

УДК 546.98; 544.4

© Філоненко С.М.¹, Халавка Ю.Б.², Галаган Р.Л.³, 2016

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

³ Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ПАЛАДІЮ З ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ В РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ 4-НІТРОФЕНОЛУ

Порівняння каталітичної активності в реакції відновлення 4-нітрофенолу проводили для біметалевих наноконкомпозитів паладію з перехідними металами з ряду Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd. Біметалеві наноконкомпозити синтезували в реакції термічного розкладу металоорганічного прекурсорю, одержаного шляхом осадження цитрат-стабілізованого колоїду паладій(II) гідроксиду катіонами перехідних металів. Для біметалевих наноконкомпозитів встановлено пряму залежність каталітичної активності від окисно-відновного потенціалу перехідного металу.

Ключові слова: біметалеві наночастинки, паладій, перехідні метали, каталіз, 4-нітрофенол

Вступ

Біметалеві наночастинки та композитні матеріали, що містять такі частинки, привертають широку увагу дослідників завдяки поєднанню унікальних властивостей, пов'язаних з розмірними ефектами, а також наявністю гетерометалевих зв'язків. Виникнення нових властивостей, не характерних для окремих металів, переважно пов'язують з проявами двох ефектів: електронного, зумовленого зміною будови енергетичних рівнів у таких композитах, та структурного, викликаного вкрапленням у кристалографічні грані атомів різних типів.

Одним із важливих застосувань таких матеріалів є каталіз, що пов'язано з підвищенням активності або селективності каталізаторів на основі таких структур унаслідок поєднання двох компонентів. Крім того, відомо, що біметалеві системи часто володіють більшою стійкістю проти хімічного отруєння та механічного стирання [1].

До одержання біметалевих наночастинок і наноконкомпозитів, що містять такі частинки існує багато підходів. Один із найбільш поширених – відновлення кількох металів з їх солей у відповідних розчинниках у присутності стабілізаторів. Як відновники можуть використовуватись NaBH_4 , N_2H_4 (гідразин) або H_2 [2-4]. Наприклад, при співвідношенні паладію та срібла було одержано наночастинки зі структурою $\text{Pd}_{\text{ядро}}\text{Ag}_{\text{оболонка}}$, оскільки внаслідок більш високого окисно-відновного потенціалу паладію його відновлення відбувається першим [5]. У присутності в реакційній суміші лігандів різної природи,

що здатні зв'язуватися з металом з вищим окисно-відновним потенціалом (у випадку катіонів паладію це NH_3), порядок відновлення змінюється, внаслідок чого можна одержати частинки інвертованої структури. Крім того, приготування наночастинок у колоїді може відбуватись з двофазної системи, в якій колоїдні частинки формуються у міжфазному просторі між водною фазою, в якій розчиняється сіль, і органічним розчинником, у якому знаходиться поверхнево активна речовина та відновник [4].

Однак, використовуючи перелічені вище методи отримати біметалеві наночастинки сплаву досить складно. Крім того, відзначимо, що стабілізовані в розчині наночастинки містять на поверхні значну кількість сорбованих органічних молекул стабілізаторів, які часто заважають їх використанню. Альтернативним методом синтезу наночастинок є реакції термічного розкладу прекурсорів, які містять катіони металів. Такий метод синтезу дозволяє одержати наночастинки, що не містять стабілізатори, оскільки реакція відновлення відбувається в твердій фазі, а розміри частинок регулюються кінетикою проходження реакції та залежать від природи металоорганічного прекурсорю.

У попередніх роботах нами запропоновано метод синтезу наноконкомпозитів, які містять наночастинки сплаву паладію з перехідними металами, в реакції термічного розкладу металоорганічного прекурсорю [6, 7]. Передбачалося, що присутність перехідних металів у кристалевій ґратці паладію впливатиме на каталітичну здатність

біметалевих наноконкомпозитів, а різна природа перехідного металу різною мірою змінюватиме активність таких наноконкомпозитів. Тому подальші дослідження було спрямовано на систематичне вивчення впливу природи перехідного металу на активність паладію.

При виборі реакції, що буде використана для перевірки активності наноконкомпозитів, важливо зважати на можливість порівняння одержаних результатів з аналогічними наносистемами, тому для порівняння часто використовують реперні або модельні реакції. Досить поширеною останнім часом модельною реакцією є відновлення 4-нітрофенолу, яке може відбуватися в присутності металевих наночастинок. Дану окисно-відновну реакцію останнім часом досить широко застосовують для кількісної оцінки активності наночастинок і наноконкомпозитів [8, 9], оскільки її протікання може бути легко відстежене за зміною УФ-спектра реакційної суміші, а розраховані константа швидкості реакції та енергія її активації порівняні з літературними даними.

Тому метою даного дослідження було проведення перевірки каталітичної здатності наноконкомпозитів, отриманих у реакції термічного розкладу, відносно окисно-відновних процесів на прикладі реакції відновлення 4-нітрофенолу, встановлення впливу природи перехідного металу на здатність каталізувати дану реакцію, а також порівняння отриманих результатів з літературними даними.

Методика експерименту

Біметалеві наноконкомпозити готували за методикою, описаною в [6]. Перша стадія синтезу передбачала утворення колоїдного розчину паладій(II) гідроксиду, який одержували при додаванні 40 мл паладій(II) хлориду з концентрацією 0,1 М до розчину, отриманого при розчиненні 360 мг натрій цитрату в 135 мл дистильованої води з подальшим додаванням 22,7 мл 1 М розчину натрій гідроксиду. Утворений колоїд нагрівали на водяній бані протягом 5 хвилин при температурі 100 °С. Для приготування серії зразків біметалевих композитів порцію колоїдного розчину об'ємом 20 мл осаджували додаванням 3 мл 0,1 М розчину сульфату, хлориду або нітрату металу з ряду: Cr(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II). утворений осад промивали, центрифугували та висушували. Висушений осад розкладали нагріванням на повітрі до 300-350 °С.

Фазовий склад наноконкомпозитів визначали за положенням максимумів на дифрактограмах композитів, знятих на дифрактометрії Bruker D8 Advance, використовуючи $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54184 \text{ \AA}$. Вимірювання проводили в діапазоні кутів $2\theta = 20\text{--}90^\circ$, крок $2\theta = 0,03^\circ$, час експозиції 5 с/крок. Середні розміри наночастинок розраховували з уширень максимумів на дифрактограмах, використовуючи рівняння Шерерра.

Біметалеві наноконкомпозити використовували як каталізатори для реакції відновлення 4-нітрофенолу натрій боргідридом в лужному середовищі. Для цього розчин NaBH_4 з концентрацією 1,2 М готували шляхом розчинення 0,7 г NaBH_4 (99 %, Aldrich) у 15,6 мл води. Розчин 4-нітрофенолу з концентрацією $2,4 \cdot 10^{-4}$ М готували шляхом розчинення 4-нітрофенолу (Sigma Aldrich) у воді. Для цього 0,1 г 4-нітрофенолу розчиняли у 100 мл дистильованої води, потім аліквоту одержаного розчину розбавляли дистильованою водою в 30 разів і використовували для проведення дослідів.

Каталізовану біметалевими наноконкомпозитами реакцію проводили в такий спосіб. Свіжоприготовлені розчини 4-нітрофенолу та натрій боргідриду змішували у співвідношенні 9:1 для одержання реакційної суміші, яку попередньо перемішували на магнітній мішалці протягом 10 хвилин при кімнатній температурі. Суспензію наноконкомпозитів готували шляхом диспергування 0,2 мг кожного зразка в 1 мл дистильованої води. Для досягнення рівномірного розподілу частинок наноконкомпозиту в рідині суспензію гомогенізували ультразвуком протягом 10 хв.

Для проведення реакції відновлення до реакційної суміші об'ємом 3 мл додавали по 0,2 мл суспензії наночастинок. Оптичний спектр одержаної суміші вимірювали на УФ-спектрометрії Ocean Optics, USB 4000, запис спектра проводили кожні 30 с. Для кожного зразка проводили серію з трьох дослідів.

Обговорення результатів

Раніше показано [7], що при термічному розкладі металоорганічного прекурсору, отриманого при осадженні цитрат-стабілізованого колоїду паладій(II) гідроксиду, спостерігається відновлення металів і формування однієї фази, що за даними рентгенофазового аналізу, відповідає ГЦК ґратці паладію (рис. 1). За даним рентгенофлуоресцентного аналізу, вміст перехідних металів у зразках

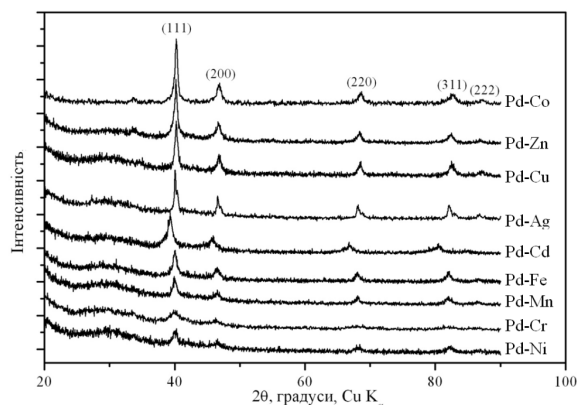


Рис. 1. Дифрактограми одержаних біметалевих наноконкомпозитів паладію з перехідними металами

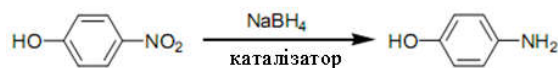
сягає до 30 % за масою. Водночас, положення рефлексів на дифрактограмах зразків залежно від радіуса атома перехідного металу зміщені в бік більших або менших кутів, що свідчить про зміну параметра комірки. Наведені дані свідчать про вкраплення атомів металів у ґратку паладію з утворенням твердих розчинів.

Відновлені метали формують частинки з середнім розміром від 5 до 20 нм, що відрізняються для зразків наноконкомпозитів з різними перехідними металами. Відомо, що розміри наночастинок у реакціях термічного розкладу зумовлені кінетикою реакції, тому можна передбачати, що середні розміри наночастинок залежать від окисно-відновного потенціалу перехідних металів. Однак такої залежності для одержаних зразків установити не вдалося, що пов'язано, перш за все, з різним умістом перехідних металів у зразках унаслідок нерівномірної сорбції їх катіонів на частинках колоїду під час стадії осадження.

Як зазначалося раніше, для порівняння каталітичної здатності наноконкомпозитів, що містять різні перехідні метали, проведено їх тестування в модельній реакції. Реакція відновлення 4-нітрофенолу в лужному середовищі натрій боргідридом часто використовується як реперна для визначення каталітичної активності металевих наночастинок [9], оскільки дана реакція відбувається за нормальних умов і лише за присутності каталізатора, а також її протікання може бути легко контрольоване за допомогою УФ-спектроскопії, спостерігаючи яскраво виражений максимум поглинання 4-нітрофенолу при 420 нм. Продукт реакції – 4-амінофенол, слабо поглинає в УФ-області з максимумом при довжині хвилі 300 нм. Оскільки інтенсивність цієї смуги порівняно невисока,

то дана область в проведеному дослідженні не аналізувалась.

Уперше дану реакцію використано як модельну для дослідження каталітичної активності срібних наночастинок [8]. Останніми роками ця реакція привертає значну увагу і часто використовується як реперна для порівняння активності наночастинок різних металів [10-12]. Схематично реакція відновлення може бути зображена рівнянням:



Для експериментального визначення швидкості реакції визначали зменшення інтенсивності забарвлення реакційної суміші при довжині хвилі 420 нм. Згідно із законом Бугера-Ламберта-Бера, інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації 4-нітрофенолу, тому для визначення константи швидкості реакції використовували саме цю величину.

Для досліджуваних систем будували графіки залежності оптичної густини в максимумі поглинання 4-нітрофенолу від часу проходження реакції, які дозволяють побачити кінетичні закономірності протікання реакції. Вигляд кривих, побудованих для всіх досліджуваних зразків, наведено на рис. 2. Для частини зразків на кривих спостерігається індукційний період різної тривалості.

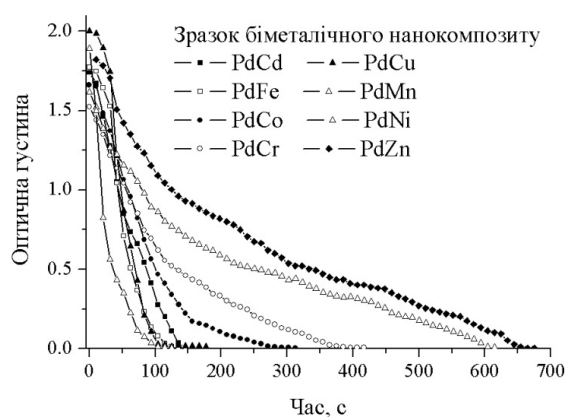


Рис. 2. Зміна оптичної густини реакційної суміші при 420 нм залежно від часу проходження реакції

Ділянка, що відповідає індукційному періоду, спостерігається не для всіх описаних у літературі наночастинок і в дослідженнях різних авторів наводяться різні причини її виникнення [13]. В одному з останніх досліджень автори [14] методом флуоресцентної мікроскопії одиничних молекул, спостерігаючи за кінетикою відновлення

резазуріну до резорурфіну на наночастинках золота, встановили, що поверхня наночастинок під час каталітичного процесу реструктурується. Тривалість цього процесу зіставна з тривалістю індукційного періоду в реакції відновлення 4-нітрофенолу. На основі цього можна припустити, що індукційний період пов'язаний з перебудовою поверхні наночастинок унаслідок взаємодії з едуктами. Варто також відзначити, що в дослідженнях каталітичної активності біметалевих наночастинок Pd-Au щодо даної реакції автори [15] показали наявність двох типів перебудови поверхні наночастинок: спонтанної та індукованої субстратом. Тож концепція перебудови поверхневих атомів, давно відома для масивних металів [16], була застосована для наночастинок. Закономірно, що швидкість перебудови поверхні наночастинок залежить від природи металу, що було показано для наночастинок Pd, Pt, Au, а також біметалевих Pd-Au наночастинок [15].

У випадку використання надлишку натрій боргідриду дана реакція може вважатися реакцією першого порядку. Порядок реакції визначали графічно шляхом побудови залежності оптичної густини реакційної суміші від часу. Для всіх досліджуваних зразків отримали пряму лінійну залежність (рис. 3), що підтверджує зазначений порядок даної реакції. Тому кінетичну константу швидкості реакції k розраховували за таким рівнянням:

$$k_{\text{еф}} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_{\text{НФ}}^t}{c_{\text{НФ}}^0}$$

де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості,

t – час, $c_{\text{НФ}}^t$ – початкова концентрація 4-нітрофенолу, $c_{\text{НФ}}^0$ – концентрація 4-нітрофенолу в момент часу t . Розраховані у такий спосіб константи швидкості називаються

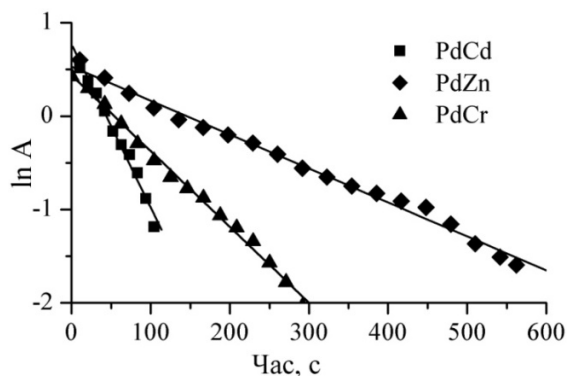


Рис. 3. Значення оптичної густини розчину 4-нітрофенолу в максимумі залежно від часу проходження реакції відновлення

ефективними і носять описовий характер стосовно даної реакції у визначеному інтервалі значень концентрацій. Для визначення константи швидкості використовують значення оптичної густини, що відповідають прямолінійній ділянці кривої на рис. 3.

Для приведення обчисленої нами константи швидкості до одиниці поверхні було оцінено площу поверхні наночастинок у біметалевому нанокompозиті. Враховуючи, що вміст вуглецю в нанокompозитах дорівнює близько 2% від маси та вважаючи, що густина металу 10 г/см^3 було обчислено загальний об'єм металеві фази та розраховано об'єм і площу однієї наночастинки, вважаючи їх сферичними. Кількість наночастинок визначали як відношення загального об'єму металеві фази до об'єму однієї наночастинки та знаходили загальну їх площу перемножуючи площу однієї наночастинки на їх кількість. Результати розрахунків, проведених за даною методикою для всіх зразків біметалевих нанокompозитів, наведено в таблиці.

Розраховані нами константи швидкості реакції відновлення добре зіставні з літературними даними, одержаними для біметалевих наночастинок, що містять паладій. Так, при

Таблиця
Розраховані константи швидкості відновлення 4-нітрофенолу в присутності біметалевих нанокompозитів

Зразок	PdCd	PdCr	PdMn	PdZn	PdCo	PdNi	PdCu	PdFe
$k_{\text{еф.}}, \text{с}^{-1}$	0,015	0,008	0,007	0,005	0,01	0,033	0,019	0,011
$k_{\text{пов.}}, \text{с}^{-1}\text{м}^{-2}$	9,70	2,90	5,01	5,04	9,68	17,86	19,51	9,12
Розмір частинок (± 1), нм	11	6	12	18	17	9	18	14

використанні як каталізатора колоїдного паладію з розміром наночастинок 1-9 нм ефективна константа швидкості складала $6,58 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ [17]. У випадку використання колоїду з біметалевими продовговуватими наночастинами сплаву PtPd довжиною 7,4 нм ця величина була $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ [18]. Зазначимо, що дані, одержані для різних систем, відрізняються між собою та від одержаних нами результатів. Такі відмінності в певній мірі можуть бути викликані різною активністю наночастинок різних форм і розмірів.

Зауважимо, що рядом досліджень кінетики протікання відновлення 4-нітрофенолу було показано, що швидкість даної реакції не може контролюватися дифузією реагентів. Натомість на основі систематичних досліджень авторами [19] встановлено, що реакція відбувається за механізмом Легмюра-Хіншельвуда, в рамках якої відновлення 4-нітрофенолу натрій боргідридом на металевих наночастинках може бути схематично зображена так (рис. 4):

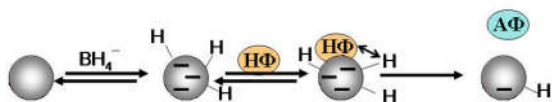


Рис. 4. Схема відновлення 4-нітрофенолу (НФ) натрій боргідридом з утворенням 4-амінофенолу (АФ) у присутності металевих наночастинок

Боргідрид-іони взаємодіють з поверхнею наночастинок і постачають до поверхні гідрогенвмісні сполуки. Одночасно на поверхні наночастинок відбувається адсорбція 4-нітрофенолу. Обидва процеси зворотні і відбуваються швидко. Стадія відновлення 4-нітрофенолу, яка найповільніша, а, отже, визначає швидкість усього процесу, відбувається між адсорбованими молекулами 4-нітрофенолу та поверхневими сполуками гідрогену з каталізатором. Продукт реакції десорбується, звільняючи поверхню для наступної адсорбції, і цикл каталізу повторюється знову.

Обчислена константа швидкості для біметалевих наноконкомпозитів з різними металами досить суттєво відрізняється. За даними розрахунків констант швидкості за збільшенням активності наноконкомпозити можна розташувати в такій послідовності: Pd-Cr < Pd-Mn < Pd-Zn < Pd-Fe < Pd-Co < Pd-Cd < Pd-Ni < Pd-Cu. Така послідовність практично

цілком відповідає розташуванню даних металів, за збільшенням окисно-відновного потенціалу (Mn^{2+}/Mn , Cr^{2+}/Cr , Zn^{2+}/Zn , Fe^{2+}/Fe , Cd^{2+}/Cd , Co^{2+}/Co , Ni^{2+}/Ni , Cu^{2+}/Cu), що може бути пов'язано в першу чергу з роллю металевих наночастинок як медіаторів переносу електронів від молекул гідразину до молекул 4-нітрофенолу.

Найбільшу активність проявляють наноконкомпозити Pd-Cu та Pd-Ni, значення констант швидкості для них близькі і значно більші за значення констант для інших конкомпозитів. Відомо, що на окисно-відновних каталізаторах перегрупування нейтральних адсорбованих частинок стає енергетично доступним лише завдяки залученню вакантних рівнів каталізатора в систему молекулярних орбіталей перехідного стану, який приводить до перерозподілу зв'язків в молекулі. Тому каталітичні властивості металів у великій мірі визначаються будовою d-зони, а, отже, змінюються при наявності домішок, у тому числі інших металів. Варто також відзначити, що важливим фактором ефективності каталізатору є спорідненість металу з однією або кількома вихідними речовинами. Зокрема, для каталізаторів гідрування важливою є спорідненість металу з гідрогеном, тобто здатність його сорбувати. Так кінетика відновлення 4-нітробензолу має нульовий порядок по нітробензолу і перший порядок по гідрогену [20], тому будь-яке зменшення поверхневої концентрації гідрогену приводить до зниження швидкості реакції. Такі метали як Ni і Cu – відомі каталізатори гідрування, оскільки вони легко утворюють з гідрогеном поверхневі сполуки хемосорбційного типу Ni-H, Cu-H. Оскільки дана реакція також проходить стадію дисоціації натрій боргідриду з утворенням атомарного гідрогену, це може бути одним з основних факторів, що визначають високу активність саме Pd-Cu та Pd-Ni наноконкомпозитів.

Висновки

У роботі проведено синтез біметалевих наноконкомпозитів, що містять наночастинок сплаву паладію з перехідним металом з ряду Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, середнього розміру 5-20 нм, ікосаедричної та декаедричної форми. Композити синтезовано в реакції термічного розкладу при 300-350 °C металоорганічного прекурсору, одержаного при осадженні цитрат-стабілізованого колоїду

паладій(II) гідроксиду додаванням розчинів солей відповідних металів. Біметалеві композиції протестовано в реакції відновлення 4-нітрофенолу натрійборгідридом у лужному середовищі та розраховано константу швидкості реакції для всіх зразків. Значення констант швидкості відновлення 4-нітрофенолу, одержані для досліджуваних наноконкомпозитів, відповідають відомим літературним даним для наночастинок чистого паладію. Для композитів з різними металами встановлено позитивну залежність величини константи швидкості від значення окисно-відновного потенціалу перехідного металу.

Список літератури

1. Toshima N. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications / N. Toshima, T. Yonezawa // *New J. Chem.* – 1998. – Vol. 22. – №. 11. – P. 1179–1201.
2. Bönemann H. Nanoscopic metal particles synthetic methods and potential applications / H. Bönemann, R. M. Richards // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2001. – Vol. 2001. – №. 10. – P. 2455–2480.
3. Le X. Fibrous nano-silica supported palladium nanoparticles: An efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol under mild conditions / Le, X., Dong, Z., Li, X., Zhang, W., M. Le, J. Ma // *Catalysis Communications.* – 2015. – Vol. 59. – P. 21–25.
4. Le X. Palladium nanoparticles immobilized on core-shell magnetic fibrous as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and Suzuki coupling reactions / X. Le, Z. Dong, Y. Liu, Z. Jin, T. Do Huy, M. Le, J. Ma // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2014. – Vol. 2. – P. 19696–19706.
5. Goia D. V. Formation mechanisms of uniform colloid particles / D.V. Goia, E. Matijevic // *New J. Chem.* – 1998. – Vol. 22. – P. 1203–1215.
6. Пат. 95192 Україна, МПК7 B22F 9/16, B01J 23/06, B01J 23/26, B01J 23/34, B01J 23/44, B01J 23/50, B01J 23/70, B82B 3/00. Наноструктуровані поліметалеві композиції на основі паладію з перехідними металами та спосіб одержання таких композитів / Галаган Р.Л., Шишкіна С.М., Король Я.Д. заявник та патентовласник Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького – № а201007343; заявл. 14.06.2010; опубл. 11.07.2011; бюл. № 13/2011
7. Шишкіна С.Н. Синтез наноструктуризованих поліметаллических композитов на основе палладия и квантово-химическое моделирование начальных стадий процесса / С.Н. Шишкіна, Р.Л. Галаган, Б.Ф. Минаев // *Журнал прикладной химии.* – 2012. – Т. 85. – Вып. 4. – С. 546–556.
8. Pradhan N. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds / N. Pradhan, A. Pal, T. Pal // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2002. – Vol. 196. – №. 2. – P. 247–257.
9. Ghosh S. K. Bimetallic Pt–Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution / S. K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal // *Applied Catalysis A: General.* – 2004. – Vol. 268. – №. 1. – P. 61–66.
10. Shang L. Graphene - Supported Ultrafine Metal Nanoparticles Encapsulated by Mesoporous Silica: Robust Catalysts for Oxidation and Reduction Reactions / L. Shang, T. Bian, B. Zhang, D. Zhang, L. Z. Wu, C. H. Tung, T. Zhang // *Angewandte Chemie.* – 2014. – Vol. 126. – №. 1. – P. 254–258.
11. Dong Z. Ni@ Pd core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol / Z. Dong, X. Le, C. Dong, W. Zhang, X. Li, J. Ma // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2015. – Vol. 162. – P. 372–380.
12. Gu X. Covalently functionalized carbon nanotube supported Pd nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol / X. Gu, W. Qi, X. Xu, Z. Sun, L. Zhang, W. Liu, D. Su // *Nanoscale.* – 2014. – Vol. 6. – №. 12. – P. 6609–6616.
13. Bond G.C. Compensation phenomena in heterogeneous catalysis: General principles and a possible explanation / G.C. Bond, M.A. Keane, H. Kral, J.A. Lercher // *Cat. Rev. – Sci. Eng.* – 2000. – Vol. 42. – P. 323–383.
14. Zhou X. Size-dependent catalytic activity and dynamics of gold nanoparticles at the single-molecule level / X. Zhou, W. Xu, G. Liu, D. Panda, P. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* –

2010. – Vol. 132. – №1 – P. 138–146.
15. Kaiser J. Catalytic activity of nanoalloys from gold and palladium / J. Kaiser, L. Leppert, H. Welz, F. Polzer, S. Wunder, N. Wanderka, M. Albrecht, T. Lunkenbein, J. Breu, S. K. Eummel, Y. Lu, M. Ballau // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14. – №. 18. – P. 6487–6495.
16. Ertl G. Spiers Memorial Lecture Dynamics of surface reactions / G. Ertl // *Faraday discussions*. – 2002. – Vol. 121. – P. 1–15.
17. Harish S. Synthesis of conducting polymer supported Pd nanoparticles in aqueous medium and catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction / S. Harish, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, V. Yegnaraman // *Catalysis letters*. – 2009. – Vol. 128. – №. 1–2. – P. 197–202.
18. Mahmoud M. A. Experimental evidence for the nanocage effect in catalysis with hollow nanoparticles / M. A. Mahmoud, F. Saira, M. A. El-Sayed // *Nano letters*. – 2010. – Vol. 10. – №. 9. – P. 3764–3769.
19. Guella G. Kinetic features of the platinum catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from ¹¹B NMR measurements / G. Guella, B. Patton, A. Miotello // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – №. 50. – P. 18744–18750.
20. Schmidt S. R. *Catalysis of Organic Reactions: Twenty-first Conference* / S. R. Schmidt // New York: CRC Press. – 2006. – 543 P.

Summary

Filonenko S.M., Khalavka Yu.B., Galagan R.L.

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF BIMETALLIC NANOCOMPOSITES OF PALLADIUM WITH TRANSITION METALS IN THE REACTION OF 4-NITROPHENOL REDUCTION

Comparison of the catalytic activity relatively to 4-nitrophenol reduction reaction was conducted for bimetallic nanocomposites of Palladium with transition metals from the line Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd. Bimetallic nanocomposites were synthesized in the reaction of thermal decomposition of metal-organic precursor obtained via precipitation of citrate-stabilized colloid of Palladium(II) hydroxide by cations of transition metals. For bimetallic nanocomposites the direct relation of catalytic activity and redox potential of the transition metal was established.

Keywords: bimetallic nanoparticles, palladium, transition metals, catalysis, 4-nitrophenol