

# СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ-НЕОДИМУ З ГЕТЕРОКОМПЛЕКСІВ ТА ЇХНЯ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПРИ РОЗКЛАДІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

*Л. І. Слюсарчук\*, Л. І. Железнова, С. В. Кулешов,  
О. О. Роговцов, О. К. Трунова, Б. С. Хоменко*

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України  
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна*

*\*e-mail: l.sliusarchuk@yahoo.com*

Синтезовано нові гетерометалічні комплекси Co(II) та Nd(III) із карбоновими кислотами (бурштиною, щавлевою) і ацетилацетоном у присутності фенантроліну або  $\alpha, \alpha'$ -дипіридилу. Досліджено їхні термічні властивості та здатність утворювати складні оксиди при термодеструкції. У процесі термолізу гетерокомплексів отримано кобальтат неодиму  $\text{NdCoO}_3$ , що підтверджено результатами рентгенофазового аналізу. Проведено оцінку середнього розміру зерен кристалітів складних оксидів із використанням формули Шерера. Доведено, що кобальтат неодиму має середній розмір частинок  $\sim 33$  нм, незалежно від комплексного прекурсора, з якого він утворився при термолізі. Досліджено каталітичну дію кобальтатів неодиму в реакції розкладу пероксиду водню. Показано, що у всіх проведених дослідках у реакції розкладу пероксиду водню всі зразки складних оксидів виявляють досить високу каталітичну активність.

**Ключові слова:** неодим, кобальт, складний оксид, каталітична активність, пероксид водню.

**ВСТУП.** Останніми роками відзначають значне погіршення екологічної ситуації в результаті техногенного впливу на довкілля. Серед різних видів забруднюючих речовин леткі органічні сполуки викликають особливе занепокоєння у зв'язку з їхньою високою токсичністю та легкістю поширення на великі відстані в атмосфері. Одним із методів нейтралізації шкідливих речовин, що містяться в газових викидах промисло-

вих підприємств та автотранспорту, насамперед, в атмосфері мегаполісів, є їхнє повне окиснення до діоксиду вуглецю та води на гетерогенних каталізаторах [1]. Найбільш активними каталізаторами для цього процесу є благородні метали, але їхня висока вартість стимулює пошуки дешевших каталітичних систем на основі оксидів перехідних металів. Складні оксиди є перспективними функціональними матеріалами

завдяки великій кількості можливих варіацій якісного складу, співвідношення елементів, способів приготування.

Однак масивні оксиди мають невелику площу поверхні, яка, як правило, не перевищує кількох м<sup>2</sup>/г, що різко обмежує їхню ефективність як каталізаторів для повного окиснення. Водночас отримання високодисперсних оксидів за допомогою традиційних технологій є енерговитратним процесом і більшість цих матеріалів схильні до агрегації за температур каталізу. Ефективним способом вирішення цих проблем є наноструктурування активного компонента шляхом нанесення на інертну матрицю з розвиненою питомою поверхнею [2–5]. Для отримання високодисперсних матеріалів було запропоновано використовувати як сполуки-прекурсори – не солі, а поліядерні металокомплекси. Такі поліядерні прекурсори перетворюються на оксиди металів у м'якших умовах, ніж неорганічні солі. Крім цього, важлива перевага поліядерних прекурсорів полягає в тому, що при окисненні вони одразу утворюють невеликі оксидні кластери, рухливість яких суттєво знижена і тому вони набагато важче агрегують.

Як вихідні гетерометалічні комплекси, так і одержані з них нанокластери та продукти їхнього термічного розкладу відкривають перспективу створення нових каталізаторів для органічного синтезу [6].

Складнооксидні фази на основі лантанідів та 3d-металів загальної формули LnMO<sub>n</sub> мають унікальні фізико-хімічні властивості. Тому пошук і розроблення ефективних, наскільки це можливо, простих і з високим виходом методів синтезу таких гетерометалічних сполук є досить актуальною проблемою.

Метою цієї роботи було розробка способу синтезу гетерометалічних комплексів (ГМК) Co(II) і Nd(III) з використанням ацетилацетону або щавлевої (бурштинової) кислоти в сольово-системах різного складу та отримання складних оксидів при їхньому термічному розкладі; вивчення каталітичних властивостей одержаних зразків складних оксидів при дослідженні їхньої активності у реакції розкладу пероксиду водню.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Для синтезу гетерометалічних оксалатного, сукцинатного і ацетилацетонатного комплексів кобальту і неодиму з фенантроліном чи α,α'-дипіридиллом було використано наступні реактиви: Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O марки «х.ч.», щавлева і бурштинова кислоти марки «ч.д.а.», фенантролін марки «х.ч.», ацетилацетон (переганий, t<sub>кип.</sub> = 137 °C). Розчини солей необхідної концентрації готували за точно взятої наважки. Координаційні сполуки синтезовано з водно-спиртових розчинів.

Для дослідження складу та будови одержаних продуктів було використано елементний, рентгенофазовий і термогравіметричний аналізи.

Вміст металів у комплексах визначали методом адсорбційної спектроскопії на атомно-абсорбційному спектрофотометрі фірми Perkin Elmer-200. Вміст карбону, гідрогену, нітрогену визначали методом елементного мікроаналізу на C-, H-, N-аналізаторі Perkin Elmer - 2400.

Дослідження фазового складу сполук, одержаних у процесі термолізу гетерометалічних прекурсорів, було проведено за допомогою рентгенофазового аналізу

(РФА) на дифрактометрі «ДРОН – 3М» із  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) методом порошку. Зйомку рентгенограм здійснювали з фокусуванням за схемою Брега – Брентано в інтервалі кутів  $10\text{--}90^\circ$  із кроком  $0,05^\circ$  та експозицією 3 с. Сила струму аноду рентгенівської трубки – 20 мА, напруга – 30 кВ. Похибка приладу складала 0,01%.

Ідентифікацію фазового складу продуктів синтезу здійснювали за допомогою комп'ютерного забезпечення Match! Crystal Impact ver. 3.3 [7] із базами даних ICDD PDF-2 та COD (Crystallography Open Database).

Середній розмір частинок  $d$  розраховували у програмі Match! Crystal Impact ver. 3.3, за формулою (1) Шерера [8]:

$$d = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (1)$$

де  $d$  – середній розмір часток, нм;  $K$  – безрозмірний коефіцієнт форми часток (стала Шерера);  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\text{\AA}$ ;  $\beta$  – ширина рефлексу на напіввисоті рентгенівського піку,  $\theta$  – кут дифракції.

Параметри кристалічної ґратки розраховували за допомогою програми Unit Cell [9]. Для кількісного аналізу (вміст фаз) використовували програмне забезпечення Full Prof Suite, в основі алгоритму розрахунків якого є метод Рітвельда.

Термогравіметричні виміри проводили на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур  $20\text{--}800^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

Синтез гетерометалічних комплексів загального складу  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{R})_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) проводили за наступними методиками.

*Синтез  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .* До 10 мл теплих ( $t = 50^\circ\text{C}$ ) розчинів  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  із концентраціями 0,15 моль/л кожного при перемішуванні приливали 20 мл етанольного розчину фенантроліну ( $C=0,15$  моль/л) і 10 мл 10% розчину щавлевої кислоти. Контролювали рН розчину (рН~5) додаванням 10% розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осад світло-помаранчевого кольору, який випадав, залишали на добу, фільтрували і висушували до постійної маси за кімнатної температури. Вихід продукту становив 40%.

Для  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{34}\text{Co}_2\text{H}_{24}\text{Nd}_2\text{N}_4\text{O}_{24}$ ) знайдено (розраховано) (%): Nd – 22,56 (22,53), Co – 9,20 (9,21), C – 31,95 (31,92), H – 1,88 (1,87), N – 4,34 (4,38).

*Синтез  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .* До 10 мл теплих ( $t=50^\circ\text{C}$ ) розчинів  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  із концентраціями 0,15 моль/л кожного при перемішуванні доливали 20 мл етанольного розчину фенантроліну ( $C=0,15$  моль/л) і 10 мл 10% теплового розчину бурштинової кислоти. Контролювали рН розчину (рН~5) додаванням 10% розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осад яскраво-помаранчевого кольору, який випадав, залишали на добу, фільтрували і висушували до постійної маси за кімнатної температури. Вихід продукту становив 50%.

Для  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{44}\text{Co}_2\text{H}_{44}\text{Nd}_2\text{N}_4\text{O}_{24}$ ) знайдено (розраховано) (%): Nd – 22,29 (20,31), Co – 8,20 (8,30), C – 37,25 (37,24), H – 3,13 (3,10), N – 3,93 (3,95).

*Синтез  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ .* До приготованих із  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та ацетилацетону теплих розчинів ацетилацетонатних комплексів  $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $t \sim 50^\circ\text{C}$ ) у дистильованій

воді, які містили еквімолярні кількості ацетилацетонатів (по 0,003 моль/л), поступово додавали розчин  $\alpha, \alpha'$ -дипіридилу в етиловому спирті та ретельно перемішували протягом 3 год. Для виділення комплексу  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy в твердому стані до його розчину додавали по краплях 10% розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  до досягнення  $\text{pH} \sim 6$ . Осад помаранчево-червоного кольору, який випадав, залишали на добу, потім фільтрували і висушували. Після його очищення шляхом перекристалізації з етанолу, комплекс сушили за кімнатної температури до постійної ваги. Вихід продукту становив 40%.

Для  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy ( $\text{C}_{45}\text{CoH}_{51}\text{NdN}_4\text{O}_{10}$ ) знайдено (розраховано) (%): Nd – 14,30 (14,25), Co – 5,78 (5,83), C – 53,50 (53,47), H – 5,07 (5,05), N – 5,56 (5,54).

Синтезовані гетерометалічні ацетилацетонатні комплекси на основі Co(II) та Nd(III) з  $\alpha, \alpha'$ -дипіридилом мають склад, аналогічний до гетерокомплексів Co(II) і La(III), описаних у [10].

Із метою визначення кінцевих продуктів розкладу синтезованих гетерометалічних комплексів та перебігу їхньої термодеструкції було проведено диференціальний термічний та рентгенофазовий аналізи. Термодеструкцію комплексів вивчали методом термогравіметрії у повітряній атмосфері. Термограми гетерокомплексів наведено на рис.1. Термічний розклад синтезованих гетерокомплексів йде поетапно і має багатоступінчастий характер (табл. 1).

Перші стадії розкладу комплексів  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в області температур 90 °C–150 °C та 180 °C–250 °C пов'язані з відщепленням молекул криста-

лізаційної води та молекул фенантроліну відповідно (табл. 1) і супроводжуються ендотермічними ефектами (рис. 1, криві DTA (1 та 3)). В області температур від 400 °C до 700 °C відбувається інтенсивний розклад комплексів, зумовлений руйнуванням органічної частини, що супроводжується екзотермічними ефектами. При цьому за  $t > 600$  °C зменшення маси зразків не спостерігаємо. Загальна втрата маси вихідних зразків становить 69,0% для  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та 72,2% для  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , що відповідає повному розкладу вихідних гетерометалічних сполук до складних оксидів.

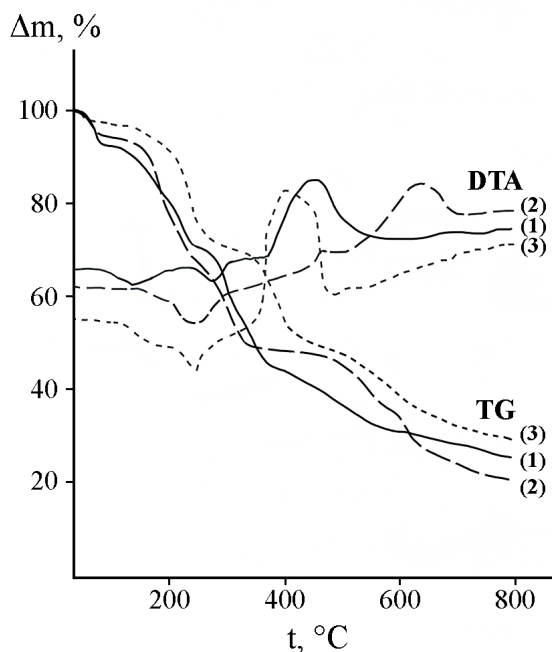


Рис. 1 - Дериватограми комплексів  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy (2),  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3).

Fig. 1 - Derivatograms of complexes  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy (2),  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3).

Таблиця 1.

Термічна стійкість координаційних сполук  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ .

Table 1.

Thermal stability of coordination compounds  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ .

| комплексна сполука                                                                                                      | процес, °C       |             |                |                  |             |                |                    |              |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------|----------------|------------------|-------------|----------------|--------------------|--------------|----------------|
|                                                                                                                         | десольватація    |             |                |                  |             |                | розклад            |              |                |
|                                                                                                                         | H <sub>2</sub> O |             |                | Phen (α,α'-dipy) |             |                |                    |              |                |
|                                                                                                                         | t, °C            | знайдено, % | розраховано, % | t, °C            | знайдено, % | розраховано, % | t, °C              | знайдено, %  | розраховано, % |
| [Co <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ·2Phen]·4H <sub>2</sub> O                | 90–150           | 5,3         | 5,6            | 182–250          | 27,7        | 28,2           | 415–720            | 35,2         | 34,4           |
| [Co <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ·2Phen]·4H <sub>2</sub> O | 60–100           | 4,4         | 5,1            | 180–250          | 26,0        | 25,4           | 250–400<br>400–590 | 25,0<br>16,8 | 40,9           |
| CoNd(AA) <sub>5</sub> ·2α,α'-dipy                                                                                       |                  | –           | –              | 200–280          | 33,5        | 30,9           | >340               | 48,0         | 49,0           |

Аналізуючи дані, отримані термогравіметричним методом для гетерокомплексу  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ , слід відмітити, що при його нагріванні спостерігається ендефект на кривій DTA(2) в інтервалі температур 200 °C–280 °C, що відповідає процесу відщеплення координованих молекул  $\alpha, \alpha' \text{-дипіридилу}$ . Також у цій температурній області у гетерокомплексі водночас відбувається кілька процесів, що перекриваються: його перебудова спільно з сублімацією та полімеризацією. Доказом цього є трохи завищена величина втрати маси на цій стадії термолізу порівняно з розрахунковим теоретичним вмістом координованого  $\alpha, \alpha' \text{-дипіридилу}$  (для  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$  – 33,5%/30,9%). Подальше підвищення тем-

ператури понад 310 °C до 550 °C призводить до процесів, які йдуть із різким збільшенням швидкості зменшення маси, що відповідає розкладу органічної частини гетерокомплексу і супроводжується екзо-ефектом. Загальна втрата маси комплексу  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$  складає 81,5%.

Контроль фазового складу отриманих оксидних порошків здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу. На рис. 2 наведено дифрактограми зразків оксидних порошків, одержаних шляхом нагрівання гетерокомплексів  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (при 1000 °C),  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$  за 800 °C упродовж однієї години.

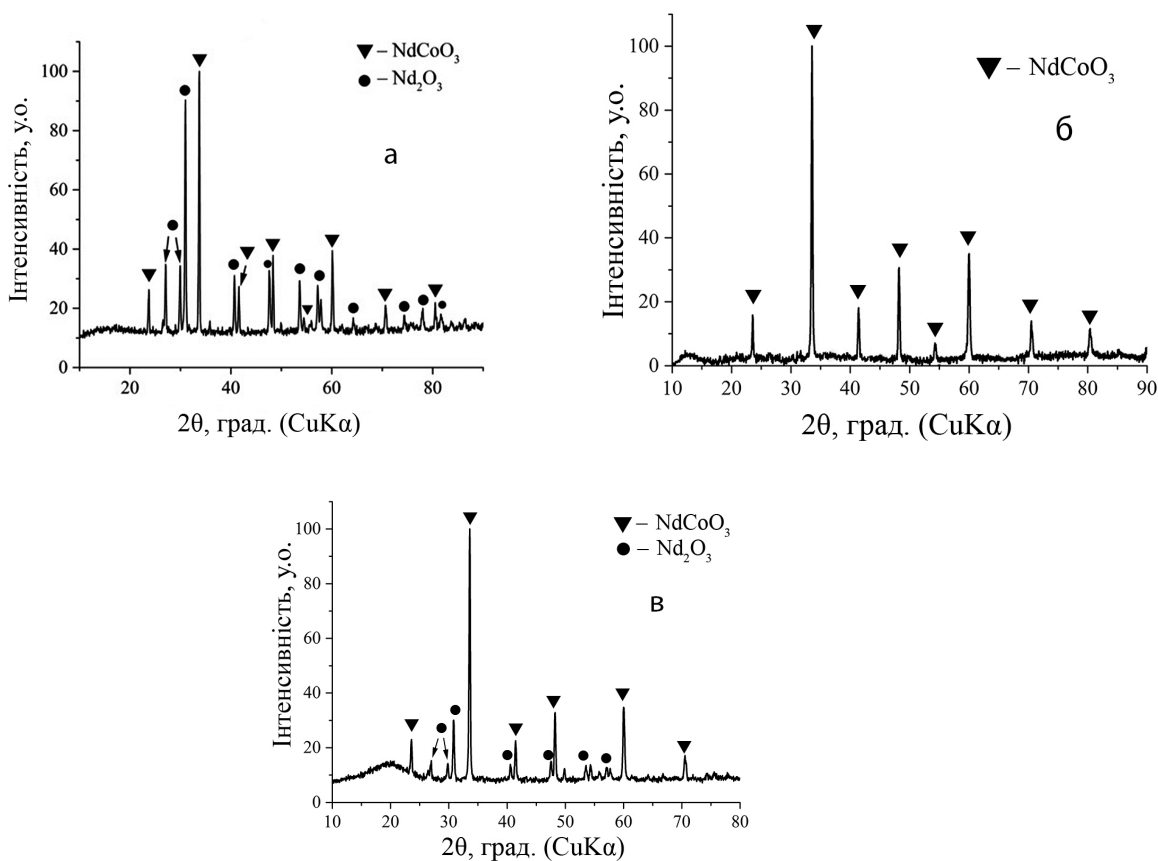


Рис. 2 – Дифрактограми зразків, отриманих шляхом нагрівання комплексів  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  за температури 1000 °C (а),  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  за температури 800 °C (б),  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'\text{-dipy}$  за температури 800 °C (в).

Fig. 2 – X-ray powder diffraction patterns of samples obtained by thermolysis of  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  at 1000 °C (а),  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  at 800 °C (б),  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'\text{-dipy}$  at 800 °C (в).

Показано, що після нагрівання комплексу  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  утворюється складний оксид  $\text{NdCoO}_3$ , який кристалізується в кубічній сингонії, що відповідає картці № 00-025-1064 (ICDD PDF-2). При цьому зафіксовано піки зі значеннями  $2\theta$ : 23,40, 33,74, 41,42, 48,32, 54,52, 59,94, 70,58°. Зразок отримано без сторонніх фазових включень.

Для зразків, одержаних із гетерокомплексів  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і

$\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'\text{-dipy}$ , окрім основної фази  $\text{NdCoO}_3$ , зафіксовано малі за інтенсивністю піки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . На дифрактограмах присутні піки зі значеннями  $2\theta$ : 26,92, 29,75, 30,77, 40,54, 47,53, 53,63, 57,08°. Картка в базі даних ICDD PDF-2 – № 00-041-1089 відповідає оксиду неодиму  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , який кристалізується в гексагональній сингонії.

Для складного оксиду  $\text{NdCoO}_3$  розраховано розмір частинок та параметри кристалічної ґратки (табл. 2).

Таблиця 2.

Середній розмір частинок та параметри кристалічної ґратки  $\text{NdCoO}_3$ , одержаного після нагрівання синтезованих комплексів.

Table 2.

The average particles size and the unit cell parameters of  $\text{NdCoO}_3$  obtained after heating the synthesized complexes.

| Зразок, з якого отримано $\text{NdCoO}_3$                                                                             | $d$ , нм (середнє значення) | $a$ , Å |       | $V$ , Å <sup>3</sup> |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|-------|----------------------|--------|
|                                                                                                                       |                             | Експ.   | *Літ. | Експ.                | *Літ.  |
| $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>(800 °C) | 24,7–49,9<br>(32,54)        | 7,533   | 7,546 | 427,43               | 429,69 |
| $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>(1000 °C)          | 28,28–39,57<br>(33,75)      | 7,530   | 7,546 | 427,00               | 429,69 |
| $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$<br>(800 °C)                                            | 24,22–36,88<br>(32,33)      | 7,542   | 7,546 | 429,07               | 429,69 |

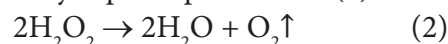
\*картка № 00-025-1064, база даних ICDD PDF

Параметр  $a$  та об'єм елементарної комірки одержаного  $\text{NdCoO}_3$  порівняно з довідниковими даними є трохи меншим, що може вказувати на щільніше упакування частинок, тобто зразок матиме більшу площу питомої поверхні (м<sup>2</sup>/г). Співвідношення фаз  $\text{NdCoO}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$  після термообробки для  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy} \sim 68,9/31,1\%$ ; для  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \sim 50/50\%$ ; при терморозкладі  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  утворюється  $\text{NdCoO}_3 \sim 100\%$ .

Показано, що більш чистий складний оксид утворюється при термолізі комплексу  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та за більш низької температури, ніж при термолізі оксалатного гетерокомплексу. Це можна пояснити різними стадіями розкладу цих комплексів. Оксалатний гетерокомплекс розкладається через стадію утворення карбонатів, а сукцинатний комплекс – через стадію відщеплення ангідриду, яка відбувається за нижчої температури. У випадку термолізу ацетилацетонатного гетерокомплексу утворюється складний оксид

(кобальтат неодиму) із домішками оксиду неодиму. Це відбувається за рахунок того, що за температури 200–270 °C проходить часткова сублимація утвореного ацетилацетонату кобальту. Фазовий склад складних оксидів, отриманих після нагрівання всіх досліджуваних гетерометалічних сполук, відповідає формулі  $\text{NdCoO}_3$ .

Каталітичні властивості синтезованих зразків складних оксидів вивчали при дослідженні їхньої активності в реакції розкладу водного розчину пероксиду водню волюмометричним методом за нормальних умов. Метод базується на визначенні об'єму газу, який виділяється в реакції через певні проміжки часу. У водних розчинах пероксид водню спонтанно розкладається з виділенням кисню за сумарним рівнянням (2):



За звичайних умов швидкість реакції розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$  дуже мала [11]. Ця реакція прискорюється в присутності багатьох речовин: іонів металів, металів (Pt, Pb, Ag, Co, Ni та ін.), оксидів металів, активованого вугілля.

Було зібрано установку (рис. 3), подібну до такої, яку використовують при дослідженні кінетики реакції розкладу пероксиду водню.

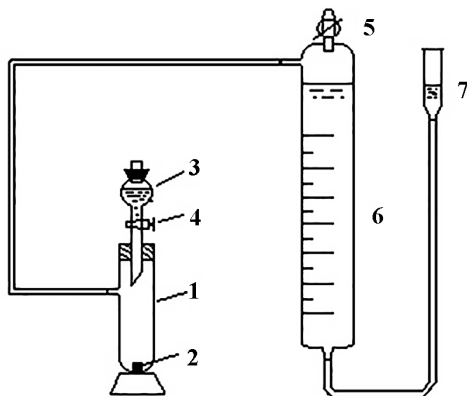


Рис. 3 – Схема волюмометричної установки для вивчення кінетики реакції розкладу пероксиду водню: 1 – реакційна ємкість, 2 – мішалка, 3 – роздільна лійка, 4, 5 – крани, 6 – бюретка, 7 – склянка.

Fig. 3 – Scheme of a volumetric installation for studying the kinetics of the reaction decomposition of hydrogen peroxide: 1 – reaction vessel, 2 – stirrer, 3 – separating funnel, 4, 5 – taps, 6 – burette, 7 – beaker.

Вона складається з реакційної ємкості, розміщеної в термостаті, вирівнювальної лійки і бюретки. За допомогою бюретки визначають об'єм кисню, що виділяється.

Робочий розчин пероксиду водню готували розведенням вихідного розчину дистильованою водою. Спочатку визначали концентрацію вихідного пероксиду водню методом йодометрії. Для цього використовували наступні реактиви: 0,1 N тиосульфат натрію, 10 % розчин йодиду калію, соляну кислоту та 5% розчин крохмалю. Після цього визначали концентрацію робочого розчину титруванням його проб за результатами двох-трьох титрувань. Концентрація вихідного пероксиду водню складала

40%, робочі розчини отримували з концентрацією 3% та 10% . Наважку зразка складного оксиду (250 мг) переносили в колбу. У щільно закриту колбу шприцем доливали 2 мл 10% розчину пероксиду водню або 5 мл 3% розчину пероксиду водню. Газ виділявся з розчину. Кожні 10 секунд фіксували та записували об'єм газу, що виділювався від початку реакції. Дослід проводили до припинення виділення кисню. Отримані експериментальні дані наведені на рис. 4 і рис. 5 у вигляді графіків залежності об'єму виділеного кисню від часу проведення реакції розкладу пероксиду водню.

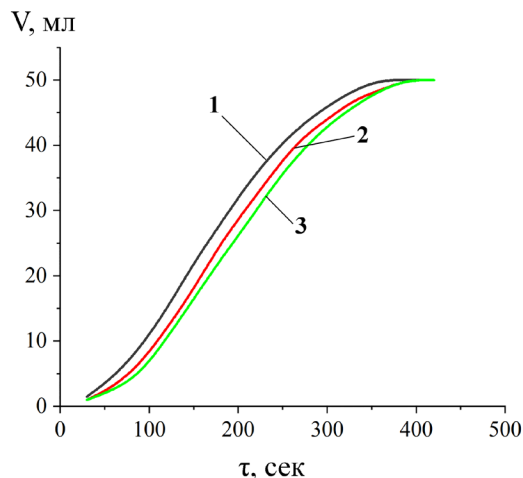


Рис. 4 – Графіки залежності об'єму виділеного кисню від часу в реакції розкладу пероксиду водню (5 мл 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) з складним оксидом, отриманим в результаті термолізу сполук:

- 1 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2 –  $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$ ,
- 3 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Fig. 4 – Graphs of the dependence the volume of released oxygen on time in the reaction decomposition of hydrogen peroxide (5 ml of 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) with a complex oxide obtained by heating the compounds:

- 1 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2 –  $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$ ,
- 3 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

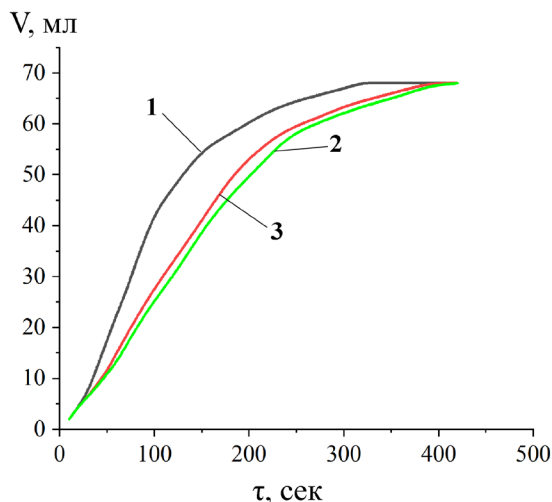


Рис. 5 – Графіки залежності об'єму виділеного кисню від часу в реакції розкладу пероксиду водню (2 мл 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) з складним оксидом, отриманим в результаті термолізу сполук:

1 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,

2 –  $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$ ,

3 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Fig. 5 – Graphs of the dependence the volume of released oxygen on time in the reaction decomposition of hydrogen peroxide (2 ml of 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) with a complex oxide obtained by heating the compounds:

1 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,

2 –  $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$ ,

3 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Після цього визначають максимальний об'єм кисню  $V_\infty$ , що утворився внаслідок реакції розкладу пероксиду водню. Враховуючи те, що  $V_\infty$  пропорційний початковій концентрації пероксиду водню  $c_0$ , а  $V$  – об'єм кисню, що виділився на цей момент часу, пропорційний зменшенню концентрації  $x$ , константу швидкості (табл. 3) розраховують за рівнянням (3):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V} \quad (3)$$

Сталість константи швидкості реакції, визначеної за рівнянням (3), свідчить про те, що досліджувана реакція має перший порядок.

Таблиця 3

Константи швидкості реакцій ( $k$ ) розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$  за участі каталізатора  $\text{NdCoO}_3$ , отриманого шляхом нагрівання комплексних сполук: 1 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$ , 3 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Table 3

Rate constants ( $k$ ) of reactions decomposition of hydrogen peroxide with the participation of the catalyst  $\text{NdCoO}_3$  obtained by heating the complexes: 1 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$ , 3 –  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

|    | зразок, з якого отримано $\text{NdCoO}_3$                                                                         | $k$ , $\text{с}^{-1}$ , 3% $\text{H}_2\text{O}_2$ | $k$ , $\text{с}^{-1}$ , 10% $\text{H}_2\text{O}_2$ |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1. | $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (800°C) | 0,005324                                          | 0,009199                                           |
| 2. | $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ (800°C)                                            | 0,004833                                          | 0,006402                                           |
| 3. | $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1000°C)          | 0,004381                                          | 0,006224                                           |

Для оцінки ефективності каталітичної дії складного оксиду  $\text{NdCoO}_3$ , отриманого в результаті термолізу гетерометалічних сполук  $([\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$ , співставляли їх вплив на швидкість розкладу пероксиду водню. Як видно з табл.3, при збільшенні концентрації пероксиду водню  $\sim$  у 3 рази, константа швидкості розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$  збільшується майже у 1,5 рази, а індукційний період реакції скорочується у зразку  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  майже в 5 разів, а в зразках  $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$  та  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 2 рази (рис. 4 та 5). Таке скорочення індукційного періоду свідчить про утворенні різних каталітичних комплексів на поверхні зразків, що приймають участь у розкладі пероксиду водню. При цьому, незалежно від складу гетерометалічного прекурсора, складні оксиди, отримані термолізом ГМК, виявляють досить високу каталітичну активність. Кращу каталітичну активність в реакції розкладу пероксиду водню виявлено у кобальтату неодиму  $\text{NdCoO}_3$ , одержаного після нагрівання сукцинатного комплексу з фенантроліном за температури 800 °С. Це можна пояснити його складом: він не містить домішок оксиду неодиму, як два інші досліджувані зразки складних оксидів.

**ВИСНОВКИ.** Синтезовано нові гетерометалічні комплекси  $\text{Co(II)}$  та  $\text{Nd(III)}$  зі щавлевою та бурштиною кислотами, ацетилацетоном у присутності фенантроліну або  $\alpha, \alpha'$ -дипіридилу. Досліджено їх термічні властивості та здатність утворювати складні оксиди при термодеструкції. Проведено дослідження фазового складу складних оксидів та дано оцінку середнього розміру

зерен кристалітів, який знаходиться в нанодіапазоні. Досліджено каталітичну дію кобальтатів неодиму в реакції розкладу пероксиду водню. Показано, що у всіх проведених дослідках складні оксиди виявляють досить високу каталітичну активність, яка знаходиться в залежності від наявності домішок оксиду неодиму, що впливає на утворення каталітичноактивних поверхневих комплексів.



**Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми 322Е «Створення нових гібридних, композитних та полімерних матеріалів, допованих координаційними сполуками 3d- і 4f-металів на основі  $\beta$ -дикетонатних та карбоксилатних ациклічних лігандів». Державний реєстраційний номер роботи – 0122U001299.**

#### SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES OF COBALT-NEODYMIUM FROM HETEROCOMPLEXES AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

**L.I. Sliusarchuk\*, L.I. Zheleznova,  
S.V. Kuleshov, O.O. Rogovtsov,  
O.K. Trunova, B.S. Khomenko**

*Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine,  
Akad. Palladin Avenue, 32–34, Kyiv 03680,  
Ukraine*

*\*e-mail: : l.sliusarchuk@yahoo.com*

New heterometallic complexes of  $\text{Co(II)}$  and  $\text{Nd(III)}$  with carboxylic acids (succinic, oxalic) and acetylacetone in the presence of

phenanthroline or  $\alpha,\alpha'$ -dipyridyl have been synthesized. Their thermal properties and the ability to form complex oxides during thermal degradation have been studied. In the process of thermolysis of heterocomplexes, neodymium cobaltate  $\text{NdCoO}_3$  was obtained, which is confirmed by the results of X-ray powder diffraction.

The research has established that the X-ray powder diffraction patterns of the products obtained by thermolysis of heterocomplex  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  to 1000 °C exhibits peaks at ( $2\theta$ ): 23.40, 33.74, 41.42, 48.32, 54.52, 59.94, 70.58°. This corresponds to the neodymium cobaltate  $\text{NdCoO}_3$ . Neodymium cobaltate crystallizes in the cubic crystal system. The sample was obtained without extraneous phases inclusions. For the samples obtained by the thermolysis of heterocomplexes  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha,\alpha'$ -dipy, in addition to the complex oxide  $\text{NdCoO}_3$ , peaks of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  were recorded, which crystallizes in the hexagonal crystal system. The X-ray powder diffraction patterns show peaks with  $2\theta$  values: 26.92, 29.75, 30.77, 40.54, 47.53, 53.63, 57.08°. The phase ratio of  $\text{NdCoO}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$  after thermolysis for the sample of  $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha,\alpha'$ -dipy is  $\sim 68.9/31.1\%$ ; for the sample of  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is  $\sim 50/50\%$ ; for the sample of  $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is  $\text{NdCoO}_3 \sim 100\%$ . The average crystallites size of complex oxides was calculated using the Scherrer formula. It has been showed that neodymium cobaltate has an average particle size of  $\sim 33$  nm, regardless of the complex precursor from which it was formed during thermolysis.

The catalytic effect of neodymium cobaltates in the hydrogen peroxide decomposition reaction was studied. It was shown that all

samples of complex oxides showed a quite high catalytic activity in the all of experiments in the hydrogen peroxide decomposition reactions.

**Keywords:** neodymium, cobalt, complex oxide, catalytic activity, hydrogen peroxide.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Цымбаренко Д. М., Мартынова И. А., Малкорова И. П., Алиханян А. С., Кузьмина Н. П. Разнолигандные комплексы ацетатов, пропионатов и пивалатов РЗЭ с моноэтаноламином: новый подход к синтезу, состав, строение и использование для получения оксидных материалов. Коорд. химия, 2016. **42** (10). С. 624–639. doi: 10.7868/S0132344X16100042.
2. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz B.F., Gargula R. Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation. *Ceramics International*, 2020. **46** (17). P. 27517–27530. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.243.
3. Mahmoud H.R., El-Molla S.A., Naghmash M.A. Novel mesoporous  $\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$  nanomaterials synthesized by ultrasonic-assisted co-precipitation method and their application in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Ultrasonics*, 2019. **95**. P. 95–103. doi: 10.1016/j.ultras.2019.03.011.
4. Vieira C.G., Angnes R.A., Braga A.A.C., Gusevskaya E.V., Rossi L.M. Palladium-catalyzed sabinene oxidation with hydrogen peroxide: Smart fragrance production and DFT insights. *Molecular Catalysis*, 2021. **517**. P. 112033. doi: 10.1016/j.mcat.2021.112033.

5. Shul'pina L.S., Vinogradov M.M., Kozlov Y.N., Nelyubina Y.V., Ikonnikov N.S., Shul'pin G.B. Copper complexes with 1,10-phenanthrolines as efficient catalysts for oxidation of alkanes by hydrogen peroxide. *Inorganica Chimica Acta*, 2020. **512** (1). P. 119889. doi: 10.1016/j.ica.2020.119889.
6. Serra-Maia R., Chastka S., Bellier M., Douglas T., Rimstidt J.D., Michel F.M. Effect of particle size on catalytic decomposition of hydrogen peroxide by platinum nanocatalysts. *Journal of Catalysis*, 2019. **373**. P. 58–66. doi: 10.1016/j.jcat.2019.03.026.
7. Match! – Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact, version 3: manual. – Dr.H. Putz and Dr.K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2020. 143 p. <http://www.crystalimpact.com/match>.
8. Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Press, 2015, ed.4. 539 p. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198738671.001.0001.
9. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 1997. **61** (404). P. 65–77. doi: 10.1180/minmag.1997.061.404.07.
10. Zheleznova L., Sliusarchuk L., Rogovtsov O., Kuleshov S., Trunova E. Synthesis and Study of Mixed-Ligand Heteronuclear Complexes of Lanthanum (III) and Cobalt (II) or Nickel (II) with Acetylacetone and  $\alpha,\alpha'$ -dipyridyl. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2021. **717** (1). P. 14–23. doi: 10.1080/15421406.2020.1859705.
11. Pershina E. D., Kazdobin, K. A., Poliichuk A. A., Kokhanenko V. V. Electrochemical methods of hydrogen peroxide control in aqueous media under dynamic conditions. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2016. **38** (2). P. 71–76. doi: 10.3103/S1063455X16020028
1. Tsymbarenko D.M., Martynova I.A., Malke-rova I.P., Alikhanyan A.S., Kuzmina N.P. Mixed-ligand complexes of acetates, propionates, and pivalates with monoethanolamine: a new approach to the synthesis, composition, structure, and use for the preparation of oxide materials. *Russ. Coord. Chemistry*. 2016. **42** (10): 624–639 (in Russian). doi: 10.7868/S0132344X16100042.
2. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz B.F., Gargula R. Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for  $H_2O_2$  decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation. *Ceramics International*. 2020. **46** (17): 27517–27530. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.243.
3. Mahmoud H.R., El-Molla S.A., Naghmash M.A. Novel mesoporous  $MnO_2/SnO_2$  nanomaterials synthesized by ultrasonic-assisted co-precipitation method and their application in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Ultrasonics*. 2019. **95**: 95–103. doi: 10.1016/j.ultras.2019.03.011.
4. Vieira C.G., Angnes R.A., Braga A.A.C., Gu-sevskaya E.V., Rossi L.M. Palladium-catalyzed sabinene oxidation with hydrogen peroxide: Smart fragrance production and DFT insights. *Molecular Catalysis*. 2021. **517**: 112033. doi: 10.1016/j.mcat.2021.112033.
5. Shul'pina L.S., Vinogradov M.M., Kozlov Y.N., Nelyubina Y.V., Ikonnikov N.S., Shul'pin G.B. Copper complexes with 1,10-phenanthrolines as efficient catalysts for oxidation of alkanes by hydrogen peroxide. *Inorganica Chimica Acta*. 2020. **512** (1): 119889. doi: 10.1016/j.ica.2020.119889.
6. Serra-Maia R., Chastka S., Bellier M., Douglas T., Rimstidt J.D., Michel F.M. Effect of particle

## REFERENCES

- size on catalytic decomposition of hydrogen peroxide by platinum nanocatalysts. *Journal of Catalysis*. 2019. **373**: 58–66.  
doi: 10.1016/j.jcat.2019.03.026.
7. Match! – Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact, version 3: manual. – Dr.H. Putz and Dr.K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2020. 143 p.  
<http://www.crystalimpact.com/match>.
8. Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Press, 2015, ed.4. 539 p. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198738671.001.0001.
9. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997. **61** (404): 65–77.  
doi: 10.1180/minmag.1997.061.404.07.
10. Zheleznova L., Sliusarchuk L., Rogovtsov O., Kuleshov S., Trunova E. Synthesis and Study of Mixed-Ligand Heteronuclear Complexes of Lanthanum (III) and Cobalt (II) or Nickel (II) with Acetylacetone and  $\alpha,\alpha'$ -dipyridyl. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2021. **717** (1): 14–23.  
doi: 10.1080/15421406.2020.1859705.
11. Pershina E. D., Kazdobin, K. A., Poliichuk A. A., Kokhanenko V. V. Electrochemical methods of hydrogen peroxide control in aqueous media under dynamic conditions. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2016. **38** (2): 71–76.  
doi: 10.3103/S1063455X16020028

Стаття надійшла 15.07.2022.