005020615

На правах рукописи

Антонов Георгий Дмитриевич

Комплексные соединения платиновых металлов с оловом(II) в качестве предшественников для получения биметаллических покрытий и нанодисперсных порошков.

02.00.01 — Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

5 АПР 2012

Санкт-Петербург
2012

На правах рукописи

Антонов Георгий Дмитриевич

Комплексные соединения платиновых металлов с оловом(II) в качестве предшественников для получения биметаллических покрытий и нанодисперсных порошков.

02.00.01 — Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Симанова Светлана Александровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, начальник управления гидрометаллургии ЗАО «Полиметалл»
Воробьёв-Десятовский Николай Владимирович

кандидат химических наук, доцент, главный технолог ЗАО «ИЛИП технологии нового века»
Крылов Виктор Кузьмич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Институт проблем переработки углеводородов. Сибирское отделение Российской академии наук. (г. Омск)

Защита диссертации состоится «26» апреля 2012 года в «16^{00}», ауд. 62, на заседании диссертационного совета Д 212.230.10 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет), Московский пр., 26

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет; тел. +7 (812) 494-93-75; факс: +7 (812) 712-77-91; e-mail: dissovet@tehnolog.edu.ru

Автореферат разослан «22» марта 2012 года.

Ученый секретарь совета Д 212.230.10
к.х.н., доцент В.А. Кескинов

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В настоящее время все более важную роль в различных отраслях промышленности играют гетерометаллические катализаторы, содержащие металлы Pt-группы в сплавах с неблагородными металлами. Биметаллические катализаторы проявляют более высокую активность и селективность. Широкое применение в промышленности находят сплавы Pt- металлов с оловом. Биметаллические Pt-Sn катализаторы эффективно используются в таких процессах, как риформинг углеводородов, гидрирование, олигомеризация и изомеризация олефинов, дегидрирование алканов, гидроформилирование, для низкотемпературного окисления монооксида углерода, восстановления нитрат и нитрит-ионов. Микродисперсные порошки сплавов Pt-металлов с оловом используются при изготовлении электрокатализаторов для окисления водорода и спиртов в топливных элементах. В настоящее время интенсивно ведутся исследования по созданию новых Pt-Sn катализаторов и изучению их свойств. Применяемые Pt-Sn катализаторы, как правило, получают восстановлением водородом в жестких условиях при высоких температурах. Важной областью применения биметаллических комплексов Pt-металлов с Sn(II) является металлизация диэлектриков. Растворы совмещенных активаторов, содержащих биметаллические комплексы палладия с Sn(II), являются высоко эффективными в процессах химической металлизации диэлектриков и используются в производстве печатных плат и других изделий. Однако существуют проблемы, связанные с устойчивостью растворов Pd-Sn активаторов.

В комплексах Pt-металлов с Sn(II), благодаря бифункциональным свойствам лигандов Sn(II), содержатся прочные, практически 2-х кратные биметаллические связи M-Sn. Эти связи придают устойчивость M-Sn комплексам в восстановительной атмосфере водорода. Актуальность данной диссертационной работы определяется тем, что комплексы Pt-металлов с прочными биметаллическими M-Sn связями являются перспективными предшественниками для получения нанодисперсных порошков би- и полиметаллических сплавов в мягких условиях при комнатной температуре.

Цель работы: Разработать способы получения би- и полиметаллических покрытий и наноразмерных порошков сплавов Pt-металлов с оловом путём химического и электрохимического восстановления биметаллических комплексов Pt-металлов с оловом(II).

Основные положения, выносимые на защиту:

- способ получения наноразмерных би- и полиметаллических порошков сплавов Pt-металлов (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os) с оловом путём восстановления M-Sn комплексов из водных растворов различных кислот цинком и алюминием при комнатной температуре;
- зависимости, иллюстрирующие влияние природы Pt-металла, концентрации M-Sn комплекса, мольного соотношения Sn(II):M, природы и концентрации кислот на протекание процесса, на элементный состав порошков, на размер и морфологию наночастиц, на расход цинка;
- способ получения порошков путём электролиза из растворов M-Sn комплексов в различных кислотах;
- электролитический способ получения би- и полиметаллических покрытий из растворов M-Sn комплексов в H_2SO_4, Na_2HCitr, Na_2H_2ЭДТА, $Na_2H_2P_2O_7$;

34

характеристики фазового состава покрытий; влияние различных факторов на элементный состав, пористость и морфологию кристаллов в покрытиях;

- результаты установления стехиометрии самопроизвольных внутримолекулярных окислительно-восстановительных превращений в растворах M-Sn комплексов Pd(II) и Pt(II) в 3М HCl, конечными продуктами которых являются нанодисперсные порошки интерметаллидов Pd_3Sn и Pt_3Sn.

Научная новизна:

- методами рентгеновского микроанализа, растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа установлено, что комплексы Pt-металлов с Sn(II) восстанавливаются из водных растворов при комнатной температуре активными металлами и в электрохимических реакциях на катоде с сохранением биметаллических связей M-Sn и образованием наноразмерных би- и полиметаллических порошков сплавов Pt-металлов с оловом. Дифракционным методом определены фазовые состояния 13-ти порошков и их соответствие стандартным сплавам Pt-металлов с оловом;

- показано, что на состав восстанавливающихся кластеров $M\text{-}Sn_x$ оказывает влияние природа ацидолигандов у атомов олова;

- установлено, что при электролизе восстановлению преимущественно подвергаются кластеры состава $M\text{-}Sn_3$ с меньшим содержанием олова, чем при восстановлении цинком;

- определено, что M-Sn комплексы в растворах Na_2H_2ЭДТА и $Na_2H_2P_2O_7$ устойчивы к гидролизу вплоть до pH = 8-9;

- выявлены оптимальные условия для получения порошков интерметаллидов Pd_3Sn и Pt_3Sn, образующихся в результате самопроизвольных внутримолекулярных окислительно-восстановительных превращений M-Sn комплексов Pd(II) и Pt(II).

Практическая значимость:

Предложен новый способ получения плёночных покрытий и наноразмерных би- и полиметаллических порошков сплавов Pt-металлов с оловом при комнатной температуре.

Впервые осуществлен синтез 35-ти биметаллических порошков сплавов Pt-металлов с оловом из водных растворов кислот. Порошки пригодны для создания различных наноматериалов и композитов на их основе.

Разработан способ получения в мягких условиях нанодисперсных порошков интерметаллидов Pd_3Sn и Pt_3Sn, которые являются перспективными для изучения их каталитических свойств.

Би- и полиметаллические покрытия сплавами Pt-металлов с оловом представляют интерес для их практического применения.

Апробация материалов диссертации. Результаты работы докладывали на XIX Международной Черняевской конференции (Новосибирск, 2010), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), Международной конференции «Теория и практика электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2010), Научно-практической конференции, посвященной 182-й, 183-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (Санкт-Петербург, 2010, 2011), конференции «Неделя науки 2011» (Санкт-Петербург, 2011), Шестнадцатой Санкт-Петербургской ассамблее молодых учёных и специалистов (Работа выполнена при поддержке Гранта Правительства СПб, Санкт-Петербург, 2011).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 работ, в том числе 4 статьи в научных журналах, тезисы 13 докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных источников. Работа изложена на 147 стр., включает 87 рисунков, 24 таблицы, библиографию 208 наименований.

Основное содержание работы

Во Введении дано обоснование актуальности темы диссертации, её научная новизна, практическая значимость, сформулирована цель исследования.

Глава 1. Обзор литературы. Проведен анализ данных о методах синтеза биметаллических наночастиц, содержащих Pt-металлы и сплавы Pt-металлов с оловом, отмечена их важнейшая роль в качестве промышленных гетерогенных катализаторов в различных областях химической технологии. Показана перспективность применения наноразмерных сплавов Pt-металлов с оловом в качестве электрокатализаторов в области электроэнергетики, а также роль Pd-Sn активаторов в процессах химического металлирования диэлектриков. Отмечается, что в методах получения биметаллических частиц в качестве исходных веществ мало используются соединения, содержащие гетероядерные биметаллические связи. Существуют единичные примеры применения карбонильных кластеров с гетероядерными связями М-М для получения биметаллических наночастиц. Обращено внимание на то, что среди широкого круга восстановителей, используемых для получения наночастиц, практически не находят применение методы восстановления активными металлами. Этот факт ограничивает круг возможностей для исследований в области получения биметаллических наночастиц. Отмечается, что использование комплексных соединений с гетероядерными биметаллическими связями перспективно для получения би - и полиметаллических наночастиц.

Глава 2. Экспериментальная часть. Содержит перечень исходных материалов и стандартного оборудования, используемого в работе, описание процесса приготовления рабочих растворов, методику проведения опытов. Для получения сплавов Pt-металлов с оловом использовали растворы, содержащие биметаллические комплексы Pt-металлов состава: $[M(SnX_3)_nCl_{4-n}]^{2-}$ (n=1, 2, 3, 4) и $[M(SnX_3)_5]^{3-}$ M = Pd(II), Pt(II); $[M(SnX_3)_{6-n}X_n]^{3-}$ (n = 1, 2, 3, 4), M= Rh(III), Ir(III); $[M(SnX_3)_{6-n}X_n]^{4-}$ (n = 1, 2, 3, 4), M = Ru(II), Os(II), полученные по известным методикам[1]. В качестве восстановителей использовали цинк и алюминий. Элементный состав порошков определяли химическими методами и с помощью рентгеновского микроанализатора (РМА) Link 860[2]. Дисперсный анализ порошков осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ)JSM-35CF[2]. Фазовый состав порошков определяли на дифрактометрах ДР-02 "Радиан", "Дифрей"[3], ДРОН-3М[4] и "Geigerflex"-D/max-RC[2]. Обработку и расшифровку рентгенограмм осуществляли по программам «Search-Match» и «PDWin-4.0». Электронное состояние элементов в порошках изучали с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС регистрировали на

---

[1]Antonov P.G., Kukushkin Yu. N. Bimetallic Complexes of Platinum Metals with Tin // Chem. Rev. Sov. Rev. B. Chem, 1987, V. 10, p. 275 -318

Совместно: с [2]А.В. Горюновым, с [3] А.М. Абызовым, с [4] И.Б. Пантелеевым, с [5] А.В. Щукарёвым

спектрометре Perkin Elmer PHI-5400[5]. Электронные спектры поглощения (ЭСП) измеряли на спектрофотометре Specord M40. Исследования процессов получения M-Sn порошков и покрытий электрохимическим путем проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный (E=0.202 В), катод-Cu, анод-Pt. Потенциалы восстановления M-Sn комплексов определяли из поляризационных кривых, которые регистрировали на потенциостате ПИ 50-1.1. Потенциалы совместного восстановления M-Sn комплексов и ионов H^+ при i_k= 20 мА/см^2 приведены в шкале насыщенного хлорсеребряного электрода.

Глава 3. Получение наноразмерных порошков сплавов платиновых металлов с оловом. Представлена методика получения биметаллических M-Sn порошков Pt-металлов с оловом восстановлением цинком и алюминием из водных растворов M-Sn комплексов в различных кислотах (HCl, HBr, HF, H_2SO_4, H_3Citr) при комнатной температуре. Предварительно было установлено, что в реакции восстановления $[Pd(SnCl_3)_5]^{3-}$ комплекса[1] в растворе 3M HCl образуются наночастицы сплава $PdSn_{4.0}$ по схеме:

$$[Pd(SnCl_3)_5]^{3-} + 6Zn = Pd\text{-}Sn_{4.0}\downarrow + 6ZnCl_2 + SnCl_3^- \qquad (1)$$

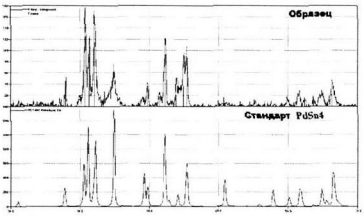


Рисунок 1 - Дифрактограмма порошка сплава состава $PdSn_{4.0}$

Рефлексы дифрактограммы полученного порошка (рис.1) соответствуют стандартному сплаву $PdSn_4$. Из этих данных видно, что биметаллические связи при восстановлении M-Sn комплексов цинком сохраняются. В этих условиях около 20% ионов $SnCl_3^-$, находящихся в обменном равновесии с Pd-Sn комплексом в растворе, не восстанавливаются. При избытке $SnCl_3^-$, но при стехиометрическом количестве цинка, необходимом для восстановления **кластера Pd-Sn$_5$**, образуется порошок сплава **Pd-Sn$_{4.8}$**, а избыток $SnCl_3^-$ остается в растворе.

$$[Pd(SnCl_3)_5]^{3-} + 5\,SnCl_3^- + 6Zn = Pd\text{-}Sn_{4.8} + 6ZnCl_2 + 5.2SnCl_3^- \qquad (2)$$

Из растворов с соотношениями Sn(II):Pd(II) > 5:1 восстановление комплекса $[Pd(SnCl_3)_5]^{3-}$ и $SnCl_3^-$ с образованием 2-х фаз (сплава Pd-$Sn_{4.8}$ и Sn^0) возможно только при избытке цинка.

Определены факторы, влияющие на процесс восстановления Pd-Sn комплексов: $C_{Pd\text{-}Sn}$ комплекса, C_{HCl}, мольное соотношение Sn(II):M и количество цинка. Установлено, что с ростом мольного соотношения Sn(II):Pd(II) содержание олова в порошках увеличивается, но не достигает исходного соотношения Sn(II):Pd(II) (рис.2).

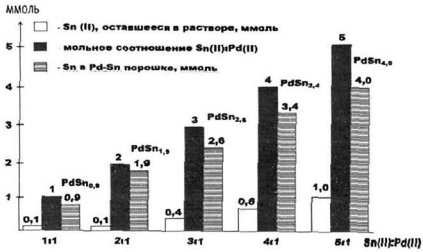
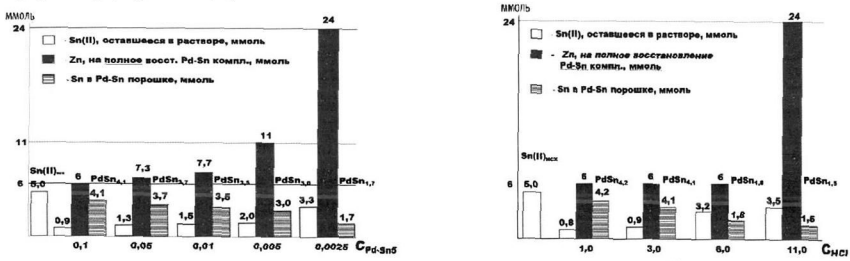


Рисунок 2 - Влияние соотношения Sn(II):Pd(II) на содержание Sn в Pd-Sn порошках

С уменьшением концентрации Pd(II)-Sn(II) комплекса и с ростом концентрации HCl снижается содержание олова в порошках и увеличивается расход цинка. Это обусловлено действием двух факторов: увеличением степени диссоциации Pd(II)-Sn(II) комплекса и конкуренцией Cl^--ионов за место во внутренней координационной сфере Pd(II) (рис. 3 а,б).



а б

Рисунок 3 - Влияние C_{Pd-Sn} комплекса (а) и C_{HCl} (б) на содержание Sn в Pd-Sn порошках и на расход Zn.

Во всех случаях ионы $SnCl_3^-$, находящиеся в обменном равновесии с Pd(II)-Sn(II) комплексом, при восстановлении стехиометрическим количеством цинка, рассчитанным только на Pd-Sn_x кластер, не восстанавливаются. Оптимальными условиями для получения биметаллических M-Sn порошков являются: концентрация M-Sn комплекса $\geq$ 0,1 м/л; 3M HCl, стехиометрическое количество цинка.

Разработанная методика была применена для получения порошков биметаллических сплавов всех Pt-металлов с оловом. Состав порошков, полученных восстановлением M-Sn комплексов цинком из растворов 3M HCl с исходным соотношением Sn(II):M=5:1, представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав биметаллических порошков Pt-металлов с оловом. Условия: 3M HCl, C_M = 0,1 м/л, Sn(II):M = **5:1**, комнатная температура. Погрешность в определении мольного содержания Sn в порошках для всех исследуемых образцов составляет ±2-5% (отн).

Состав порошков					
Pd-$Sn_{4,1}$	**Pt-$Sn_{3,9}$**	**Rh-$Sn_{4,3}$**	**Ir-$Sn_{4,2}$**	**Ru-$Sn_{4,2}$**	**Os-$Sn_{4,0}$**

В таблице 2 представлены результаты исследования влияния природы кислоты и концентрации M-Sn комплекса на состав биметаллических порошков на примере Pd(II)-Sn(II) комплексов.

Таблица 2 - Влияние среды и концентрации Pd(II)-Sn(II) комплекса на состав Pd-Sn порошков. Условия: исходное соотношение Sn(II):Pd(II) = **5:1**.

C_{Pd}, Моль/л	0,5M H_3Citr	1M HF	3M H_2SO_4	3M HCl	3M HBr
	X в $PdSn_x$ ±2-5% (отн.)				
0,1	4,8	4,5	4,3	4,1	3,8
0,01	3,6	3,2	3,4	3,4	1,7
0,0025	1,9	1,5	1,4	1,6	0,4

Данные, представленные в таблице 2, рассматриваются с позиции влияния электроотрицательности (ЭО) ацидолигандов у атомов Sn(II) на прочность биметаллической связи M-Sn в комплексе. С ростом ЭО ацидолигандов X (**$Br^- < Cl^- < SO_4^{2-} < F^- < Citr^{3-}$**) увеличивается σ-донорные и π-акцепторные свойства SnX_3^-, что приводит к увеличению прочности биметаллической связи M-Sn. При прочих равных условиях порошки с меньшим содержанием олова образуются в растворах HBr, что согласуется с предложенной концепцией.

Фазовый состав полученных порошков изучен дифракционным методом. В качестве примера приведена дифрактограмма порошка состава **$Rh\text{-}Sn_4$**, рефлексы которой характерны для стандартного сплава **$Rh\text{-}Sn_4$** (PDF 50-984) (рис. 4).

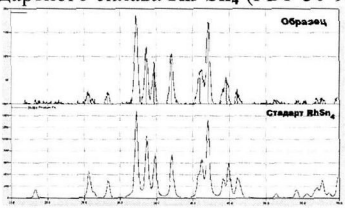


Рисунок 4 - Дифрактограмма порошка **$Rh\text{-}Sn_4$**

Дисперсный анализ показал, что средний размер частиц в диспергированных фракциях полученных порошков составляет 60-150 нм. В качестве примера приведены РЭМ снимки и распределение частиц микродисперсной фракции по размерам порошка состава **$Pd\text{-}Sn_{4.1}$** (рис. 5). Размер частиц составляет 50-90 нм, различаются частицы сферической и квазисферической формы.

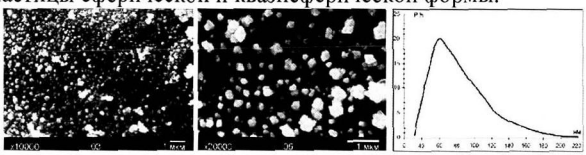


Рисунок 5 - РЭМ снимки и распределение частиц микродисперсной фракции порошка состава **$Pd\text{-}Sn_{4.1}$** по размерам.

Для 35 полученных порошков установлен элементный и дисперсный состав. Фазовые состояния 11 порошков определены дифракционным методом (Таблица 3):

Таблица 3 - Фазовый состав порошков, полученных при 18-20^{0}C в 3M HCl

Сплав	**$PdSn_4$**	**$Pd_{0,89}Sn_2$**	**Pd_2Sn**	**Pd_3Sn**	**PdSn**	**$PdSn_2$**
PDF	65-1402	65-4988	7-179	65-8225	65-2603	75-892

Продолжение таблицы 3

Сплав	**Pt_3Sn**	**$PtSn_4$**	**$PtSn_2$**	**PtSn**	**$RhSn_4$**
PDF	65-958	65-1403	89-2056	65-959	50-984

Установлено, что на состав биметаллических M-Sn порошков влияет природа восстановителя (Таблица 4).

Таблица 4 - Зависимость состава биметаллических M-Sn порошков от природы восстановителя (Al, Zn). Условия: $C_{M\text{-}Sn}$ комплекса = 0,1 м/л, 3М H_2SO_4. мольное соотношение Sn(II):M = 5:1, комнатная температура.

Восстановитель	Мольный состав порошков					
алюминий	**Pd-$Sn_{2,4}$**	**Pt-$Sn_{2,6}$**	**Rh-Sn_2**	**Ir-$Sn_{2,5}$**	**Ru-$Sn_{2,5}$**	**Os-$Sn_{1,1}$**
цинк	**Pd-$Sn_{4,4}$**	**Pt-$Sn_{3,8}$**	**Rh-$Sn_{4,8}$**	**Ir-$Sn_{4,4}$**	**Ru-$Sn_{4,4}$**	**Os-$Sn_{2,8}$**

В отличие от порошков, полученных восстановлением цинком, порошки, образующиеся в аналогичных условиях при восстановлении алюминием, содержат в своем составе примерно в 2 раза меньше олова. Это обусловлено в основном низким перенапряжением водорода на алюминии.

Состав порошков, состоящих из двух Pt-металлов и олова, полученных путём восстановления цинком смесей, содержащих эквимолярные количества комплексов двух Pt-металлов с Sn(II), представлен в таблице 5.

Таблица 5 - Мольный состав порошков сплавов двух Pt-металлов с оловом, полученных восстановлением цинком. Условия получения: **C_{HCl} = 3м/л, C_{M_1} = C_{M_2} = 0,025 м/л,** объём раствора = 10 мл, исх. соотношение **Sn(II) : M_1 = 5 : 1, Sn(II) : M_2 = 5 : 1,** комнатная температура.

Мольный состав порошков по данным РМА					
Pd-Pt-$Sn_{6,6}$	**Pd-Ir-$Sn_{7,2}$**	**Pd-Os-$Sn_{9,6}$**	**Pt-Ir-$Sn_{6,8}$**	**Pt-Os-$Sn_{7,2}$**	**Rh-Ru-$Sn_{8,8}$**
Pd-Rh-$Sn_{8,8}$	**Pd-Ru-$Sn_{5,8}$**	**Pt-Rh-$Sn_{9,2}$**	**Pt-Ru-$Sn_{9,4}$**	**Rh-Ir-$Sn_{7,2}$**	**Rh-Os-Sn_{10}**

Дисперсный состав и морфология порошков существенно не отличается от аналогичных параметров для биметаллических сплавов. Использование M-Sn комплексов позволяет путем изменения мольных соотношений **M_1 : M_2 : Sn** в исходных растворах получать порошки, содержащие полиметаллические сплавы с различными соотношениями Pt-металлов и олова. Все полученные порошки, содержащие два Pt- металла и олово, оказались рентгеноаморфными.

Глава 4. Электрохимическое получение биметаллических покрытий и наноразмерных порошков Pt-металлов с оловом из водных растворов. Биметаллические комплексы Pt-металлов с Sn(II), содержащие прочные M-Sn связи, которые не разрушаются при взаимодействии с очень сильными восстановителями, являются перспективными для получения сплавов путём электрохимического восстановления.

Потенциалы восстановления M-Sn комплексов определяли из поляризационных кривых (ПК). ПК, полученные в растворах 3М H_2SO_4, содержащих соединения K_2PdCl_4, $[Pd(SnCl_3)_5]^{3-}$ комплекс и $SnCl_2$, представлены на рисунке 6. Из этих данных видно, что при i_k = 20 мА/см^2 ионы H^+ и Pd(II) восстанавливаются при потенциале = - 0.20В (рис.6, кривая 1). Кластеры Pd-Sn_5 восстановлению подвергаются при более отрицательном потенциале, равном - 0.30В (рис.6, кривая 2). Ионы Sn(II) восстанавливаются при еще более отрицательном катодном потенциале = - 0.35В (рис.6, кривая 3). Такая закономерность оказалась характерной для всех шести

платиновых металлов и свидетельствует об индивидуальном поведении кластеров M-Sn_5 в реакциях катодного восстановления.

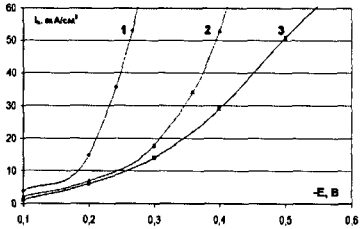


Рисунок 6 - Катодные ПК при электролизе растворов 3М H_2SO_4, содержащих соединения: *1* – K_2PdCl_4 , *2* – $[Pd(SnCl_3)_5]^{3-}$ комплекс , *3* – $SnCl_2$, C_M= 0.005 м/л.

Катодные потенциалы совместного восстановления ионов H^+ и комплексов Pt-металлов с Sn(II) в различных средах при i_K=20 мА/см^2 представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Потенциалы совместного восстановления ионов H^+ и M-Sn_5 комплексов. Условия: i_K= 20 мА/см^2, $C_M = 5\cdot10^{-3}$ м/л, 18-20^{0}С, материал катода – Cu, анода – Pt.

M в M-Sn_5 комплексе	-E_K, В относительно насыщенного $E_{AgCl/Ag}$					
	3М H_2SO_4	3М HCl	0,2 М Na_2H_2ЭДТА		0,2 М $Na_2H_2P_2O_7$	
			pH 3,5	pH 7,0	pH 4,1	pH 7,2
Pd(II)	0,33	0,47	0,95	1,12	1,06	1,40
Pt(II)	0,28	0,41	0,92	1,18	1,13	1,43
Rh(III)	0,44	0,38	1,0	1,1	0,82	1,24
Ir(III)	0,52	0,45	1,1	1,15	0,97	1,48
Ru(II)	0,58	0,40	1,08	1,19	1,08	1,60
Os(II)	0,90	0,58	1,4	1,52	1,24	1,84

Из таблицы 6, видно, что природа Pt-металла оказывает заметное влияние на потенциалы восстановления M-Sn комплексов. На основе измеренных потенциалов восстановления M-Sn комплексов были выбраны условия для получения порошков. Электролиз проводили в растворе 3М H_2SO_4, C_M=0.025 м/л, мольное соотношение Sn(II):M = 5:1, катодный потенциал = -1.0 в, i_K = 150-200 мА/см^2. В указанных условиях получены порошки, состав которых представлен в таблице 7.

Таблица 7 - Состав порошков, полученных при катодном восстановлении M-Sn комплексов в растворах 3М H_2SO_4, комнатная температура.

Мольный состав порошков				
Pd-$Sn_{1,7-3,1}$	**Pt-$Sn_{2,8-3,0}$**	**Rh-$Sn_{2,9-3,2}$**	**Ir-$Sn_{2,8-3,2}$**	**Os-$Sn_{2,2-2,6}$**

Из этих данных видно, что катодному восстановлению во всех случаях подвергается наиболее устойчивый фрагмент кластера **M-Sn_3** с сохранением биметаллических связей. В качестве примера приведена дифрактограмма порошка состава **Pd-$Sn_{2,3}$** (рис. 7). Рефлексы, содержащиеся в дифрактограмме, соответствуют сигналам стандартного сплава **Pd-Sn_2** (PDF 75-892).

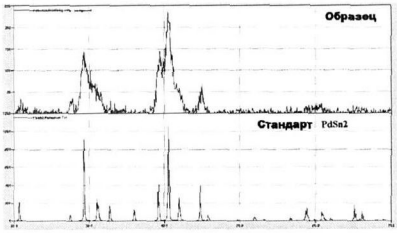


Рисунок 7 - Дифрактограмма порошка состава **Pd-Sn$_{2.3}$**

Порошок состава **Pd-Sn$_{2.3}$** характеризуется высокой степенью дисперсности, но сильно агломерирован (рис. 8). Различаются два вида кристаллов: игольчатые (100-500 нм) и квазисферические (40-50 нм).

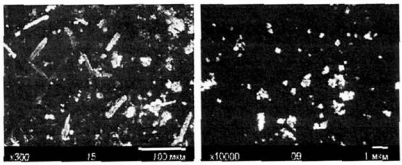


Рисунок 8 - Дисперсный состав порошка **PdSn$_{2.3}$**

В связи с тем, что M-Sn комплексы подвергаются восстановлению на катоде с сохранением биметаллических связей, изучена возможность использования растворов M-Sn комплексов для электрохимического получения покрытий, содержащих биметаллические сплавы Pt-металлов с оловом.

Покрытия получали из растворов 3М H_2SO_4, 0,5М цитратного буфера (pH = 3.7), 0.2М $Na_2H_2P_2O_7$ и 0.2М Na_2H_2ЭДТА. Условия: $C_M = 2{,}5\cdot 10^{-2}$ м/л, исходное соотношение Sn(II):M= 5:1, i_k= 20-30 мА/см^2, E_k= - 0.9-1.2 В. Катодом служила медная пластинка. Состав покрытия определяли на РМА, структуру - с помощью растрового электронного микроскопа. Полученные результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Мольный состав покрытий по данным РМА. Условия: $C_M = 2{,}5\cdot 10^{-2}$ м/л, Sn(II):M = 5:1, i_k= 20-30 мА/см^2, E_k= - 0.9-1.2 В, комнатная температура.

Среда			
3М H_2SO_4	0,2М Na_2H_2ЭДТА pH=3.5	0,2М $Na_2H_2P_2O_7$ pH=4.2	0,5М цитратный буфер pH= 3.7
Pd-Sn$_{2.9\text{-}3.2}$	**Pd-Sn$_{1.1\text{-}1.4}$**	**Pd-Sn$_{3.9\text{-}4.1}$**	**Pd$_{1.3}$–Pt-Sn$_{3.0\text{-}3.3}$**
Rh-Sn$_{2.8\text{-}3.5}$	**Pd-Sn$_{3.9\text{-}4.3}$**	**Pt-Sn$_{4.1\text{-}4.3}$**	**Pd$_{1.3}$–Ir-Sn$_{10.5\text{-}10.9}$**
Ir-Ru$_{0.5}$-Pd$_{0.3}$-Sn$_{5.4\text{-}5.7}$	**Pt-Sn$_{4.1\text{-}4.3}$**	**Rh-Sn$_{3.8\text{-}4.3}$**	**Pd-Sn$_{2.8\text{-}3.2}$**
Os-Sn$_{4.9\text{-}5.3}$	**Pt-Sn$_{1.9\text{-}2.3}$**	**Ir-Sn$_{4.0\text{-}4.4}$**	**Pd-Sn$_{3.9\text{-}4.2}$**
Rh-Sn$_{2.8\text{-}3.5}$	**Rh-Sn$_{1.5\text{-}1.7}$**		**Pt-Sn$_{2.3\text{-}2.5}$**
Ru-Sn$_{3.6\text{-}3.9}$	**Rh-Sn$_{4.1\text{-}4.3}$**		**Pt-Sn$_{3.9\text{-}4.3}$**
			Rh-Sn$_{3.3..\text{-}3..6}$
			Rh-Sn$_{3.9\text{-}4.3}$

Дифракционным методом определен фазовый состав 7 (из 24) покрытий, полученных из растворов: цитратного буфера (**RhSn$_4$, PdSn$_4$, PtSn$_4$**), $Na_2H_2P_2O_7$

(**$RhSn_4$, $PdSn_4$**) и Na_2H_2ЭДТА (**$RhSn_4$, $Pd_{0,89}Sn_2$**). В качестве примера на рисунке 9 приведена дифрактограмма покрытия **$RhSn_4$**, полученного из раствора цитратного буфера. Рефлексы дифрактограммы соответствуют сигналам стандартного сплава **$RhSn_4$** (PDF 50-984).

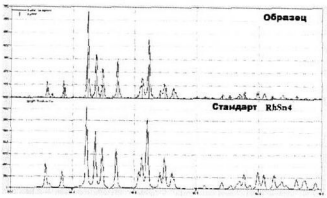
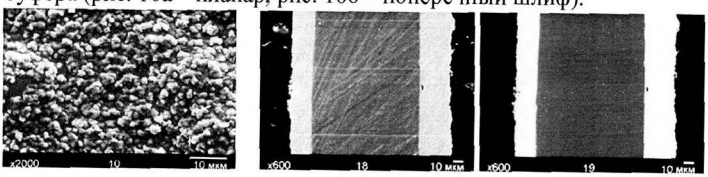


Рисунок 9 - Дифрактограмма покрытия **Rh-Sn_4**

Структура покрытий исследована с помощью РЭМ. На рисунке 10 в качестве примера представлены РЭМ снимки покрытия **Pt-Sn_4**, полученного из раствора цитратного буфера (рис. 10а – планар, рис. 10б – поперечный шлиф).



а **б**

Рисунок 10- РЭМ снимок покрытия состава **$PtSn_4$:** а – планар, б - поперечный шлиф

Из снимков видно, что покрытие сплошное, однородное. Квазисферические зерна (~ 1.3 мкм) представляют собой устойчивые агломерированные формы, состоящие из микрокристалликов ~ 70 – 90 нм. Толщина покрытия 20-27 мкм.

Из полученных результатов (таблица 8) видно, что из растворов, содержащих M-Sn комплексы двух и более Pt металлов, путем изменения исходных мольных соотношений Sn(II):M_1:M_2 можно получать полиметаллические покрытия, содержащие сплавы с различными соотношениями Pt металлов и олова.

Глава 5. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные превращения Pd(II)-Sn(II) комплексов в водных растворах кислот. Существует проблема устойчивости растворов совмещенных Pd-Sn активаторов, которая связана с происходящими в них окислительно-восстановительными превращениями Pd(II)-Sn(II) комплексов. До сих пор нет единого мнения о том истинными растворами или коллоидными системами являются Pd-Sn активаторы, какие соединения выполняют роль центров активации в адсорбционном слое на поверхности диэлектриков.

В главе представлены данные о результатах исследования процесса внутримолекулярного окисления-восстановления Pd(II)-Sn(II) комплексов в водных растворах HCl. Для изучения превращений Pd(II)-Sn(II) комплексов в растворах был использован спектрофотометрический метод. На рисунках 11 и 12 представлены ЭСП растворов Pd(II)-Sn(II) комплексов и их изменение во времени. В ЭСП раствора, содержащего исходный комплекс $[PdCl_4]^{2-}$ в 1М HCl, присутствует одна полоса поглощения с $\lambda_{макс}$ = 280 нм (рис.11, кривая 1). После добавления к этому раствору $SnCl_2$ с мольным соотношением **Sn(II):Pd(II)=1:1** полоса в ЭСП при 280 нм **полностью** исчезает и появляются две новые с $\lambda_{макс}$ = 330 и 240нм (рис. 11, кривая 2), которые свидетельствуют об образовании $[Pd(SnCl_3)Cl_3]^{2-}$ комплекса[1]. Спектр

оказался неустойчивым: интенсивность поглощения при 330 и 240 нм с течением времени уменьшается и через 60 минут эти полосы полностью исчезают (рис.11, кривые 3-5). При этом в ЭСП **вновь** появляется ранее отсутствующая полоса с $\lambda_{макс}$ = 280 нм, характерная для ионов $[PdCl_4]^{2-}$, но с интенсивностью в два раза меньше исходной (рис.11, кривая 5). Изменения в ЭСП свидетельствуют о том, что комплекс $[Pd(SnCl_3)Cl_3]^{2-}$ (рис.11, кривая 2) претерпевает самопроизвольное окислительно-восстановительное превращение. После завершения процесса примерно половина Pd(II) возвращается в исходное состояние $[PdCl_4]^{2-}$. Этот факт обусловлен тем, что для полного превращения Pd(II) в комплексе состава $[Pd(SnCl_3)Cl_3]^{2-}$ недостаточно лигандов $SnCl_3^-$.

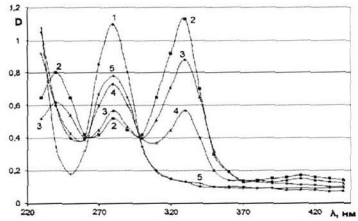


Рисунок 11 - ЭСП растворов Pd-Sn комплексов. Условия: $\mathbf{C_{HCl}}$= 1.0 /л, $\mathbf{C_{Pd}}$ = 1.0·10^{-3} м/л, мольное соотношение **Sn(II): $[PdCl_4]^{2-}$ = 0:1** (кривая 1), **1:1** (кривые 2-5), время выдержки растворов при комнатной температуре (мин): **свежеприготовленный** (кривая 2), **2** (кривая 3), **20** (кривая 4), **60** (кривая 5).

На рис. 12 представлен ЭСП свежеприготовленного раствора, содержащего $[Pd(SnCl_3)_3Cl]^{2-}$ комплекс[1] с полосой при 330 нм (рис.12 кривая 1). Спектр также является неустойчивым. Через 1 час поглощение с λ_{max}=330 нм превращается в широкую, мало разрешенную полосу с существенным сдвигом в коротковолновую область (рис.12, кривая 2). Этот факт свидетельствует об образовании биметаллических комплексов с более низкими степенями окисления палладия[1]. Роль восстановителя в этом процессе принадлежит лигандам $SnCl_3^-$.

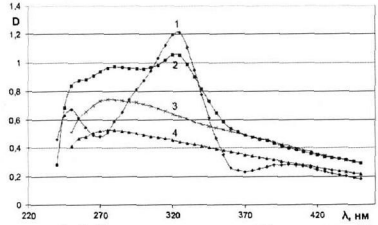


Рисунок 12 - ЭСП растворов Pd-Sn комплексов. Условия: $\mathbf{C_{HCl}}$= 1.0 м/л, $\mathbf{C_{Pd}}$ = 1.0·10^{-3} м/л, мольное соотношение **Sn(II): Pd(II) = 3:1**, время выдержки растворов при комнатной температуре: **свежеприготовленный** (кривая 1), **1 час** (кривая 2), **1 сутки** (кривая 3), **3 суток** (кривая 4).

При последующей выдержке раствора в течение 1-3 суток спектр приобретает характер плавно ниспадающей в область длинных волн кривой с размытым максимумом при 270 нм, что свидетельствует об образовании коллоидного раствора (рис. 12 кривые 3, 4). На рисунке 13 представлено разложение ЭСП (рис.12 кривая 4) на Гауссовы составляющие.

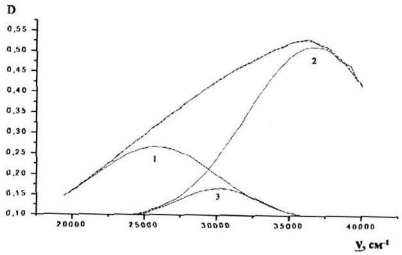


Рисунок 13 - Разложение ЭСП раствора, выдержанного **3 суток**, на Гауссовы составляющие, **$\lambda_{макс}$(нм): 390** (кривая 1), **270** (кривая 2).

В спектре присутствуют две широкие диффузные полосы с λ_{max} = 390 и 270 нм (рис.13 кривые 1, 2). Можно предположить, что такой характер поглощения связан с плазмонным резонансом, обусловленным наличием в растворе металлических наноколлоидных частиц. Такие растворы без доступа воздуха устойчивы в течение многих месяцев, однако при выдержке на открытом воздухе, а также при нагревании, растворы коагулируют с образованием чёрного порошка. Содержание элементов в порошках, полученных в результате коагуляции коллоидных растворов, соответствует формуле **Pd_3Sn**.

Рефлексы дифрактограммы порошка соответствуют сигналам стандартного сплава интерметаллида **Pd_3Sn** (PDF 65-8225) (рис.14). Дифракция частиц оказалась характерной для гранецентрированной кубической решетки.

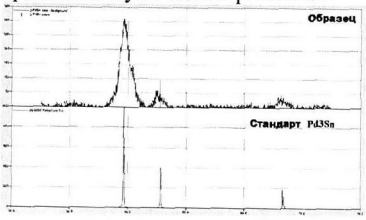


Рисунок 14 - Дифрактограмма порошка интерметаллида состава **Pd_3Sn**

Дисперсный анализ показал, что порошки, образующиеся в указанных условиях, состоят из частиц квазисферической формы с значительной степенью агломерации. Средний диаметр частиц в диспергированном порошке составляет 80 нм в интервале 40-90 нм (рис.15).

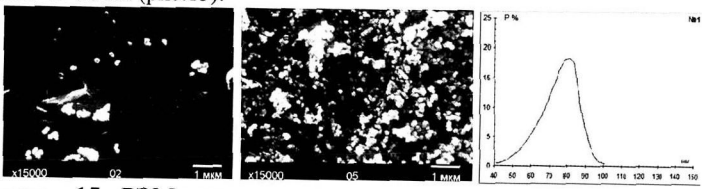


Рисунок 15 - РЭМ снимок и распределение частиц диспергированной фазы порошка сплава состава Pd_3Sn.

Была изучена зависимость выхода интерметаллида **Pd_3Sn** от мольного соотношения Sn(II):Pd(II). Установлено, что с увеличением соотношения Sn(II):Pd(II)

растет выход **Pd_3Sn** и уменьшается количество $[PdCl_4]^{2-}$, остающегося в растворе (рис. 16).

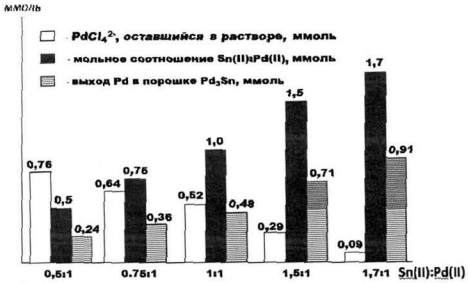


Рисунок 16 - Зависимость выхода интерметаллида **Pd_3Sn** от мольного соотношения Sn(II):Pd(II).

Из данных гистограммы видно, что максимальный выход интерметаллида **Pd_3Sn** достигается при мольном соотношении **Sn(II):Pd(II) = 1,7:1.** На основании полученных экспериментальных данных предложена стехиометрия реакции внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения Pd(II)-Sn(II) комплексов:

$$\mathbf{3Pd(II) + 5Sn(II) = Pd_3Sn\downarrow + 4Sn(IV)} \qquad \mathbf{(3)}$$

Если соотношение Sn(II):Pd(II) меньше, чем 1,7:1, то процесс окислительно-восстановительного превращения характеризуется уравнением:

$$\mathbf{3\ Pd(II) + 3X\ Sn(II) = 0{,}6X\ Pd_3Sn\downarrow + (3 - 1{,}8X)PdCl_4^{2-} + 2{,}4X\ Sn(IV)} \qquad \mathbf{(4)}$$

Биметаллические M-Sn комплексы Pt(II), также как Pd(II), в аналогичных условиях претерпевают внутримолекулярные окислительно-восстановительные превращения, конечным продуктом которых является микродисперсный порошок интерметаллида Pt_3Sn.

Результаты, полученные при изучении окислительно-восстановительных превращений Pd(II)-Sn(II) комплексов в растворах, дают основание предположить, что подобные превращения могут происходить и в твёрдой фазе. Термической обработке подвергали M-Sn комплексы, выделенные в твёрдую фазу. При нагревании комплекса $(Me_4N)_3[Pd(SnCl_3)_5]$ (800^0C, аргон, 2 ч) образуется порошок, элементный состав которого соответствует формуле **Pd-Sn**. Средний размер частиц в диспергированной фракции составляет 110 нм в интервале 60-170 нм.

Дифрактограмма порошка содержит рефлексы, характерные для стандартного сплава **Pd-Sn** (PDF 65-2603, рис. 17).

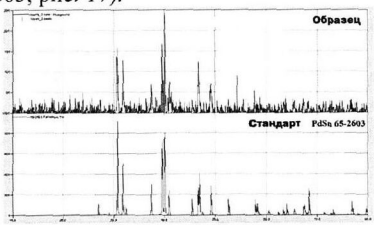


Рисунок 17 - Дифрактограмма порошка **PdSn**, полученного при нагревании комплекса $(Me_4N)_3[Pd(SnCl_3)_5]$ (800^0C, аргон, 2 ч)

Процесс термического превращения можно представить схемой:

$$\mathbf{(Me_4N)_3[Pd(SnCl_3)_5] \rightarrow Pd\text{-}Sn\downarrow + 2\ SnCl_4 + 2\ SnCl_2 + 3\ Me_4NCl} \qquad \mathbf{(5)}$$

Также как и в окислительно-восстановительных превращениях Pd(II)-Sn(II) комплексов в растворах, при термических превращениях в твердой фазе роль восстановителя играют лиганды $SnCl_3^-$.

При отжиге комплекса $(Me_4N)_3[Pd(SnCl_3)_5]$ на воздухе (1000^0C, 1 ч), образуется порошок, дифрактограмма которого содержит рефлексы, характерные для смеси интерметаллида **Pd_3Sn** (PDF 37-419) и **касситерита SnO_2** (PDF 41-1445) (рис. 18).

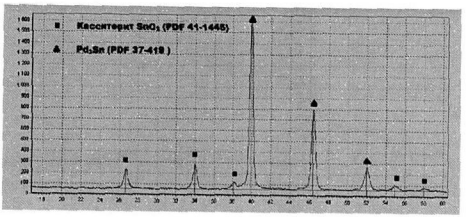


Рисунок 18 - Дифрактограмма порошка, полученного при нагревании комплекса $(Me_4N)_3[Pd(SnCl_3)_5]$ на воздухе (1000^0C, 1 ч)

Термическое превращение соединения $(Me_4N)_3[Pd(SnCl_3)_5]$ на воздухе можно представить схемой:

$$\mathbf{(Me_4N)_3[Pd(SnCl_3)_5] + 6H_2O + O_2 \rightarrow Pd_3Sn\downarrow + 4\ SnO_2 + 12\ HCl + 3\ Me_4NCl} \qquad \mathbf{(6)}$$

Данную реакцию следует рекомендовать как способ нанесения наночастиц сплава **Pd_3Sn** на поверхность носителя SnO_2.

Основные результаты и выводы

- Установлено, что комплексы Pt-металлов с Sn(II) восстанавливаются с сохранением биметаллических **M-Sn связей** и являются предшественниками образования наноразмерных би- и полиметаллических порошков сплавов и покрытий Pt-металлов с оловом.
- Разработаны способы получения наноразмерных порошков сплавов Pt-металлов с оловом при восстановлении M-Sn комплексов цинком и алюминием в водных растворах различных кислот при комнатной температуре. Выявлены факторы, влияющие на процесс восстановления M-Sn комплексов цинком.
- Синтезировано 35 биметаллических- и 12 порошков,содержащих два Pt-металла и олово. Фазовое состояние 13 порошков охарактеризовано дифракционным методом: **$PdSn_4$, $Pd_{0,89}Sn_2$, Pd_2Sn, Pd_3Sn, PdSn, $PdSn_2$, Pd_3Sn_2, Pt_3Sn, $PtSn_4$, $PtSn_2$, PtSn , $RhSn_4$, Ru_3Sn_7.** Дифрактограммы этих порошков соответствуют стандартным сплавам Pt-металлов с оловом.
- Установлено, что на состав порошков влияет природа ацидолигандов у атомов олова в M-Sn комплексах. С ростом электроотрицательности ацидолигандов в SnX_3^- восстанавливаются M-Sn кластеры с максимальным содержанием олова.
- Разработан способ получения би- и полиметаллических покрытий и наноразмерных порошков путем электрохимического восстановления M-Sn комплексов в растворах. Показано, что при образовании порошков сплавов при электролизе восстанавливаются наиболее устойчивые фрагменты кластера **$M\text{-}Sn_3$** с меньшим

содержанием олова. Получено 24 би- и полиметаллических M-Sn покрытия, изучена их структура, определено фазовое состояние 7 покрытий, образующихся в растворах: цитратного буфера (**$RhSn_4$, $PdSn_4$, $PtSn_4$**); растворе $Na_2H_2P_2O_7$ (**$RhSn_4$, $PdSn_4$**) и растворе Na_2H_2ЭДТА (**$RhSn_4$, $Pd_{0,89}Sn_2$**). Дифрактограммы покрытий соответствуют стандартным сплавам Pt-металлов с оловом.

- Установлено, что в результате самопроизвольных внутримолекулярных окислительно-восстановительных превращений M-Sn комплексов Pd(II) и Pt(II) в водных растворах различных кислот при комнатной температуре конечными продуктами являются нанодисперсные порошки интерметаллидов состава **Pd_3Sn, Pt_3Sn**. Средний диаметр частиц в порошках составляет 70-80 нм. Определено, что структура порошков **Pd_3Sn** и **Pt_3Sn** соответствует гранецентрированной кубической решетке.

Основное содержание диссертации опубликовано:

1. *Антонов Г.Д., Симанова С.А.* Комплексообразование платиновых металлов с соединениями олова(II) в водных растворах этилендиаминтетраацетата натрия // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2010, № 8, С. 31-36

2. *Антонов Г.Д., Симанова С.А.* Комплексообразование платиновых металлов с соединениями олова(II) в водных растворах дигидродифосфата натрия // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2010, №9, С. 3-7.

3. *Антонов Г.Д., Симанова С.А.* Электрохимическое получение наноразмерных биметаллических порошков платиновых металлов с оловом из водных растворов серной кислоты // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2011, № 11, С. 74-76.

4. *Антонов Г.Д., Симанова С.А., Пантелеев И.Б., Щукарёв А.В.* Получение наноразмерных биметаллических порошков восстановлением комплексов палладия(II) с оловом(II) из водных растворов хлороводородной кислоты // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2012, № 13, С. 25-27

5. *Антонов Г.Д., Симанова С.А.* Биметаллические нанопорошки платиновых металлов с оловом. Тез. докл. на XIX международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Изд. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 4-8 октября 2010 г. С. 134.

6. *Антонов Г.Д., Симанова С.А.* Получение нанодисперсных биметаллических Pd-Sn порошков при электролитическом восстановлении. Тез. докл. на XIX международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Изд. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 4-8 октября 2010 г. С. 135.

7. *Антонов Г.Д., Симанова С.А.* Восстановление биметаллических палладий-оловянных комплексов в растворах серной кислоты. Тез. докл. на XIX международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Изд. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 4-8 октября 2010 г. С. 136.

8. *Антонов Г.Д., Симанова С.А.* Катодное восстановление биметаллических палладий-оловянных комплексов в водных растворах этилендиаминтетраацетата натрия. Тез. докл. на Международной конференции «Теория и практика электрохимических производств». – Изд. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 10-12 ноября 2010 г. Т1. С. 10

9. Антонов Г.Д., Симанова С.А. Электрохимическое получение наноразмерных биметаллических порошков платиновых металлов с оловом из водных растворов серной кислоты. Тез. докл. на Международной конференции «Теория и практика электрохимических производств». – Изд. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 10-12 ноября 2010 г.Т1.С.8-9

10. Антонов Г.Д., Симанова С.А Электрохимическое поведение биметаллических комплексов платиновых металлов с соединениями олова(II) в водных растворах HCl. Материалы научно-практической конференции, посвященной 182-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – Изд. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 25 - 26 ноября 2010 г. С. 13.

11. Антонов Г.Д., Симанова С.А. Влияние среды на потенциалы восстановления биметаллических комплексов палладия(II) с соединениями олова(II). Материалы научно-практической конференции, посвященной 182-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – Изд. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 25 - 26 ноября 2010 г. С. 14.

12. Антонов Г.Д., Симанова С.А. Получение наноразмерных порошков электрохимическим и химическим восстановлением биметаллических комплексов платиновых металлов с оловом(II) в растворах серной кислоты. Тез. докл. на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Изд. «Иваново», Суздаль, 6-11 июня 2011 г. С. 123

13. Антонов Г.Д., Симанова С.А. Получение покрытий и наноразмерных порошков электролитическим и химическим восстановлением биметаллических комплексов платиновых металлов с оловом(II) в растворах лимонной кислоты. Тез. докл. на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Изд. «Иваново», Суздаль, 6-11 июня 2011 г. С. 123-124

14. Антонов Г.Д., Симанова С.А. Особенности реакций замещения лигандов в биметаллических комплексах платиновых металлов с соединениями олова(II) в водных растворах этилендиаминтетраацетата натрия. Тез. докл. на конференции «Неделя науки 2011» - Изд. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 30 марта – 1 апреля 2011 г. С. 21

15. Антонов Г.Д., Симанова С.А Превращения биметаллических комплексов палладия (II) с лигандам олова(II) в водных растворах соляной кислоты Материалы научно-практической конференции, посвященной 183-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – Изд. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 24 - 25 ноября 2011 г. С. 18-19.

16. Антонов Г.Д., Симанова С.А Получение наноразмерных биметаллических порошков сплавов платиновых металлов с оловом из водных растворов хлористоводородной кислоты Материалы научно-практической конференции, посвященной 183-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – Изд. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 24 - 25 ноября 2011 г. С. 20-21.

17. Антонов Г.Д. Получение полиметаллических покрытий и наноразмерных порошков платиновых металлов с оловом. Материалы XVI Санкт-Петербургской ассамблеи молодых учёных и специалистов, 15 декабря 2011 г. С. 61-62.

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90 1/16
Печ.л. 1,25 .Тираж экз. 75. Зак. № 52

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Типография издательства СПбГТИ(ТУ), тел. 49-49-365, e-mail: publ@technolog.edu.ru