлов не только в восстановительной ( $H_2$ ), но и в инертной атмосфере (He). Исключения составляют системы с марганцем, где в продуктах всегда присутствует  $MnO$ , и система  $Zn-Rh$ , где в инертной атмосфере образуется  $ZnO$ .

5. Процессы восстановления благородных и неблагородных металлов сопряжены между собой, что способствует большей гомогенности продуктов термоллиза. Восстановление 3d-металлов в составе двойных оксалатов происходит на  $\sim 150^\circ C$  ниже, чем в случае простых оксалатов.

6. В окислительной атмосфере ( $O_2$ ) также возможно образование металлических фаз на промежуточных стадиях, но конечными продуктами всегда являются термодинамически устойчивые в данных условиях двойные оксиды или смеси оксидов, в зависимости от системы.

7. Биметаллические каталитические системы  $M-Pd/TiO_2$ , полученные при термоллизе нанесенных  $MPdOx_2 \cdot nH_2O$  ( $M = Co, Ni, Zn$ ), демонстрируют высокую активность в процессе фотоокисления  $CO$ . При одинаковом содержании палладия активность катализаторов  $M-Pd/TiO_2$  значительно превосходит таковую у чистых металлов.

8. Биметаллическая каталитическая система  $Ni-Rh/Al_2O_3$ , полученная разложением в атмосфере водорода нанесенного  $NiRh_2Ox_4 \cdot 6H_2O$ , в процессе низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа ( $CH_4 + C_3H_8$ ) демонстрирует большую удельную активность, чем чистый родий.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Корнев С.В. Вторичная координация в структурах оксалатопалладатов(II) цинка(II) и марганца(II) // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 760–767.

2. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю., Асанова Т.И., Козлов Д.В., Корнев С.В. Оксалатопалладаты(II) цинка(II) и марганца(II) как предшественники биметаллических наноматериалов // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1371–1376.

3. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y., Plyusnin P.E., Filippov T.N., Asanova T.I., Korolkov I.V., Baidina I.A., Asanov I.P., Korenev S.V. Oxalato complexes of Pd(II) with Co(II) and Ni(II) as single-source precursors for bimetallic nanoalloys // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. Vol. 138. P. 111–121.

4. Garkul I., Zadesenets A., Filatov E., Baidina I., Tkachev S., Samsonenko D., Korenev S. Oxonium trans-bis(oxalato)rhodate and related sodium salts: a rare example of crystalline complex acid // Acta Crystallogr. Sect. B. 2021. Vol. 77. № 6. P. 1048–1054.

5. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y., Sukhikh A.S., Plusnin P.E., Urlukov A.S., Uskov S.I., Potemkin D.I., Korenev S.V. Double oxalates of Rh(III) with Ni(II) and Co(II) – effective precursors of nanoalloys for hydrocarbons steam reforming // Int. J. Hydrog. Energy. 2023. DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.01.365

6. A. Zadesenets, I. Garkul, P. Plusnin, I. Baidina, S. Korenev. Oxalatopalladates cobalt and nickel as precursors of nanoalloys: from thermal properties to supported catalysts // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017).

7. Задесенец А.В., Гаркуль И.А., Корнев С.В. Oxalatopalladates of Co, Ni and Zn as precursors of nanoalloys: from thermal properties to supported catalysts // The Twentieth Annual Conference YUCOMAT (Херцег-Нови, Черногория, 2018).

8. Гаркуль И.А. Оксалатные комплексы Pd(II) с неблагородными металлами как предшественники биметаллических систем // 56-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2018)

9. Гаркуль И.А. Оксалатные комплексы Pd(II) с неблагородными металлами как предшественники биметаллических систем // 57-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2019)

10. Гаркуль И.А. Оксалатные комплексы Pd(II) с неблагородными металлами как предшественники биметаллических систем // XX Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019).

11. Корнев С.В., Задесенец А.В., Гаркуль И.А., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю. Координационные соединения благородных металлов, как предшественники металлических наноматериалов с функциональными

свойствами // XXII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019).

12. Гаркуль И.А., Задесенец А.В. Оксалатные комплексы родия с неблагородными металлами как предшественники биметаллических систем // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Ольгинка, 2021).

13. Задесенец А.В., Гаркуль И.А. Двойные оксалаты родия и палладия с поздними 3d-металлами // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

14. Гаркуль И.А., Задесенец А.В. Оксалатные комплексы родия с неблагородными металлами как предшественники биметаллических систем // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

### Список цитируемой литературы

1. Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over TiO<sub>2</sub> supported with noble metal nanoparticles // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 314. P. 600–611.

2. Katheria S., Deo G., Kunzru D. Rh-Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for steam reforming of methane: Effect of Rh doping, calcination temperature and its application on metal monoliths // Appl. Catal. A Gen. 2019. Vol. 570. P. 308–318.

3. Uskov S.I., Potemkin D.I., Pakharukova V.P., Belyaev V.D., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Activation of a nickel-chromium catalyst for low-temperature steam reforming of C<sub>2+</sub>-alkanes // Catal. Today. 2021. Vol. 378. P. 106–112.

## Благодарности

Автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории химии редких платиновых металлов и всем соавторам за помощь в работе и обсуждении результатов. В частности, д.х.н. С.В. Кореневу за советы и помощь в обсуждении полученных результатов; к.х.н. Е.Ю. Филатову за проведение рентгенофазового анализа; к.х.н. П.Е. Плюснину за проведение термогравиметрического анализа; к.х.н. И.А. Байдиной, к.х.н. В.Ю. Комарову, к.х.н. И.В. Королькову, к.х.н. Д.Г. Самсоненко и к.ф.-м.н. А.С. Сухих за проведение рентгеноструктурных исследований; С.В. Ткачеву за регистрацию спектров ЯМР; к.х.н. А.П. Зубаревой за проведение СНN-анализа; А.А. Шаповаловой за запись ИК-спектров; к.х.н. Н.И. Петровой и Н.Ф. Бейзелю за проведение атомно-абсорбционной спектроскопии; к.ф.-м.н. Т.И. Асановой за исследования методами РФЭС и EXAFS; к.х.н. Т.Н. Филиппову, к.х.н. Д.И. Потемкину и А.С. Урлукову за проведение каталитических испытаний.

Глубокую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. Задесенцу Андрею Владимировичу за всестороннюю помощь и содействие на протяжении всего времени, начиная с первых курсов университета. Также автор благодарит своих родных за поддержку, столь ценную во время написания и защиты кандидатской диссертации.

ГАРКУЛЬ Илья Александрович

## **ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ОКСАЛАТЫ Pd И Rh С 3d-МЕТАЛЛАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук  
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 22.03.2023

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 35

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090