

УДК 541.127/.127.4 + 546.74 + 546.98

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.068>

Лілія БАЗИЛЯК^{*1}, Павло ЛЮТИЙ^{2,3}, Ярослав ПІЛЮК¹, Ірина БАЛАШОВА¹,
Мар'яна ШЕПІДА³, Галина ЗОЗУЛЯ³, Орест КУНТИЙ³, Андрій КИЦЯ^{1,2}

СИНТЕЗ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУР Ni(Pd) ТА ЇХНЯ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ У ПРОЦЕСАХ ВІДНОВЛЕННЯ *n*-НІТРОФЕНОЛУ

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3^а, 79060 Львів, Україна
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com

²Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна

³Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Ст. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

За методом гальванічного заміщення синтезовано біметалеві наноструктури Ni(Pd). Структура і фазовий склад отриманих наносистем Ni(Pd) досліджені з використанням методів SEM, EDX та порошкової дифракції X-променів (X-променевої аналіз). Підтверджено, що елементний склад отриманих бінарних наноструктур збігається зі складом реакційної суміші, а отримані наноконпозиції практично не містять домішок оксидів/гідроксидів нікелю.

Досліджена каталітична активність синтезованих біметалевих наночастинок Ni(Pd) на прикладі реакції відновлення *n*-нітрофенолу розчином NaBH₄. Виявлено, що у всіх випадках процес відновлення *n*-нітрофенолу NaBH₄ в присутності наночастинок Ni(Pd) як каталізатора описується кінетичним рівнянням першого порядку за *n*-нітрофенолом. Доведено, що декорування наночастинок нікелю (Ni) паладієм (Pd) значно підвищує їхню каталітичну активність. Швидкість відновлення *n*-нітрофенолу в присутності Ni(Pd) майже вдвічі вища порівняно з відомими з літератури ефективними каталітичними системами, тобто такі наносистеми можна вважати перспективним матеріалом для розроблення нових типів магнітосепарбельних каталізаторів процесів отримання аміноароматичних сполук.

Ключові слова: біметалеві наночастинок, нікель, паладій, каталіз.

Вступ

Перспективним напрямом використання наноструктур на основі нікелю (Ni) є каталіз, однак використання монометалевих нікелевих каталізаторів досить обмежене. Зокрема, наночастинок нікелю виявляють свою каталітичну активність здебільшого в реакціях за участі водню, наприклад, гідрогенізації карбонільних

сполук [1], термічного розкладу аміаку [2], в процесах генерування водню (хімічних та електрохімічних) для водневої енергетики [3], в реакціях відновлення органічних речовин до практично важливих продуктів (реакція відновлення *n*-нітрофенолу [4]) тощо. Оскільки біметалеві наноструктури є перспективними матеріалами для вирішення широкого спектра прикладних задач у хімічній промисловості, зокрема в каталізі, сьогодні активно вивчається каталітична активність біметалевих систем саме на основі нікелю. Зокрема, для процесів електролітичного генерування водню пропонуються електроди на основі наноструктур нікелю (Ni₂P) [5–7], біметалевих наноструктур Ni(Co) [8], Ni(Pd) [9] тощо. Біметалеві наночастинки Ni(Co) є ефективними каталізаторами сухого риформінгу метану [10–11], електрохімічного окиснення карбаміду [12], а кластери Ni(Pt) доводять свою ефективність у процесі вологого риформінгу CH₄ [13] і окисненні CO до CO₂ [14]. Для процесів відновлення органічних речовин (зокрема, гідрування нітроароматичних речовин борогідридом натрію) широко використовуються каталізатори на основі наночастинок Pt(Ni)[15], Pd(Cu) [16] та ін. Водночас, зважаючи на високу вартість нанокаталізаторів на основі благородних металів, спостерігається зростання кількості публікацій, які присвячені вивченню каталітичної активності біметалевих наночастинок, декорованих нанокластерами благородних металів. Наприклад, в [17] описано високу активність наноструктур на основі Fe₂O₃ декорованих нанокластерами срібла (~4 нм) як каталізаторів селективного гідрування нітроаренів; нановолокна кобальту (Co), декоровані нанокластерами золота (Au) або паладію (Pd), є ефективними каталізаторами отримання водню за реакцією гідролізу борогідриду натрію [18] тощо. Використання металевих наночастинок на основі *d*-елементів як каталізаторів хімічних процесів, зокрема в реакціях відновлення органічних речовин до практично важливих продуктів, має низку переваг, бо каталіз такими наночастинками є гетерогенним, що дає змогу повторно використовувати каталізатор; водночас велика площа поверхні каталізатора та висока активність атомів металу на поверхні наночастинок допомагає досягнути значного пришвидшення процесу за низького вмісту металу в системі. З огляду на все ширше застосування нанокаталізу у хімічних перетвореннях окрему увагу доцільно звернути на перспективність використання нанокаталізаторів для важливої реакції відновлення (гідрування) нітроароматичних речовин водним розчином борогідриду натрію для отримання промислово-важливих аміноароматичних речовин, які широко використовують у виробництві полімерів і барвників. З іншого боку, при використанні нанокаталізаторів залишається проблемою вдосконалення методів їхнього розділення та регенерації. Застосування магнітних наночастинок забезпечує можливість поєднання відомих процедур гетерогенного каталізу з методами магнітної сепарації [19]. Магнітна сепарація каталізатора економічно вигідна, оскільки дає змогу витратити менше зусиль, необхідних для фільтрації та центрифугування суміші після реакції. Отже, актуальною проблемою є розробка методів ефективної іммобілізації металевих нанокаталізаторів на поверхні магнітних носіїв.

Мета праці – синтезувати біметалеві наноструктури Ni(Pd) з магнітними властивостями та дослідити їхню каталітичну активність у процесах відновлення на прикладі *n*-нітрофенолу.

Вихідні речовини та методики проведення досліджень

Для синтезу металевих наночастинок використовували: ацетат нікелю $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», замовлений за каталогом фірми «Сфера Сім» (Україна) з вмістом основної речовини $\geq 99,8$ %; хлорид паладію PdCl_2 марки «х.ч.», замовлений за каталогом фірми «Система Оптимум» (Україна) з вмістом основної речовини $\geq 99,9$ %.

Для відновлення йонів металів у процесі синтезу наночастинок використовували відновник, яким був гідразин гідрат $\text{N}_2\text{H}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», замовлений за каталогом фірми «Сфера Сім» (Україна) масовою часткою основної речовини 99 %. Регулятором рН середовища під час синтезу наночастинок d-елементів слугував натрій гідроксид (стандарт-титр, «Харківреахім»). Значення рН розчину контролювали з використанням іономіра Adwa AD1000 (Угорщина). Як розчинник під час синтезу наночастинок металів використовували етиленгліколь («Сфера Сім», Україна, ≥ 99 %), який переганяли за атмосферного тиску. Для проведення досліджень використовували фракцію з температурою перегонки 197 °С, $n_{\text{D}20} = 1,431(1)$.

Для дослідження каталітичної активності синтезованих біметалевих наночастинок використовували як модельний субстрат *n*-нітрофенол, який очищали перекристалізацією у воді. Відновником *n*-нітрофенолу слугував борогідрид натрію NaBH_4 , замовлений за каталогом фірми «Сфера Сім» (Україна) з вмістом основної речовини $\geq 99,9$ % і який використовували без додаткової очистки.

Моно- та біметалеві наночастинки $\text{Ni}(\text{Pd})$ відділяли від реакційної суміші з використанням неодимового магніту і промивали надлишком дистильованої води. Отримані осадки висушували в ексікаторі за пониженого тиску за кімнатної температури.

Форму та розмір наночастинок металів оцінювали з використанням сканівного електронного мікроскопа (SEM) EVO-40XVP (Carl Zeiss) із системою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350 (з опцією кількісного аналізу елементів у діапазоні від бору до плутонію). Розмір наночастинок оцінювали з використанням програми AxioVision V 4.8.2.0.

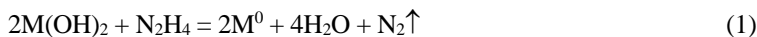
Структуру і фазовий склад отриманих наночастинок металів досліджували з використанням методу порошкової дифракції X-променів (X-променевиий аналіз) з використанням X-променевого порошкового дифрактометра Aeris-Malvern Panalytical (Cu-K α випромінювання, напруга 40 кВ, струм 15 мА, початковий кут 25° (2θ), кінцевий кут 100° , крок 0,0217). Отримані дані аналізували повнопрофільним уточненням за методом Рітвельда з використанням програмного пакета WinCSD [20].

Дослідження кінетики відновлення *n*-нітрофенолу борогідридом натрію за присутності біметалевих нанокаталізаторів проводили за 25 °С в термостатованому реакторі, обладнаному магнітною мішалкою. Концентрації *n*-нітрофенолу і борогідриду натрію становили 5 ммоль/л, концентрація нанокаталізатора у всіх випадках становила 2 мг/мл. Швидкість перебігу реакції контролювали за зміною спектрів поглинання робочого розчину. Для цього через визначені проміжки часу відбирали проби об'ємом по 0,1 мл, додавали їх до 5 мл дистильованої води і записували спектр поглинання розчину в діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм з використанням однопроменевого спектрофотометра Uv/mini-1240 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan).

Результати досліджень та обговорення

Одним з цікавих і перспективних способів отримання біметалевих нанокompatитів є процес гальванічного заміщення «пасивного» металу на поверхні більш активного металу з використанням як «жертвних» матеріалів наночастинок металів. Таким способом вдається отримати наноструктури, в яких властивості «жертвального» металу доповнюються властивостями осажденного матеріалу. Тому для отримання бінарних наноструктур на основі наночастинок нікелю, декорованих благородними металами, апробований метод цементації йонів паладію (Pd) наночастинками нікелю (Ni).

Наночастинки нікелю синтезували в розчинах вода/етиленгліколь відновленням гідроксиду нікелю надлишком гідразину. Загалом відновлення йонів металів гідразиним у лужному середовищі відбувається за реакцією (1) [21–22], яка супроводжується каталітичним розкладом гідразину (1а, 1б) [23]:



Ni(Pd) отримували методом гальванічного заміщення у водних розчинах за 20 °С в термостатованому реакторі, обладнаному магнітною мішалкою без використання поверхнево-активних речовин при рН = 3. Маса нанопорошку жертвального металу (Ni) становила 0,2 г, об'єм розчину PdCl₂ – 100 мл.

Отримані біметалеві наноструктури Ni(Pd) досліджені з використанням методів SEM та EDX (рис. 1).

Підтверджено, що елементний склад отриманих Ni(Pd) збігається зі складом реакційної суміші, а отриманий нанокompatит практично не містить домішок оксидів/гідроксидів нікелю (табл. 1). Додатково варто зазначити, що паладій кристалізується у вигляді окремих пластинчастих агломератів (рис.1,б).

Таблиця 1

Елементний склад наночастинок Ni(Pd), які отримали за різних вихідних концентрацій PdCl₂

Table 1

Elemental composition of Ni(Pd) nanoparticles obtained at different initial concentrations of PdCl₂

[PdCl ₂], ммоль/л	Вміст елементів, % мас.		Вміст елементів, % ат.	
	Ni	Pd	Ni	Pd
1	96	4	97.8	2.2
5	78	22	86	14

З використанням методу порошкової дифракції X-променів з'ясовано, що паладій кристалізується у вигляді кубічної фази, просторова група Fm3m. На дифрактограмі нанокompatита Ni(Pd) (рис. 2) немає неідентифікованих піків, які могли б свідчити про наявність сторонніх домішок. Водночас помічено наявність анізотропії піків для фази Pd. Така анізотропія, а саме аномально низькі значення інтенсивностей піків рефлексів (200) і (311) порівняно з (111) і (220) (вони позна-

чені стрілками на рис. 2), може бути непрямим підтвердженням формування пластинчастих 2D-наноструктур паладію в отриманому наноккомпозиті.

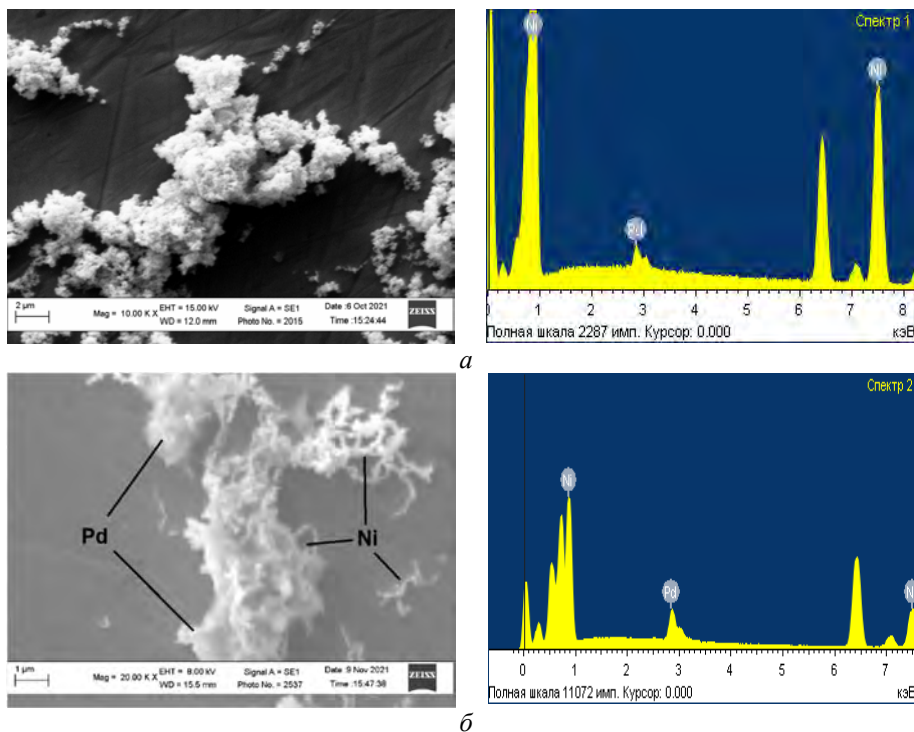
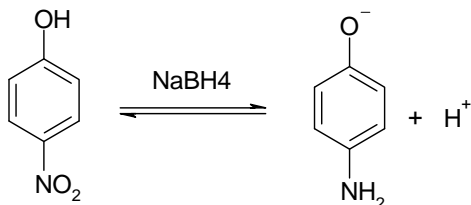


Рис. 1. SEM-зображення та ED-спектр наночастинок Ni(Pd) отриманих за вихідної концентрації PdCl₂ = 1 ммоль/л (а) та наночастинок Ni(Pd) отриманих за вихідної концентрації PdCl₂ = 5 ммоль/л (б).

Fig. 1. SEM-image and ED-spectrum of Ni(Pd) nanoparticles obtained at the initial concentration of PdCl₂ = 1 mmol/l (a) and Ni(Pd) nanoparticles obtained at the initial concentration of PdCl₂ = 5 mmol/l (b).

Досліджена каталітична активність отриманих біметалевих наноструктур Ni(Pd) на прикладі реакції відновлення *n*-нітрофенолу борогідридом натрію до *n*-амінофенолу, яку можна записати як послідовність перетворень:

1) утворення *n*-нітрофенолят-аніона в присутності у системі борогідриду натрію, який має лужну реакцію



(2)

2) взаємодія *n*-нітрофенолят-аніона з борогідридом натрію з утворенням *n*-амінофенолу

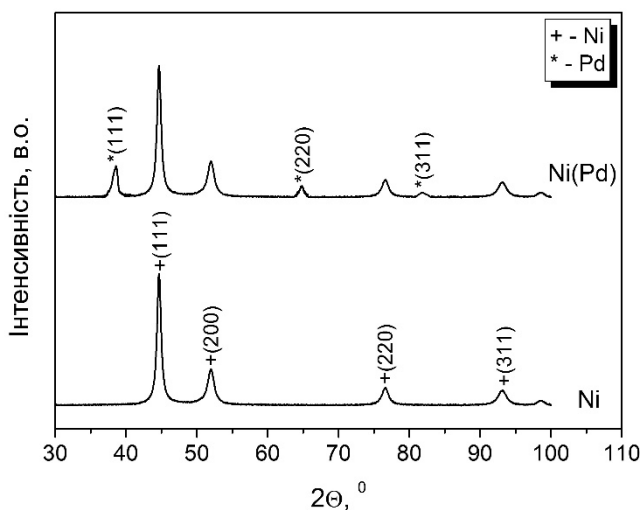
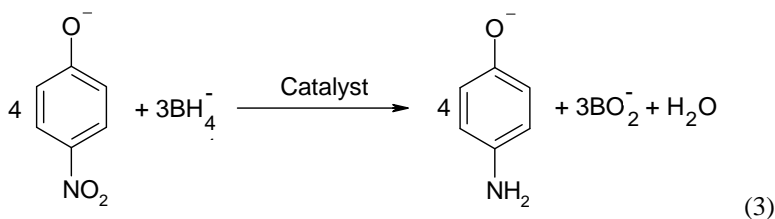


Рис. 2. Дифрактограми наночастинок нікелю (Ni) біметалевої наносистеми Ni(Pd).

Fig. 2. Diffraction patterns of nickel (Ni) nanoparticles and of the Ni(Pd) bimetallic nanosystem.

Треба зазначити, що утворення *n*-нітрофенолят-аніона супроводжується зміною забарвлення розчину – максимум поглинання зростає і зміщується в довгохвильову область (від 300 нм до 400 нм, див. рис. 3). Оскільки *n*-амінофенол не має максимуму поглинання при 400 нм, то для вивчення кінетики реакції відновлення *n*-нітрофенолу борогідридом натрію до *n*-амінофенолу використаний метод спектроскопії в УФ-видимому діапазоні.

Досліджено кінетику відновлення *n*-нітрофенолу борогідридом натрію в присутності наночастинок Ni та Ni(Pd) за 25 °С (рис. 4 і рис. 5, відповідно). Вихідні концентрації *n*-нітрофенолу і NaBH₄ становили 5 ммоль/л, концентрація катализатора у всіх випадках була 2 мг/мг.

За анаморфозами кінетичних кривих процесу відновлення *n*-нітрофенолу борогідридом натрію в присутності наночастинок Ni та Ni(Pd) розраховано значення констант швидкостей реакції, які наведені у табл. 2. Виявлено, що у всіх випадках

такий процес описується кінетичним рівнянням першого порядку за *p*-нітрофенолом.

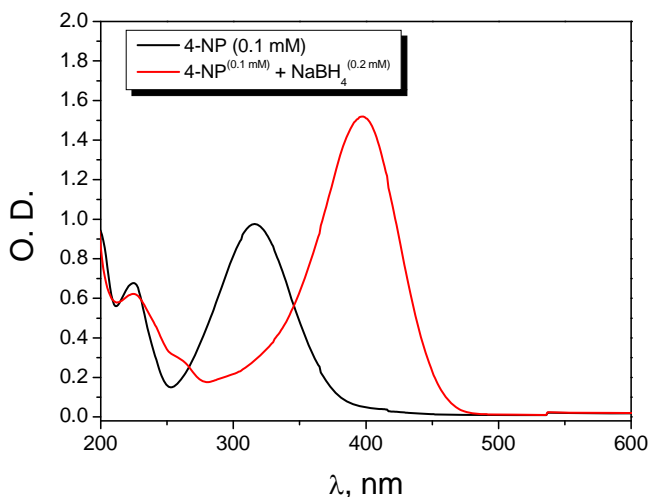


Рис. 3. Спектри поглинання *p*-нітрофенолу і *p*-нітрофенолят аніона.

Fig. 3. Absorption spectra of *p*-nitrophenol and *p*-nitrophenolate anion.

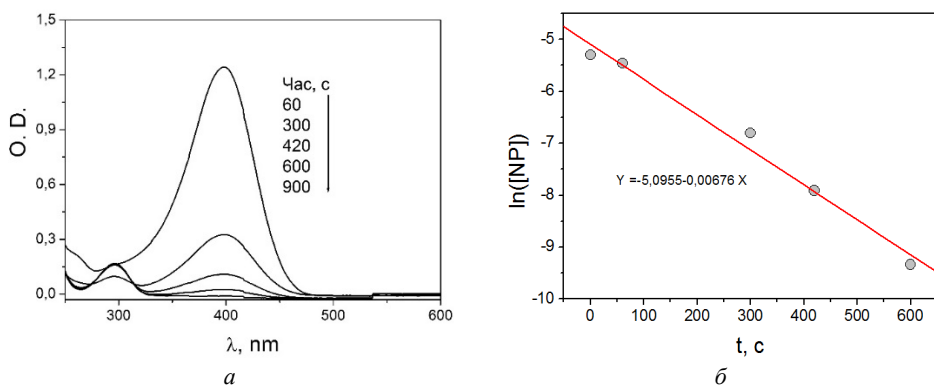


Рис. 4. Зміна спектра поглинання розчину *p*-нітрофенолу з часом (а) та анаморфоза кінетичної кривої в координатах реакції першого порядку (б). Каталізатор – наночастинки Ni.

Fig. 4. The change in the absorption spectrum of the *p*-nitrophenol solution over time (a) and the anamorphosis of the kinetic curve in the coordinates of the first-order reaction (b).

The catalyst is Ni nanoparticles.

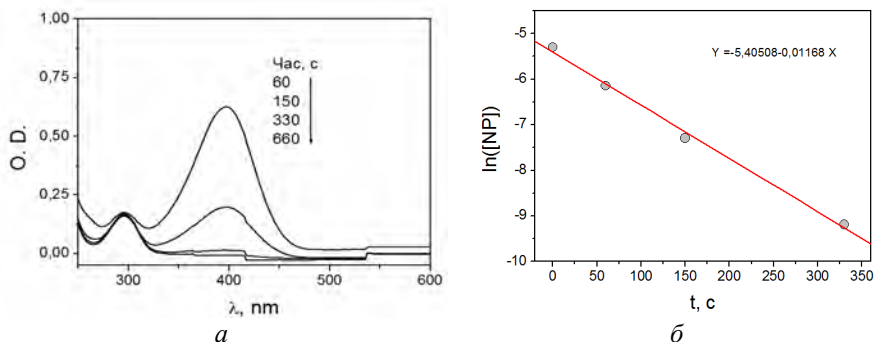


Рис. 5. Зміна спектра поглинання розчину *p*-нітрофенолу з часом (а) та анаморфоза кінетичної кривої в координатах реакції першого порядку (б).

Каталізатор – наночастинки Ni(Pd).

Fig. 5. The change in the absorption spectrum of the *p*-nitrophenol solution over time (a) and the anamorphosis of the kinetic curve in the coordinates of the first-order reaction (b).

The catalyst is Ni(Pd) nanoparticles.

Таблиця 2

Константи швидкостей каталітичного відновлення *p*-нітрофенолу борогідридом натрію в присутності наночастинок Ni та Ni(Pd)

Table 2

Rate constants of catalytic reduction of *p*-nitrophenol by sodium borohydride in the presence of nanoparticles Ni Ni(Pd)

Каталізатор	Концентрація каталізатора, мг/мл	k , с^{-1}	Примітка
Наночастинки Ni	2	0.007 ± 0.001	—
Наночастинки Ni(Pd)	2	0.012 ± 0.002	—
Наноккомпозит Ag/ZnO (для порівняння)	2	0.006	[24]

Як видно з даних, наведених в табл. 2, каталітична активність досліджуваних наночастинок нікелю (Ni), декорованого паладієм (Pd), майже вдвічі більша, ніж наночастинок Ni, де швидкість відновлення *p*-нітрофенолу в присутності Ni(Pd) майже вдвічі вища порівняно з відомими з літератури [23] ефективними каталітичними системами, тобто такі наносистеми можна вважати перспективним матеріалом для розроблення нових типів магнітосепарабельних каталізаторів процесів отримання аміноароматичних сполук.

Висновки

Використання металевих наночастинок на основі *d*-елементів як каталізаторів хімічних процесів, зокрема в реакціях відновлення органічних речовин до практично важливих продуктів, дає змогу досягнути значного пришвидшення процесу за низького вмісту металу в системі. Гальванічним заміщенням «пасивного» металу на поверхні більш активного металу з використанням як «жертвних» матеріалів наночастинок металів вдається отримати наноструктури, в яких власти-

вості «жертвовного» металу доповнюються властивостями осажденного матеріалу. Результати дослідження каталітичної активності отриманих поліметалевих наноструктур Ni(Pd) на прикладі реакції відновлення *n*-нітрофенолу борогідридом натрію до *n*-амінофенолу виявили, що такі системи є перспективним матеріалом для розроблення нових типів магнітосепарабельних каталізаторів процесів отримання аміноароматичних сполук.

Подяка

Робота виконана за часткової фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (НФДУ) (грант № 2020.02/0309).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Alonso F.* Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterisation and nature of the catalyst. *Appl. Catal., A.* 2010. Vol. 378. P. 42–51. (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.044>).
2. *Inokawa H.* Catalysis of nickel nanoparticles with high thermal stability for ammonia decomposition. *Appl. Catal., A.* 2015. Vol. 491. P. 184–188. (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.004>).
3. *Kytsya A., Berezovets V., Verbovyskyi Y., Bazyljak L., Kordan V., Zavaliy I., Yartys V.* Bimetallic Ni–Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄. *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 908. Art. 164484 (9 p. p.). (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>).
4. *Jiang Z.* Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to *p*-nitrophenol reduction. *CrystEngComm.* 2013. Vol. 15. P. 560–569. (<https://doi.org/10.1039/C2CE26398J>).
5. *Tang C., Zhang R., Lu W., Wang Z., Liu D., Hao S., Du G., Asiri A.M., Sun X.* Energy-saving electrolytic hydrogen generation: Ni₂P nanoarray as a high performance non-noble metal electrocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56(3). P. 842–846. (<https://doi.org/10.1002/anie.201608899>).
6. *Márquez-Montes R.A., Kawashima K., Vo K.M., Chávez-Flores D., Collins-Martínez V.H., Mullins C.B. & Ramos-Sánchez V.H.* Simultaneous sulfite electrolysis and hydrogen production using Ni foam-based three-dimensional electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 2020. Vol. 54(19). P. 12511–12520. (<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04190>).
7. *Liu D., Liu T., Zhang L., Qu F., Du G., Asiri A. M., Sun X.* High-performance urea electrolysis towards less energy-intensive electrochemical hydrogen production using a bifunctional catalyst electrode. *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5(7). P. 3208–3213. (<https://doi.org/10.1039/C6TA11127K>).
8. *Wang G., Wen Z.* Self-supported bimetallic Ni–Co compound electrodes for urea- and neutralization energy assisted electrolytic hydrogen production. *Nanoscale.* 2018. Vol. 10(45). P. 21087–21095. (<https://doi.org/10.1039/C8NR06740F>).
9. *Muthuchamy N., Jang S., Park J.C., Park S., Park K.H.* Bimetallic NiPd nanoparticle incorporated ordered mesoporous carbon as highly efficient electrocatalysts for hydrogen production via overall urea electrolysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. Vol. 7(18). P. 15526–15536. (<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03275>).
10. *Takanabe K.* Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.* 2005. Vol. 232. P. 268–275. (<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.011>).

11. Zhang J. Effects of metal content on activity and stability of Ni–Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄. *Appl. Catal., A*. 2008. Vol. 339. P. 121–129. (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.027>).
12. Yan W. Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 61. P. 25–30. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.044>).
13. Li B. Temperature profile of catalyst bed during oxidative steam reforming of methane over Pt–Ni bimetallic catalysts. *Appl. Catal., A*. 2006. Vol. 304. P. 62–71. (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.025>).
14. Mu R. Synergetic effect of surface and subsurface Ni species at Pt–Ni bimetallic catalysts for CO oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*. 2011. Vol. 133. P. 1978–1986. (<https://doi.org/10.1021/ja109483a>).
15. Ghosh S.K., Mandal M., Kundu S., Nath S., Pal T. Bimetallic Pt–Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution. *Appl. Catal., A*. 2004. Vol. 268(1–2). P. 61–66. (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.017>).
16. Uozumi Y., Kobayashi N. Reduction of Nitroarenes with NaBH₄ Using Graphene-Supported PdCu Nanoparticles. *Synfacts*. 2014. Vol. 10(12). P. 1335–1335. (<https://doi.org/10.1055/s-0034-1379576>).
17. Patra A.K., Vo N.T., Kim D. Highly robust magnetically recoverable Ag/Fe₂O₃ nano-catalyst for chemoselective hydrogenation of nitroarenes in water. *Appl. Catal., A*. 2017. Vol. 538. P. 148–156. (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.007>).
18. Zabielaite A., Balčiūnaitė A., Stalnionienė I., Lichušina S., Šimkūnaitė D., Vaičiūnienė J., Norkus E. Fiber-shaped Co modified with Au and Pt crystallites for enhanced hydrogen generation from sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43(52). P. 23310–23318. (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.179>).
19. Shylesh S., Schunemann V., Thiel W. Magnetically separable nanocatalysts: bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. Vol. 49(20). P. 3428–3459. (<https://doi.org/10.1002/anie.200905684>).
20. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. App. Cryst.* 2014. Vol. 47(2). P. 803–805. (<https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>).
21. Hodges R.J., Pickering W.F. The oxidation of hydrazine by silver (I) oxide. *Aust. J. Chem.* 1966. Vol. 19(6). P. 981–991. (<https://doi.org/10.1071/CH9660981>).
22. Chen J.P., Lim L.L. Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of pre-cious metals. *Chemosphere*. 2002. Vol. 49(4). P. 363–370. ([https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00305-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00305-3)).
23. Li Z., Han C., Shen J. Reduction of Ni²⁺ by hydrazine in solution for the preparation of nickel nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41(11). P. 3473–3480. (<https://doi.org/10.1007/s10853-005-5874-z>).
24. Hunge Y.M., Yadav A.A., Kang S.W., Kim H. Facile synthesis of multitasking composite of Silver nanoparticle with Zinc oxide for 4-nitrophenol reduction, photocatalytic hydrogen production, and 4-chlorophenol degradation. *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 928. P. 167133. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167133>).

SUMMARY

Liliya BAZYLYAK¹, Pavlo LYUTYI^{2,3}, Yaroslav PILYUK¹, Iryna BALASHOVA¹, Maryana SHEPIDA³, Galyna ZOZULYA³, Orest KUNTYP³, Andriy KYTSYA^{1,2}

SYNTHESIS OF POLYMETAL NANOSTRUCTURES Ni(Pd) AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE REDUCTION PROCESSES OF *p*-NITROPHENOL

¹*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko
of the National academy of Ukraine,
Naukova Str. 3a, 79060, Lviv, Ukraine
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com*

²*Physico-Mechanical Institute named after G. V. Karpenko
National Academy of Sciences of Ukraine
5 Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine*

³*Lviv Polytechnic National University,
Bandery Str. 12, 79013, Lviv, Ukraine*

The use of metal nanoparticles based on d-elements as catalysts of chemical processes, in particular in the reactions of reduction of organic substances to practically important products, allows to achieve a significant acceleration of the process with a low metal content in the system. By galvanic replacement of a "passive" metal on the surface of a more active metal using metal nanoparticles as "sacrificial" materials, it is possible to obtain the nano-structures in which the properties of the "sacrificial" metal are complemented by the properties of the deposited material. Ni(Pd) nanosized polymetallic composite materials were synthesized by the method of galvanic replacement. The structure and phase composition of the obtained Ni(Pd) nanostructures were investigated using SEM, EDX, and X-ray powder diffraction (X-ray phase X-ray analysis). It was established that the elemental composition of the obtained binary nanostructures coincides with the composition of the reaction mixture, and the obtained nanocomposites practically do not contain impurities of nickel oxides / hydroxides.

The catalytic activity of the synthesized bimetallic Ni(Pd) nanoparticles was studied using the example of the reduction reaction of *p*-nitrophenol with NaBH₄ solution. It was found that in the all cases the process of reduction of *p*-nitrophenol NaBH₄ in the presence of Ni(Pd) nanoparticles as a catalyst is described by the first-order kinetic equation for *p*-nitrophenol. It was established that the catalytic activity of the investigated nanoparticles based on nickel (Ni) decorated with palladium (Pd) is almost twice as high as that based on pure Ni nanoparticles, and its decoration with palladium (Pd) nanoparticles significantly increases their catalytic activity. It was shown that the decoration of nanoparticles based on nickel (Ni) with palladium (Pd) significantly increases their catalytic activity. Moreover, the reduction rate of *p*-nitrophenol in the presence of Ni(Pd) is almost two times higher, compared to effective catalytic systems known from the literature. The results of the study of the catalytic activity of the obtained Ni(Pd) polymetallic nanostructures using the example of the reduction reaction of *p*-nitrophenol with sodium borohydride to *p*-aminophenol showed that such systems are a promising material for the development of new types of magnetically separable catalysts for the production of aminoaromatic compounds.

Keywords: bimetallic nanoparticles, nickel, palladium, catalysis.

Стаття надійшла 25.05.2023.
Після доопрацювання 20.07.2023.
Прийнята до друку 29.09.2023.