

УДК 541.18 + 546.57 + 546.98

СИНТЕЗ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК Ag(Pd)

Л. І. БАЗИЛЯК^{1,2}, Р. Б. ШЕПАРОВИЧ¹, П. Я. ЛЮТИЙ^{2,3}, М. В. ШЕПІДА³,
О. І. КУНТИЙ³, А. Р. КИЦЯ^{1,2}

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

³ Національний університет "Львівська політехніка"

Методом гальванічного заміщення йонів паладію наночастинками срібла синтезовано біметалеві наноструктури Ag(Pd). За результатами сканівної електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу та порошкової дифракції Х-променів встановлено, що їх можна розглядати як наносистеми типу "ядро-оболонка", в якій роль ядра відіграватимуть агломерати срібла, а оболонки – осажені на їх поверхні наночастинки паладію розміром 5...15 нм. Встановлено, що з додаванням наночастинок Ag(Pd) до реакційної системи каталітичне аеробне рідиннофазове окиснення бензилового спирту пришвидшується в 14 разів.

Ключові слова: біметалеві наночастинки, срібло, паладій, аеробне окиснення, бензиловий спирт.

Ag(Pd) bimetallic nanostructures (Ag(Pd)NPs) were synthesized by the method of galvanic replacement of palladium ions with silver nanoparticles. On the basis of a comparative analysis of the results of scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis and X-ray powder diffraction, it was established that the obtained Ag(Pd)NPs can be considered as "core-shell" nanosystems, in which the core is silver, and the shells are palladium nanoparticles with a size of 5...15 nm. Ag(Pd)NPs were studied as catalysts for the aerobic liquid-phase oxidation of benzyl alcohol. It was shown that the addition of Ag(Pd)NPs to the reaction system accelerates the reaction in 14 times.

Keywords: bimetallic nanoparticles, silver, palladium, aerobic oxidation, benzyl alcohol.

Вступ. Наночастинки (NPs) металів – ефективні каталізатори різноманітних процесів, зокрема рідинно-фазного окиснення органічних субстратів [1] в промисловості та органічному синтезі. Їх використання має низку переваг. Зокрема, каталіз є гетерогенним через велику площу поверхні, а активність атомів каталізатора на поверхні наночастинок можна суттєво посилити за низького вмісту металу в системі. В літературі досить детально описано багато каталітичних моно- [2], бі- [3, 4] та поліметалевих [5] систем. Виявлено [5–7] ефективність металевих наночастинок у деяких реакціях. Зокрема, встановлено [8], що наночастинки Au(Pd) активні під час окиснення толуолу молекулярним киснем, забезпечуючи також неочікувано високу селективність в умовах без розчинників.

Однак серед усіх типів біметалевих нанокаталізаторів найуживаніші власне Ag(Pd), які пришвидшують процес внаслідок ефекту ліганда (в даному випадку збагачення електронами атомів паладію у результаті їх перенесення від атомів срібла), який визначає різниця електронегативності (потенціалів): 2,2 та 1,9 за шкалою Полінга для Pd і Ag, відповідно [9]. Приваблює використання наночастинок на основі срібла, легованих шляхетними металами, як каталізаторів (електро-

каталізаторів) м'якого окиснення органічних субстратів [10–13], селективного окиснення спиртів [14], а також газофазного гідрування/дегідрування ненасичених вуглеводнів [15], відновлення ароматичних сполук [16] і генерації водню [17–19]. Перевагою Ag-вмісних каталізаторів є часткове окиснення, яке не супроводжується розривом C–C зв'язку [20]. Тому актуально розробити нові енергоощадливі та відтворювані методи синтезу нових наноматеріалів.

Мета дослідження – синтез біметалевих наночастинок Ag(Pd) (Ag(Pd)NPs) та вивчення їх каталітичних властивостей під час реакції окиснення бензилового спирту молекулярним киснем.

Матеріали та методи експерименту. Прекурсорами для синтезу біметалевих наночастинок (NPs) були нітрат срібла ($\geq 99,8\%$) та хлорид паладію ($\geq 99,8\%$); відновниками йонів срібла – цитрат натрію ($\geq 98\%$). Для дослідження каталітичної активності синтезованих AgNPs та Ag(Pd)NPs як модельний субстрат застосували бензиловий спирт ($\geq 98\%$).

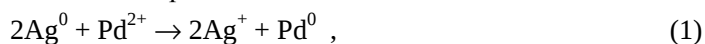
Наночастинки Ag(Pd)NPs отримували так. На першій стадії одержували золь AgNPs з концентрацією срібла 0,22 g/L відновленням AgNO₃ цитратом натрію при 100°C упродовж 1 h, далі до 0,5 L отриманого розчину додавали 3 mL 0,05 mol/L розчину PdCl₂. Отримані AgNPs та Ag(Pd)NPs відділяли від реакційної суміші випаровуванням з подальшим центрифугуванням концентрату за 10 000 rpm.

Спектри UV–vis колоїдних розчинів записували з допомогою однопроменевого спектрофотометра Uv/mini–1240 (Shimadzu Corp., Japan). Форму, розмір та елементний склад наночастинок оцінювали, використовуючи сканівний електронний мікроскоп (SEM) EVO–40XVP (Carl Zeiss) зі системою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350, а розмір наночастинок – застосовуючи програму AxioVision V 4.8.2.0.

Структуру і фазовий склад наночастинок металів досліджували методом порошкової дифракції X-променів, використовуючи порошковий дифрактометр ДРОН-4.07М (CuK α -випромінювання). Отримані дані аналізували повнопрофільним уточненням за методом *Рітвельда* з допомогою програмного пакета WinCSD [21]. Кінетику окиснення бензилового спирту молекулярним киснем вивчали при 80°C на газометричній установці [22]. Співкаталізатором окиснення був N-гідроксифталімід ($\geq 99,8\%$ NHPI).

Результати та їх обговорення. Одним з перспективних способів отримати біметалеві нанокompозити є гальванічне заміщення “пасивного” металу на поверхні активнішого, використовуючи як “жертвні” наночастинки металів [23–25]. Так можна одержати наноструктури, в яких властивості “жертвовного” металу доповнюють властивості осажденного [26]. Щоб отримати бінарні наноструктури на основі наночастинок срібла, декорованих шляхетними металами, обрали метод цементації йонів паладію (Pd²⁺) цими наночастинками, які синтезували за методом *Туркевича*, відновлюючи Ag⁺ цитратом натрію при 100°C. Після охолодження утвореного золю до кімнатної (25°C) температури додавали розчин PdCl₂. Виявили (рис. 1), що осаження йонів Pd²⁺ наночастинками срібла відбувається впродовж 60 s.

Результати елементного аналізу наноструктур Ag(Pd)NPs (табл. 1) задовільно узгоджуються з розрахованими за реакцією

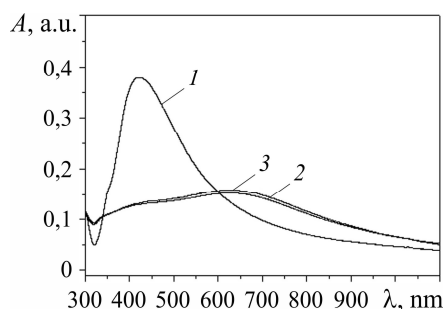


що вказує на повне відновлення паладію Pd²⁺ наночастинками срібла.

Встановлено (рис. 2a), що наноструктури AgNPs здебільшого кулеподібні зі середнім діаметром 100 ± 50 nm.

Рис. 1. UV-vis спектри золів AgNPs (крива 1) та Ag(Pd)NPs, записані через 60 с (крива 2) та 240 с (крива 3) після додавання паладію Pd²⁺.

Fig. 1. UV-vis spectra of AgNPs (curve 1) and Ag(Pd)NPs sols, recorded after 60 s (curve 2) and 240 s (curve 3) after the addition of palladium Pd²⁺.



Водночас наночастинки Ag(Pd)NPs (рис. 2b) значно більші і мають форму глобул діаметром 1...1.5 μm, декорованих наночастинками розміром 5...15 nm, що може вказувати на таку схему їх формування. Оскільки стабілізацію AgNPs у розчині забезпечує їх високий ζ-потенціал [27] (тобто сили електростатичного відштовхування), то з додаванням катіонів Pd²⁺ можуть частково коагулювати наночастинки срібла, після чого на поверхні утворених агрегатів відновлюється йони паладію. Таким чином, через значну різницю в морфології вихідних AgNPs і отриманих Ag(Pd)NPs можна припустити формування двофазної наноструктури типу “ядро–оболонка”, в якій роль ядра відіграватимуть агрегати срібла, а оболонки – осаджені на їх поверхні наночастинки паладію розміром 5...15 nm.

Таблиця 1. Елементний склад наноструктур AgNPs та Ag(Pd)NPs

Елемент	Вміст, at. %		
	AgNPs	Ag(Pd)NPs	Розраховано за реакцією (1)
Ag	100	81 ± 3	82,4
Pd	0	19 ± 3	17,6

Виявлено (рис. 3a), що осадження паладію на поверхню AgNPs призводить до незначного зміщення положення піків та їх суттєвого розширення. Уточнені значення параметра комірки (*a*) для AgNPs та Ag(Pd)NPs становлять 4,0844(9) і 4,066(2) Å, відповідно. Щоб з’ясувати причини розширення піків Ag(Pd)NPs, отримані дифрактограми аналізували за рівнянням Вільямсона–Гола:

$$\beta \cos(\Theta) = \frac{k\lambda}{d} + 4\epsilon \sin(\Theta), \quad (2)$$

де *k* – коефіцієнт форми частинки; *λ* – довжина хвилі X-випромінювання; *d* – розмір кристаліту; *β* – ширина на половині висоти рефлексу; 2*Θ* – положення рефлексу; *ε* – відносна деформація (напруження) на межі кристалітів.

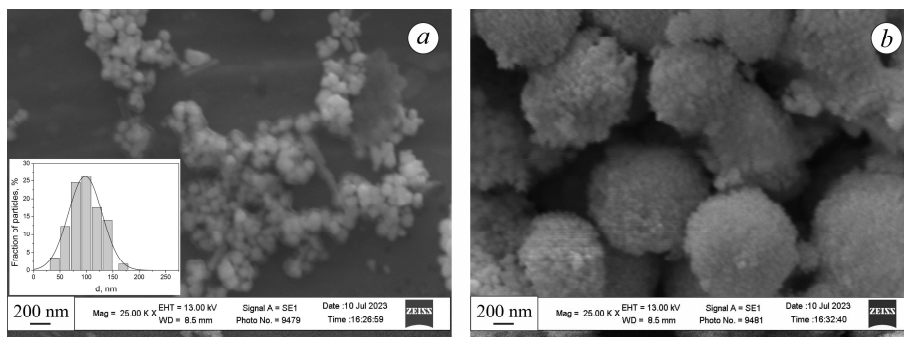


Рис. 2. СЕМ зображення наноструктур AgNPs (a) та Ag(Pd)NPs (b).

Fig. 2. SEM images of AgNPs (a) and Ag(Pd)NPs (b) nanostructures.

Встановили (рис. 3*b* та табл. 2), що значення ϵ практично рівне нулю, тобто, як і очікували, під час хімічного синтезу монометалевих наночастинок AgNPs напруження на межах кристалітів відсутні. Водночас під час осадження паладію значення ϵ на поверхні досить суттєве. Також дещо зменшується розмір кристалітів Ag(Pd)NPs (табл. 2) через часткове розчинення срібла за реакцією (1).

Таким чином, враховуючи необмежену взаємну розчинність Ag і Pd у рідкому та твердому станах, можна припустити, що під час цементації в приповерхнево-му шарі AgNPs відбувається часткове заміщення атомів срібла на паладій. Це може призводити до утворення напружень на поверхні поділу фаз та твердого розчину заміщення, збагаченого паладієм.

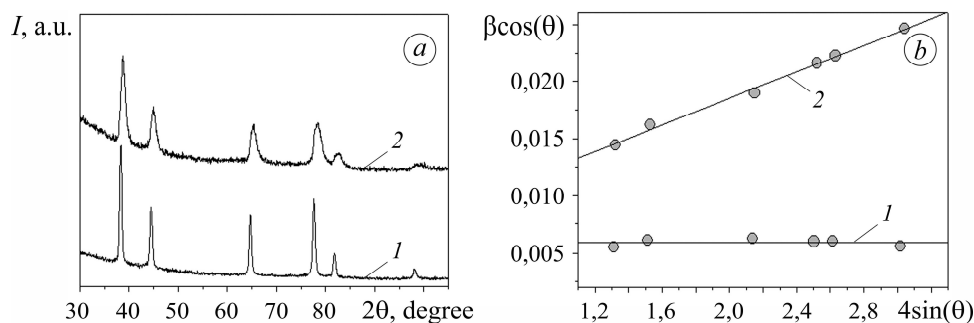


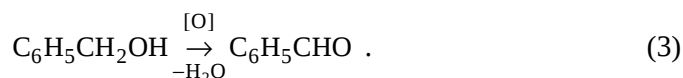
Рис. 3. Дифрактограми (а) та залежності між параметрами β і Θ в координатах рівняння Вільямсона–Гола (b) для наноструктур AgNPs (1) та Ag(Pd)NPs (2).

Fig. 3. XRD-patterns (a) and the dependences between parameters β and Θ in the coordinates of the Williamson–Hall equation (b) for AgNPs (1) and Ag(Pd)NPs (2).

Таблиця 2. Розраховані розміри кристалітів, напруження та параметри комірки для AgNPs та Ag(Pd)NPs

Параметр	AgNPs	Ag(Pd)NPs
d , nm	23	20
ϵ , a.u.	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
a , Å	4,0844(9)	4,066(2)

Поверхні AgNPs, Ag(Pd)NPs досить розвинуті, тому їх досліджували як каталізатори окиснення бензилового спирту до бензальдегіду молекулярним киснем за присутності співкаталізатора NHPI:



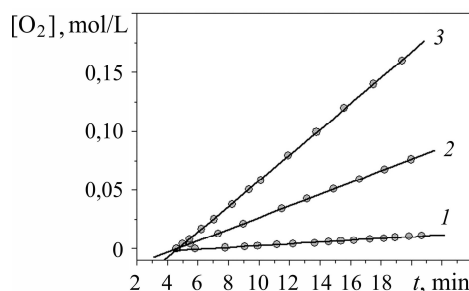
Перебіг процесу фіксували за поглинанням кисню реакційною системою, а швидкість процесу (r) визначали за нахилом кінетичних кривих (рис. 4).

Встановили, що бензиловий спирт за відсутності гетерогенного каталізатора окиснюється досить повільно (початкова швидкість реакції лише $0,047 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Водночас з додаванням до реакційної системи AgNPs і Ag(Pd)NPs, реакція пришвидшується в 6 і 14 разів, відповідно (табл. 3), що можна пояснити високо-розвинутою поверхнею Ag(Pd)NPs (отже, великою кількістю активних центрів), а також впливом “ефекту ліганда”, внаслідок якого підвищується активність композиту. Слід зазначити, що питома швидкість (швидкість реакції відносно одиниці маси каталізатора) окиснення бензилового спирту в присутності каталітичної системи NHPI + Ag(Pd)NPs є значно вища, ніж для каталізатора на основі біметалевих наночастинок AuPd [28].

Рис. 4. Кінетичні криві поглинання кисню під час окиснення бензильового спирту:
1 – NHPI; 2 – NHPI + AgNPs;
3 – NHPI + Ag(Pd)NPs.

Fig. 4. Kinetic curves of oxygen adsorption during oxidation of benzyl alcohol:
1 – NHPI; 2 – NHPI + AgNPs;
3 – NHPI + Ag(Pd)NPs.



Таблиця 3. Швидкість окиснення бензильового спирту в присутності AgNPs та Ag(Pd)NPs

Каталітична система	$r, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Питома швидкість (r/m), $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$
NHPI	0,04	–
NHPI + AgNPs	0,30	0,06
NHPI + Ag(Pd)NPs	0,66	0,13
AuPd/S15 [28]	–	0,04

ВИСНОВКИ

Гальванічним заміщенням “пасивного” металу на поверхні активнішого з використанням як “жертвовного” матеріалу наночастинок срібла розміром $100 \pm 50 \text{ nm}$ синтезовано біметалеві наноструктури Ag(Pd)NPs. Структуру та морфологію наночастинок досліджено з допомогою сканівної електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу та порошкової дифракції X-променів. Встановлено, що наноструктури Ag(Pd)NPs складаються з глобул діаметром $1...1.5 \mu\text{m}$, декорованих наночастинами розміром $5...15 \text{ nm}$. Тому їх можна розглядати як наносистеми типу “ядро–оболонка”, в якій роль ядра відіграватимуть агрегати срібла, а оболонки – осажені на їх поверхні наночастинок палладію. Ці наноструктури використано як катализатори аеробного окиснення бензильового спирту до бензальдегіду за низьких (80°C) температур. Виявлено, що за присутності в реакційній системі AgNPs реакція пришвидшується більш ніж у 6 разів порівняно з базовою системою, а швидкість поглинання кисню становить $0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Водночас швидкість окиснення бензильового спирту за присутності Ag(Pd)NPs становить $0,66 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, що дає можливість розглядати такі матеріали як катализатори окиснення спиртів у м’яких умовах.

Робота виконана за часткової фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (НФДУ) (грант № 2020.02/0309 “Дизайн поліфункціональних наноструктурованих моно- та біметалів з електрокаталітичними й антимікробними властивостями”).

1. Ndolomingo M. J., Bingwa N., and Meijboom R. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts // J. Mater. Sci. – 2020. – 55. – P. 6195–6241. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04415-x>
2. Silver nanoparticle catalysis of the liquid-phase radical chain oxidation of cumene by molecular oxygen / I. A. Opeida, A. R. Kytsya, L. I. Bazylyak, and O. I. Pobigun // Theor. Exp. Chem. – 2017. – 52, № 6. – P. 369–374. <https://doi.org/10.1007/s11237-017-9492-z>
3. Magnetically separable nanocatalyst Ag/Ni for the liquid-phase oxidation of cumene / I. A. Opeida, A. R. Kytsya, L. I. Bazylyak, and O. I. Pobigun-Halaiska // Theor. Exp. Chem. – 2018. – 54. – P. 242–246. <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9569-3>
4. Liquid phase oxidation of glycerol in batch and flow-type reactors with oxygen over Au–Pd nanoparticles stabilized in anion-exchange resin / N. Mimura, N. Hiyoshi, T. Fujitani, and F. Dumeignil // RSC Adv. – 2014. – 4, № 63. – P. 33416–33423. <https://doi.org/10.1039/C4RA04960H>

5. Dang-Bao T., Favier I., and Gómez M. Metal nanoparticles in polyols: bottom-up and top-down syntheses and catalytic applications // *Nanoparticles in Catalysis: Adv. in Synthesis and Appl.* – 2021. – P. 99–122. <https://doi.org/10.1002/9783527821761.ch5>
6. Selective liquid-phase hydrogenation of citral over supported bimetallic Pt–Co catalysts / N. M. Bertero, A. F. Trasarti, B. Moraweck, A. Borgna, and A. J. Marchi // *Appl. Cat. A.* – 2009. – **358**. – P. 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.01.036>
7. Shi J. On the synergetic catalytic effect in heterogeneous nanocomposite catalysts // *Chem. Rev.* – 2011. – **113**, № 3. – P. 2139–2181. <https://doi.org/10.1021/cr3002752>
8. Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., and Hutchings G. J. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles // *Chem. Sci.* – 2012. – **3**, № 1. – P. 20–44. <https://doi.org/10.1039/C1SC00524C>
9. Core-shell structure Ag/ Pd nanoparticles supported on layered MnO₂ substrate as toluene oxidation catalyst / Y. Li, L. Xiao, F. Liu, Y. Dou, S. Liu, Y. Fan, G. Cheng, W. Song, and J. Zhou // *J. Nanopart. Res.* – 2019. – **21**. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4467-8>
10. Ag-based catalysts in heterogeneous selective oxidation of alcohols: A review / V. V. Torbina, A. A. Vodyankin, S. Ten, G. V. Mamontov, M. A. Salaev, V. I. Sobolev, and O. V. Vodyankina // *Catalysts*. – 2018. – **8**. – P. 447. <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/10/447>
11. Development of silver based catalysts promoted by noble metal M (M=Au, Pd or Pt) for glycerol oxidation in liquid phase / S. Zaid, E. Skrzynska, A. Addad, S. Nandi, L. Jalo-wiecki-Duhamel, J.-S. Girardon, and M. Capron // *Top. Catal.* – 2017. – **60**. – P. 1072–1081. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0800-6>
12. Kaneda K. and Mitsudome T. Metal-support cooperative catalysts for environmentally benign molecular transformations // *Chem. Rec.* – 2017. – **17**. – P. 4–26. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600036>
13. Water-compatible gold and silver nanoparticles as catalysts for the oxidation of alkenes / E. Fisher, L. Kenisberg, M. Carreira, J. Fernandez-Gallardo, R. Baldwin, and M. Contel // *Polyhedron*. – 2016. – **120**. – P. 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.012>
14. Bimetallic AgPd / UiO-66 hybrid catalysts for propylene glycol oxidation into lactic acid / S. Ten, V. V. Torbina, V. I. Zaikovskii, S. A. Kulinich, and O. V. Vodyankina // *Materials*. – 2020. – **13**, № 23. – P. 5471. <https://doi.org/10.3390/ma13235471>
15. Probe into the effects of surface composition and ensemble effect of active sites on the catalytic performance of C₂H₂ semihydrogenation over the Pd–Ag bimetallic catalysts / Y. Wang, B. Wang, L. Ling, R. Zhang, and M. Fan // *Chem. Eng. Sci.* – 2020. – **218**. – P. 115549–115562. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115549>
16. Babel V. and Hiran B. L. Heterogeneous AgPd alloy nanocatalyst for selective reduction of aromatic nitro compounds using formic acid as hydrogen source // *Catal. Lett.* – 2020. – **150**. – P. 1865–1869. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03098-y>
17. Immobilizing AgPd alloy on Vulcan XC-72 carbon: A novel catalyst for highly efficient hydrogen generation from formaldehyde aqueous solution / S. Gao, T. Feng, Q. Wu, C. Feng, N. Shang, and C. Wang // *RSC Adv.* – 2016. – **6**, № 107. – P. 105638–105643. <https://doi.org/10.1039/C6RA22761A>
18. Ag/Pd nanoparticles supported on amine-functionalized metal-organic framework for catalytic hydrolysis of ammonia borane / N. Z. Shang, C. Feng, S. T. Gao, and C. Wang // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2016. – **41**. – P. 944–950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.062>
19. Nitrogen-decorated porous carbon supported AgPd nanoparticles for boosting hydrogen generation from formic acid / X. Zhang, N. Shang, H. Shang, T. Du, X. Zhou, C. Feng, S. Gao, C. Wang, and Z. Wang // *Energy Technol.* – 2019. – **7**. – P. 140–145. <https://doi.org/10.1002/ente.201800522>
20. Wen C., Yin A., and Dai W. L. Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes // *Appl. Catal. B.* – 2014. – **160**. – P. 730–741. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.016>
21. Akselrud L. and Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – **47**, № 2. – P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
22. Opeida I. A., Sheparovych R. B., and Suprun W. Ya. Kinetic analysis of aerobic oxidation catalyzed by a hybrid heterogeneous-homogeneous system containing supported Mn and V oxides and N-hydroxyphthalimide // *J. Catal.* – 2023. – **424**. – P. 197–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.04.016>

23. *Synthesis of silver nanoparticles by sonogalvanic replacement on aluminium powder in sodium polyacrylate solutions* / G. Zozulya, O. Kuntiyi, R. Mnykh, A. Kytsya, and L. Bazylyak // *Ultrason. Sonochem.* – 2022. – **84**. – Article number: 105951. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105951>
24. *Production of Cu/Ag porous bimetal by the galvanic replacement of dezincified brass* / G. I. Zozulya, O. I. Kuntiyi, I. P. Mertsalo, and A. S. Mazur // *Materials Science.* – 2021. – **56**, № 5. – P. 668–672. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00480-y>
25. *Modification of porous silicon with palladium nanoparticles by the method of sonogalvanic replacement* / M. V. Shepida, O. I. Kuntiyi, Y. V. Sukhatskyi, and M. Ya. Holovchuk // *Materials Science.* – **58**, № 2. – P. 196–200. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00649-z>
26. *Kuntiyi O., Zozulya G., and Kytsya A. “Green” synthesis of metallic nanoparticles by sono-electrochemical and sonogalvanic replacement methods* // *Bioinorg. Chem. Appl.* – 2021. – **2021**. – Article number: 9830644. <https://doi.org/10.1155/2021/9830644>
27. *Size controlled synthesis of silver nanoparticles: a comparison of modified Turkevich and BRUST methods* / N. Gul, S. Ata, I. Bibi, M. Azam, A. Shahid, N. Alwadai, N. Masood, and M. Iqbal // *Z. Phys. Chem.* – 2022. – **236**, № 9. – P. 1173–1189. <https://doi.org/10.1515/zpch-2022-0009>
28. *Formation of monometallic Au and Pd and bimetallic Au–Pd nanoparticles confined in mesopores via Ar glow-discharge plasma reduction and their catalytic applications in aerobic oxidation of benzyl alcohol* / Y. Chen, H. Wang, C. J. Liu, Z. Zeng, H. Zhang, C. Zhou, X. Ija, and Y. Yang // *J. Catal.* – 2012. – **289**. – P. 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.020>

Одержано 12.09.2023