

УДК 541.6+544.1

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ Pd–Cu И Pd–Au БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ) И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ¹

© 2023 г. Р. Р. Фазлеева^а, *, Г. Р. Насретдинова^а, В. Г. Евтюгин^б,
А. Т. Губайдуллин^а, В. В. Янилкин^а, **

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
Казанский научный центр РАН, ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр
“Аналитическая микроскопия”, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420018 Россия

*e-mail: rezeda.fazleeva@iopcr.ru

**e-mail: yanilkin@iopcr.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Исследовано получение Pd–Cu и Pd–Au биметаллических наночастиц (НЧ) в разделенной ячейке метилвиологен (MV^{2+})-медиаторным электрохимическим восстановлением эквимольных количеств Cu(II), Pd(II) и Au(I) в присутствии поли(N-винилпирролидона) (ПВП) и наноцеллюлозы (НЦ) при контролируемом потенциале генерирования катион-радикала $MV^{•+}$ в водной среде при комнатной температуре. Электросинтезы осуществляли последовательным или совместным восстановлением ионов металлов при пропускании теоретического количества электричества. При введении ионов Pd(II) к НЧ–Cu, а также и при введении ионов Au(I) к НЧ–Pd, в системах наблюдается процесс гальванического замещения, а именно окисление Cu^0 ионами Pd(II) и Pd^0 ионами Au(I). Результатом полного восстановления являются диспергированные в объеме раствора наноконпозиты преимущественно сферических НЧ–М, стабилизированных ПВП на поверхности НЦ. При последовательном получении НЧ–Cu и НЧ–Pd наноконпозит представляет собой нанорозы оксида Cu_2O , покрытые мелкими НЧ–Pd. Наноконпозиты НЧ Pd с Cu_2O или Au преимущественно представляют собой сферические частицы с размером от 4 до 50 нм в зависимости от способа получения. Данные порошковой рентгеновской дифракции (ПРД) наноконпозитов подтверждают образование смеси НЧ–Pd с крупными кристаллитами Au, а также окисление НЧ–Cu до куприта Cu_2O . Размеры кристаллитов металлов и оксида меди варьируются в диапазоне от 0.8 до 24 нм. В тестовой реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия ($NaBH_4$) в водной среде все наноконпозиты проявили возрастающую во времени каталитическую активность. При введении Cu к Pd каталитическая активность сохраняется, в то время как введение Au к Pd снижает ее на порядок.

Ключевые слова: электросинтез, наночастицы металлов, биметалл, наноконпозит, медиатор, метилвиологен, поливинилпирролидон, наноцеллюлоза, катализ

DOI: 10.31857/S0424857023110063, EDN: NWLTDТ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы металлов (НЧ–М) являются одними из наиболее перспективных катализаторов для практического промышленного применения [1–7]. За счет высокоразвитой поверхности и размерного эффекта НЧ–М по своим каталитическим свойствам приближаются к свойствам гомогенных катализаторов. При этом подобные нанокатализаторы обладают также рядом

преимуществ перед гомогенными катализаторами: они менее токсичны, более безопасны при хранении и использовании, стабильны в широком интервале температур и давлений, а также регенерируемы [8]. Использование таких катализаторов позволяет задействовать весь объем раствора в качестве зоны каталитической реакции, что дает возможность избежать диффузионных ограничений в скорости реакции, присущих гетерогенным катализаторам. С этой целью в настоящий момент уделяется особый интерес к развитию методов и технологий получения высокоэффективных псевдогомогенных металлических нанокатализаторов.

¹ По материалам XX Всероссийского Сопещения “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

Наряду с монометаллическими НЧ, не меньший интерес с точки зрения катализа вызывают би- и полиметаллические НЧ, которые широко применяются в различных реакциях гидрирования [9–11], сочетания (реакции Сузуки–Мияура, Хека) [12–16], генерирования водорода [17, 18], кислородного окисления СО [19], селективного окисления или восстановления органических веществ [16, 20–22], а также в процессах преобразования энергии [23]. Каталитические свойства би- и полиметаллических нанокатализаторов зависят как от их морфологии, так и от их состава, поэтому введение к металлу второго может позволить модифицировать каталитические свойства получаемых катализаторов: придать нанокатализатору бифункциональность или получить синергетический эффект двух каталитически активных металлов.

Существенным положительным моментом применения псевдогомогенных моно- или би(поли)металлических нанокатализаторов также является возможность иммобилизации каталитически активных НЧ-М на поверхности более крупных частиц носителя [24–38]. Введение подобных наноконкомпозитов облегчает выделение нанокатализатора из зоны проведения каталитической реакции путем фильтрации, центрифугирования или притяжения к магниту в случае магнитно-активных носителей, что в свою очередь является еще одним преимуществом псевдогомогенных катализаторов перед другими.

Особый интерес в качестве носителя представляет наноцеллюлоза (НЦ). НЦ является коллоидно стабильным, биоразлагаемым, нетоксичным, а также легким в получении наноматериалом, добываемым из самого распространенного природного полимера на Земле – целлюлозы [39–54]. Поэтому в настоящее время наноконкомпозиты НЧ-М и наноцеллюлозы очень привлекательны как с точки зрения их применения в катализе в “зеленой” химии [39–49], так и в медицине [50, 51] и сенсорных устройствах [52–54].

В данной работе мы сообщаем об эффективном метилвиologen-медиаторном электросинтезе Pd–Cu и Pd–Au биметаллических НЧ, стабилизированных полимером поли(N-винилпирролидоном) (ПВП) на поверхности НЦ ($d = 57 \pm 36$ нм), проявляющих каталитическую активность в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), микроэлектролиза, препаративного электролиза, динамического светорассеяния (ДСР), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), УФ-видимой (UV-VIS) спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции (ПРД).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата ES8 (без IR-компенсации) (Elins, Россия) в атмосфере аргона (99.9999%). Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод ($d = 2$ мм), впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод – Pt-проволока. Потенциалы измерены относительно водного насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.), связанного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал – 0.41 В относительно E'_0 (Fc^+/Fc). Температура 295 К, $\nu = 100$ мВ/с. В качестве начального потенциала выбирали стационарный потенциал.

Препаративные электролизы проводили в трех-электродной диафрагменной (диафрагма – пористое стекло) стеклянной ячейке в потенциостатическом режиме в атмосфере инертного газа (аргон, 99.9999%) при комнатной температуре ($T = 295$ К) с помощью потенциостата P-30S (Elins, Россия). В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Катод – СУ-пластина ($S = 6.0$ см²), электрод сравнения – нас. к. э., соединенный с исследуемым раствором через мостик с фоновым электролитом, анод – Pt-проволока ($d = 0.4$ см). В анодное пространство разделенной ячейки помещали водные растворы ($V = 5$ мл) фонового электролита. Фоновый электролит – 0.1 М NaCl. Ионы Pd(II), Cu(II) и Au(I) вводили в виде хлоридов соответствующих металлов.

Получение НЧ Pd, Cu или Au. Для электролизов готовили растворы объемом 20 мл. Состав растворов: 12.5 мг MV^{2+} (2 мМ), 166.5 мг ПВП (75 мМ), 75.6 мг НЦ (0.7 мМ), 117 мг NaCl (0.1 М) и соль соответствующего металла 5.3 мг PdCl_2 (1.5 мМ), 5.1 мг $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5 мМ) или 7.0 мг AuCl (1.5 мМ). Количество пропущенного электричества: $Q = 2$ F (5.79 Кл) в расчете на восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) и $Q = 1$ F (2.89 Кл) в расчете на восстановление ионов Au(I).

Получение НЧ Pd + Cu, Pd + Au, Cu + Pd или Au + Pd. К полученным после электролизом растворам Pd@ПВП/НЦ, Cu@ПВП/НЦ или Au@ПВП/НЦ (10 мл) вводили в зависимости от целевого биметалла 3.5 мг AuCl (1.5 мМ), 2.6 мг $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5 мМ) или 2.7 мг PdCl_2 (1.5 мМ) и проводили последующее восстановление Au(I), Cu(II) или Pd(II). Количество пропущенного электричества: $Q = 4$ F (5.79 Кл) в расчете на восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) и $Q = 3$ F (4.34 Кл) в расчете на восстановление ионов Pd(II) и Au(I).

Получение НЧ Pd–Cu или Pd–Au при совместном восстановлении солей металлов. Для электролизом готовили растворы объемом 10 мл. Состав растворов: 6.3 мг MV^{2+} (2 мМ), 83.3 мг ПВП (75 мМ), 37.8 мг НЦ (0.7 мМ), 58.5 мг NaCl (0.1 М), 2.7 мг PdCl_2 (1.5 мМ), 2.6 мг $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5 мМ) и/или 3.5 мг AuCl (1.5 мМ). Количество пропущенного

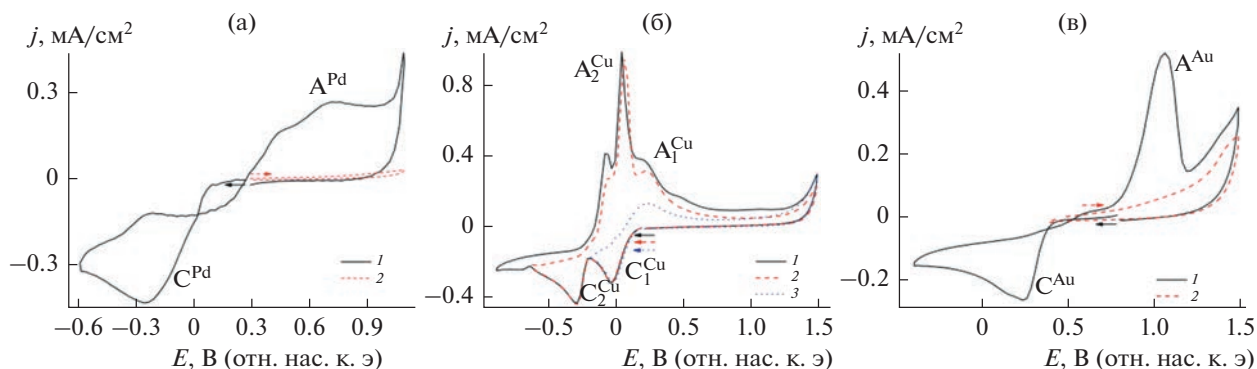


Рис. 1. ЦВА 1.5 мМ PdCl₂. а: 1 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Pd(II), 2 – запись со стационарного потенциала анодной области системы, 1.5 мМ CuCl₂·2H₂O; б: 1 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом через 0.26 В после пика восстановления Cu(I) до Cu(0), 2 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Cu(I) до Cu(0), 3 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Cu(II) до Cu(I) и 1.5 мМ AuCl; в: 1 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Au(I), 2 – запись со стационарного потенциала анодной области системы в среде H₂O/0.1 М NaCl. $\nu = 100$ мВ/с.

электричества: $Q = 4$ F (5.79 Кл) в расчете на восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) и $Q = 3$ F (4.34 Кл) в расчете на восстановление ионов Pd(II) и Au(I).

После окончания электролиза полученные растворы были изучены методами ЦВА, ДСР, СЭМ, ПЭМ, UV-VIS, ПРД и протестированы на наличие каталитической активности.

Для исследования полученных в ходе электролиза наночастиц серебра методами СЭМ, ПЭМ, и ПРД их осаждали центрифугированием (14 500 об./мин, 3 ч), один раз промывали водой и два раза этанолом. Промывка заключалась в диспергировании соникацией в растворитель и последующем осаждении центрифугированием (14 500 об./мин, 3 ч (вода) и 1 ч (этанол)). Полученный осадок методом соникации диспергировали в этанол.

В случае СЭМ (прибор – Merlin (Carl Zeiss, Германия)) полученный этанольный раствор наночастиц на поверхность титановой фольги, предварительно очищенной ультразвуковой обработкой в воде и этаноле. Затем образец высушивали при комнатной температуре. Для ПЭМ (прибор – Hitachi HT 7700 Exalens (Япония)) 5 микролитров раствора помещали на 3 мм медную сеточку, покрытую подложкой формвар/углерод (Formvar/Carbon, Lacey Formvar) и высушивали при комнатной температуре. После полного высыхания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа. В случае ПРД (прибор – Bruker D8 Advance (Германия)) раствор наносили на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. После высыхания слоя, поверх него наносили еще несколько слоев для увеличения суммарного количества образца. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния 2θ 3°–90°, шаг 0.008°, время набора спектра в точке 0.5–1.0 с. Детальное

описание электронно-микроскопического анализа и исследования методом ПРД приведено в [16].

Гидродинамический диаметр частиц в растворе измеряли методом ДСР. Измерения были выполнены с использованием Malvern Instrument Zetasizer Nano (Великобритания). Измеренные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.

Спектры UV-VIS области регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 25 (США).

Каталитическое восстановление *n*-нитрофенола боргидридом натрия в присутствии нанокмпозитов биметаллов Pd с Cu или Pd с Au с ПВП и НЦ. В кварцевой кювете ($l = 0.5$ см) к 1.5 мл водного раствора, содержащего 0.1 мМ *n*-нитрофенола и 5 мМ NaBH₄, добавляли 2 мкл дисперсии полученных при электролизах нанокмпозитов. Реакцию контролировали по изменению во времени оптической плотности *n*-нитрофенола при 400 нм при 295 К.

Коммерческие соли CuCl₂·2H₂O, PdCl₂, NaCl, MV²⁺·2Cl[–], NaBH₄ (“Acros Organics”), AuCl, *n*-нитрофенол, ПВП (40000 D) (“Alfa Aesar”), НЦ (“Cellulose Lab”, $d = 20$ –60 нм) использовали без дополнительной очистки. Воду использовали бидистиллированную, этанол (ректификованный, ГОСТ 5962-2013).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для доказательства протекания медиаторного процесса и подбора условий будущих электролизов первоначально все системы были изучены методом ЦВА. На ЦВА солей металлов видно, что Pd(II) и Au(I) восстанавливаются одноступенчато с образованием металлов(0), а Cu(II) восстанавливается двуступенчато с последовательным образованием Cu(I) и Cu(0) (рис. 1, табл. 1). При этом генерируемые металлы(0) осаждаются на электроде

Таблица 1. Потенциалы (отн. нас. к. э.) и плотности токов пиков восстановления (E_C и j_C), сопряженных с ними пиков реокисления (E_A) PdCl_2 (1.5 мМ), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5 мМ), AuCl (1.5 мМ) и MV^{2+} (2 мМ) на СУ-электроде в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$. $v = 100 \text{ мВ/с}$

Субстрат	E_C^{Pd} , В	j_C^{Pd} , мА/см^2	E_A^{Pd} , В	E_C^{Cu} , В	j_C^{Cu} , мА/см^2	E_A^{Cu} , В	E_C^{Au} , В	j_C^{Au} , мА/см^2	E_A^{Au} , В	$E_C^{\text{MV}^{2+}}$, В	$E_A^{\text{MV}^{2+}}$, В	Рисунок
PdCl_2	-0.25	-0.38	+0.66									1а
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				-0.03 -0.30	-0.31	+0.24 0.04						1б
AuCl							0.25	-0.24	1.06			1в
$\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2$	-0.15	-0.49	0.58							-0.70 -1.03	-0.66 -0.89	3а
$\text{MV}^{2+} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				-0.06 -0.24	-0.23	0.40 0.01 -0.10				-0.72 -1.04	-0.65 -0.90	3б
$\text{MV}^{2+} + \text{AuCl}$							0.46	-0.25	1.03	-0.72 -1.05	-0.65 -0.90	3в
$\text{MV}^{2+} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{PdCl}_2$	-0.19	-1.29	0.44 0.27	-0.19	-1.29	0.44 0.27				-0.72 -1.04	-0.64 -0.87	6а
$\text{MV}^{2+} + \text{AuCl} + \text{PdCl}_2$	-0.05		0.82				0.25	-0.42	1.26	-0.71 -1.02	-0.65 -0.88	6б

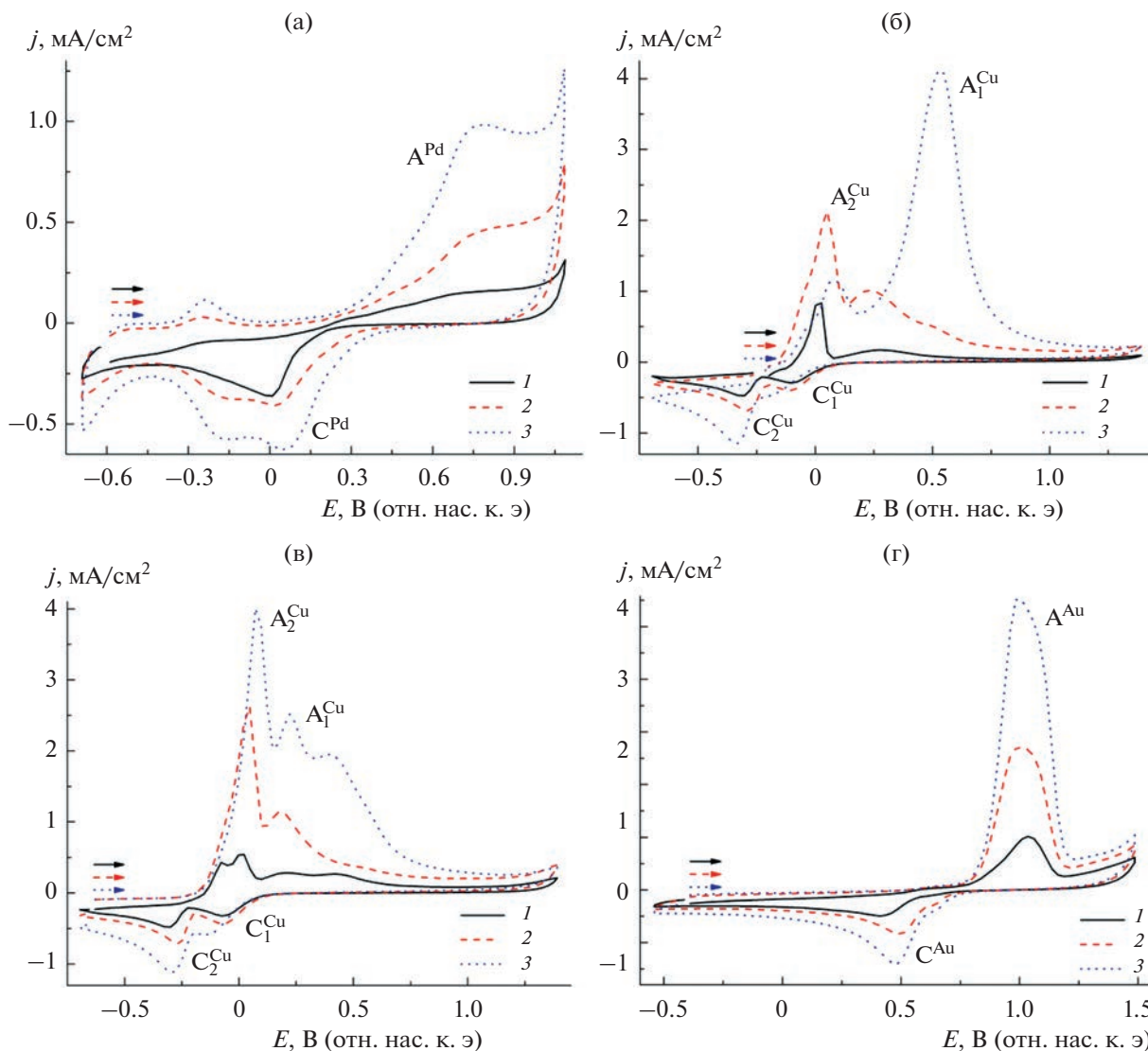


Рис. 2. ЦВА систем 1.5 mM PdCl₂ (а), 1.5 mM CuCl₂·2H₂O (б, в) и 1.5 mM AuCl (г) в среде H₂O/0.1 M NaCl после микроэлектролизов при $E = -0.63$ В (а), $E = -0.21$ В (б), $E = -0.64$ В (в) и $E = -0.40$ В (г) в течение, с: 5 (1), 60 (2) и 180 (3). $\nu = 100$ мВ/с.

и окисляются при потенциалах $E_A(\text{Pd}) = 0.66$ В, $E_A(\text{Cu}) = -0.10$ – 0.50 В, $E_A(\text{Au}) = 1.06$ В отн. нас. к. э. (табл. 1). С увеличением времени выдерживания электрода при потенциалах восстановления ионов металлов (микроэлектролиз) количество осажденного металла закономерно возрастает (рис. 2, табл. 2). В случае ионов меди электрод выдерживали при двух потенциалах восстановления Cu(II) до Cu(I) ($E = -0.21$ В) и Cu(I) до Cu(0) ($E = -0.64$ В), где в зависимости от потенциала восстановления наблюдался рост пика окисления, сопряженного с соответствующим пиком восстановления (рис. 2б, 2в).

На ЦВА двухкомпонентных систем ($\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2$), ($\text{MV}^{2+} + \text{CuCl}_2$) и ($\text{MV}^{2+} + \text{AuCl}$) присут-

ствуют пики восстановления и реокисления MV^{2+} и ионов металлов (рис. 3). При проведении микроэлектролизов при потенциалах восстановления Pd(II) (рис. 4а), Cu(II) (рис. 4б), Cu(I) (рис. 4в) и Au(I) (рис. 4г) (табл. 2) количество осажденного металла увеличивается с увеличением времени выдерживания так же, как и в отсутствие MV^{2+} . При аналогичном выдерживании при потенциале генерирования $\text{MV}^{\cdot+}$ во всех системах осаждается значительно меньше металла и его количество не возрастает с увеличением времени электролиза (рис. 5, табл. 2). Это свидетельствует об эффективном медиаторном восстановлении ионов металлов в объеме раствора (схема 1) [6, 45, 46, 55].

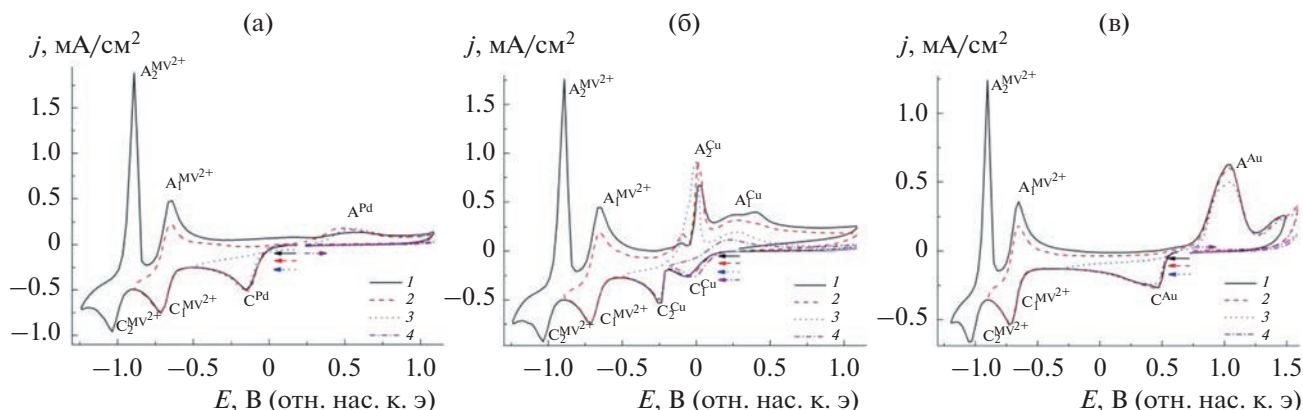


Рис. 3. ЦВА систем $2 \text{ mM MV}^{2+} + 1.5 \text{ mM PdCl}_2$: а: 1 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после второго пика восстановления MV^{2+} , 2 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после первого пика восстановления MV^{2+} , 3 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Pd(II) , 4 – запись со стационарного потенциала анодной области системы, $2 \text{ mM MV}^{2+} + 1.5 \text{ mM CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б: 1 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после второго пика восстановления MV^{2+} , 2 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после первого пика восстановления MV^{2+} , 3 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Cu(I) до Cu(0) , 4 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Cu(II) до Cu(I) и $2 \text{ mM MV}^{2+} + 1.5 \text{ mM AuCl}$; в: 1 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после второго пика восстановления MV^{2+} , 2 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после первого пика восстановления MV^{2+} , 3 – запись в катодную область со стационарного потенциала с реверсом после пика восстановления Au(I) , 4 – запись со стационарного потенциала анодной области системы в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M}$. $\nu = 100 \text{ мВ/с}$.

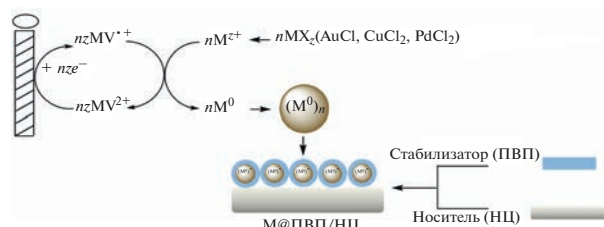


Схема 1. Метилвиологен-медиаторный электросинтез НЧ-М.

На ЦВА трехкомпонентных систем в случае $(\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2)$ восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) регистрируется при одном потенциале $E = -0.19 \text{ В}$, при этом окисление металлов наблюдается также при одном потенциале (рис. 6а, табл. 1). Таким образом, потенциал восстановления меди сдвигается в сторону более положительных потенциалов. В случае системы $(\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{AuCl})$ также наблюдается смещение потенциала восстановления Pd(II) в положительную область (рис. 6б, табл. 1). Аналогично двухкомпонентным системам с увеличением времени выдерживания электрода при потенциале восстановления ионов металлов пики окисления осажденных металлов(0) возрастают (рис. 7, табл. 2), а при микроэлектролизе при потенциале восстановления медиатора эти пики практически отсутствуют вследствие процесса медиаторного

восстановления (рис. 8, табл. 2). Дополнительное введение стабилизатора ПВП (75 мМ) и наноцеллюлозы (НЦ, 0.7 мМ) к трехкомпонентным системам на характеристики ЦВА не влияет.

Таким образом, результаты ЦВА исследований приводят к следующим выводам. Ионы Cu(II) в системе $\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$ намного легче восстанавливаются на поверхности Pd(0) , а Pd(II) в системе $\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{AuCl}$ на поверхности Au(0) , чем на СУ-электроде, за счет выигрыша энергии вследствие образования связей Cu-Pd и Pd-Au . В связи с этим соответственно и наблюдаются сдвиги потенциалов восстановления Cu(II) в системе $\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$ и Pd(II) в системе $\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{AuCl}$. При этом осажденные Cu(0) в системе с палладием и Pd(0) в системе с золотом окисляются труднее, в области потенциалов, более близких к потенциалам окисления Pd(0) и Au(0)

Таблица 2. Условия микроэлектролизов при потенциалах восстановления PdCl_2 (1.5 мМ), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5 мМ), AuCl (1.5 мМ) и MV^{2+} (2 мМ) на СУ-электроде в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$. $v = 100 \text{ мВ/с}$

Система	Восстанавливаемый субстрат	Потенциал микроэлектролиза, В	Рисунок
PdCl_2	Pd(II)	–0.63	2а
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	–0.21	2б
	Cu(I)	–0.64	2в
AuCl	Au(I)	–0.40	2г
$\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2$	Pd(II)	–0.50	4а
	MV^{2+}	–0.90	5а
$\text{MV}^{2+} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	–0.19	4б
	Cu(I)	–0.50	4в
	MV^{2+}	–0.90	5б
$\text{MV}^{2+} + \text{AuCl}$	Au(I)	–0.30	4г
	MV^{2+}	–0.90	5в
$\text{MV}^{2+} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{PdCl}_2$	$\text{Pd(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Cu(I)}$	–0.50	7а
	MV^{2+}	–0.90	8а
$\text{MV}^{2+} + \text{AuCl} + \text{PdCl}_2$	Au(I)	0.10	7б
	Pd(II)	–0.40	7в
	MV^{2+}	–0.90	8б

соответственно, что может свидетельствовать об образовании сплавов Cu-Pd и Pd-Au . Так как потенциал окисления металла также включает и энергию кристаллической решетки, образование связей Cu-Pd или Pd-Au дает выигрыш энергии по сравнению с образованием отдельно связей Cu-Cu и Pd-Pd в системе $\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$ или связей Pd-Pd и Au-Au в системе $\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{AuCl}$. Поэтому выигрыш энергии, рассчитанный из разности потенциалов окисления Cu(0) и Pd(0) в сплаве и в индивидуальных частицах (0.43 В для Cu(0) в сплаве Cu-Pd и 0.24 В для Pd(0) в сплаве Pd-Au), в расчете на моль сплава составляет ~41 и ~23 кДж/моль соответственно, такие величины энергии сплавобразования являются движущей силой образования твердых растворов Cu-Pd или Pd-Au .

В целом, результаты циклической вольтамперометрии согласуются между собой и свидетельствуют о возможности реализации медиаторного вос-

становления пар Cu(II)-Pd(II) и Pd(II)-Au(I) как отдельно, так и при совместном их присутствии в растворе при потенциалах редокс-пары $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\bullet+}$.

Препаративные электролизы

На основе полученных данных в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$ мы осуществили препаративные диафрагменные электролизы с использованием хлоридов соответствующих металлов (1.5 мМ) в присутствии медиатора метилвиологена (2 мМ), стабилизатора ПВП (75 мМ) и НЦ (0.7 мМ) при комнатной температуре при контролируемом потенциале восстановления MV^{2+} до катион-радикала $\text{MV}^{\bullet+}$ ($E = -0.80 \text{ В}$) на СУ-электроде. В среднем, электролизы проходили 15 мин, при этом пропускали количество электричества, теоретически необходимое для восстановления ионов металлов. Электросинтезы биметаллов Pd-Cu и Pd-Au осуществляли тремя способами: (1) первона-

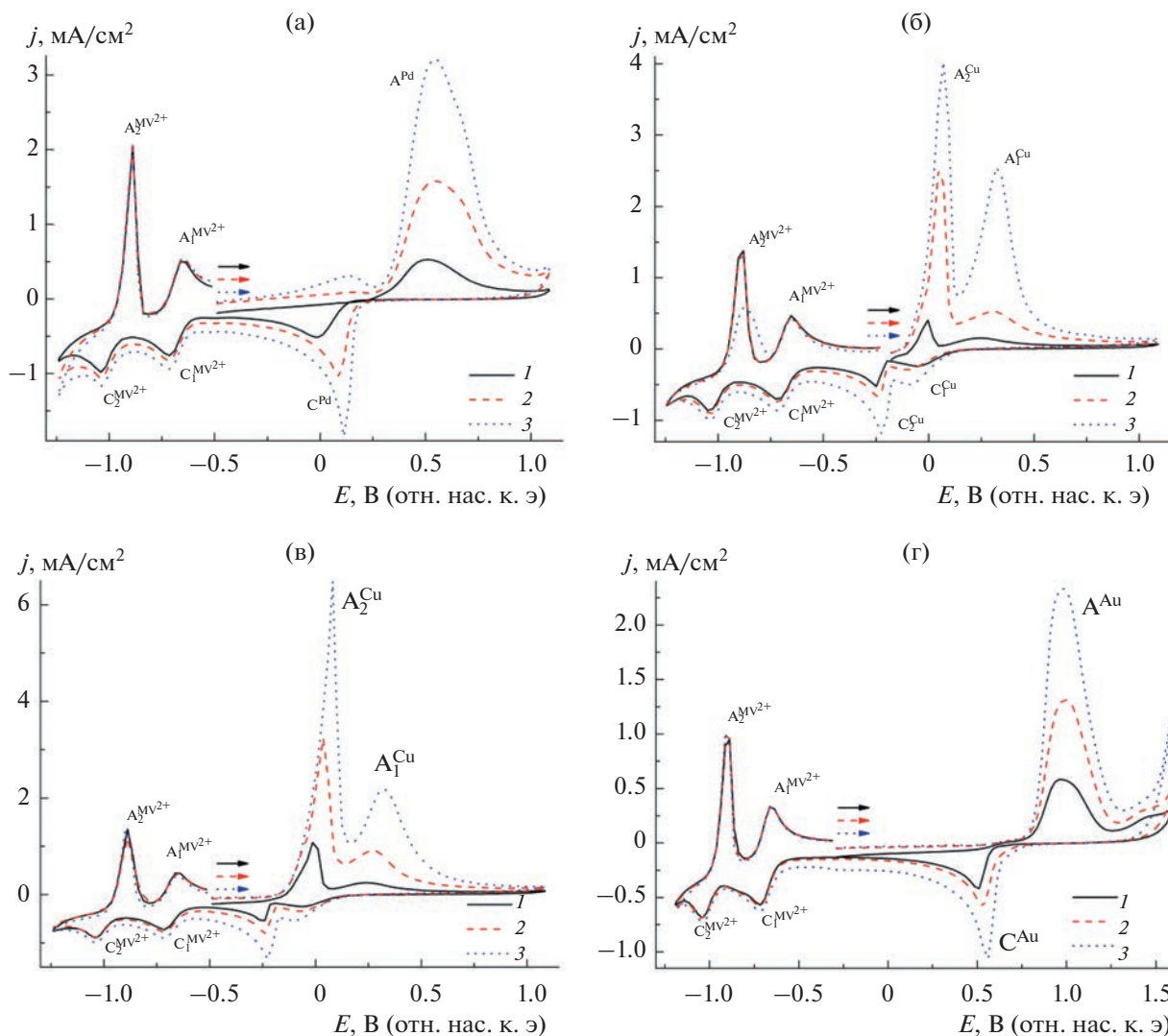


Рис. 4. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ (а), $(CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (б, в) или $AuCl$ (г)) в среде $H_2O/0.1$ М $NaCl$ после микроэлектролизов при $E = -0.50$ В (а), $E = -0.19$ В (б), $E = -0.50$ В (в) и $E = -0.30$ В (г) в течение, с: 5 (1), 60 (2) и 180 (3). $\nu = 100$ мВ/с.

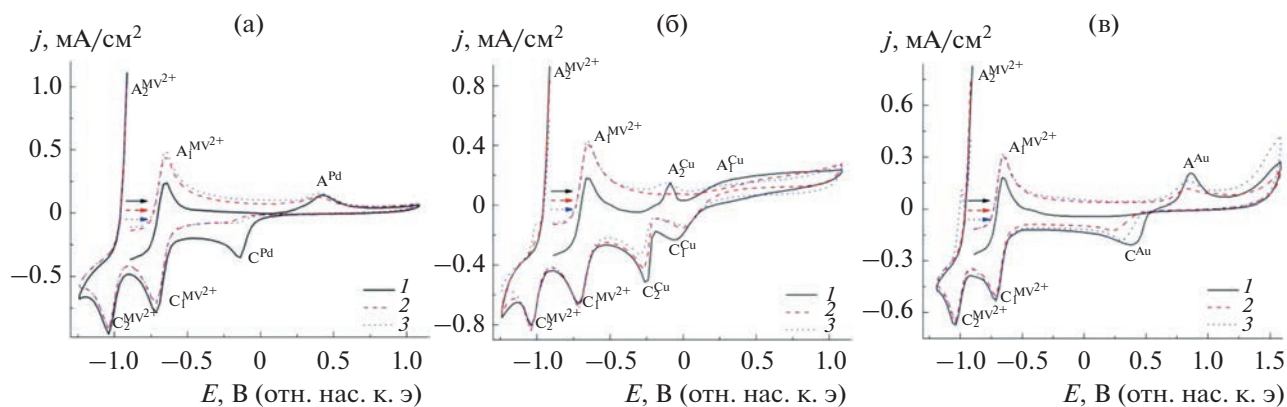


Рис. 5. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ (а), $(CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (б, в) или $AuCl$ (г)) в среде $H_2O/0.1$ М $NaCl$ после микроэлектролизов при $E = -0.90$ В в течение, с: 5 (1), 60 (2) и 180 (3). $\nu = 100$ мВ/с.

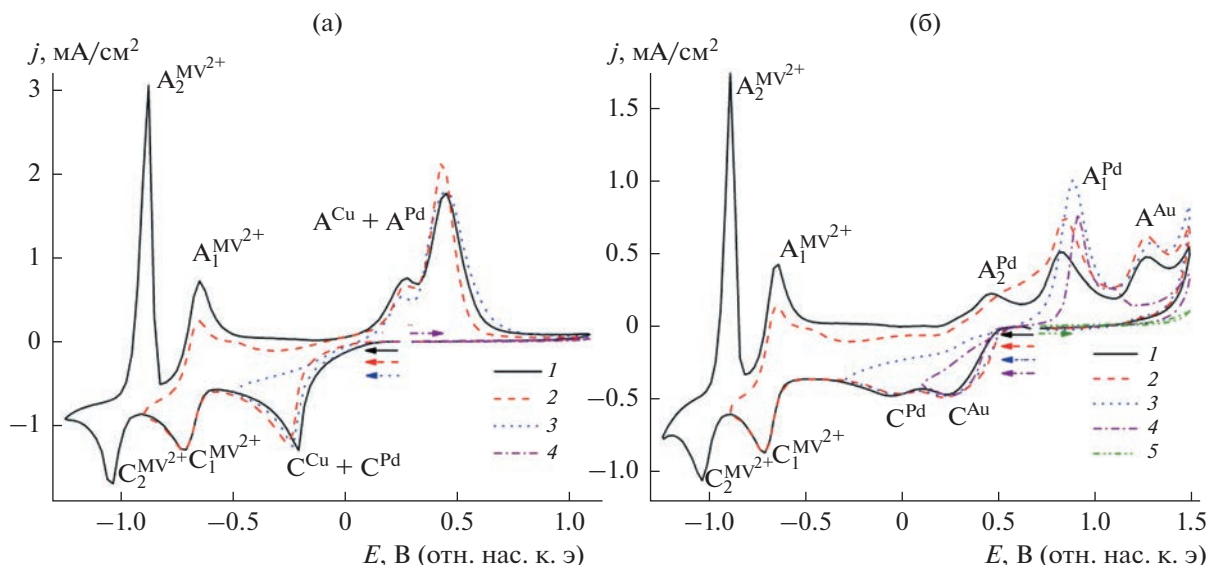


Рис. 6. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $CuCl_2$ (а) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $AuCl$ (б) в среде $H_2O/0.1$ М $NaCl$. $\nu = 100$ МВ/с.

чальным синтезом НЧ-Pd с последующим восстановлением ионов $Cu(II)$ или $Au(I)$; (2) первоначальным синтезом НЧ Cu или Au и последующим

восстановлением ионов $Pd(II)$; (3) совместным восстановлением ионов $Pd(II)$ с ионами $Cu(II)$ или $Au(I)$ (схема 2).

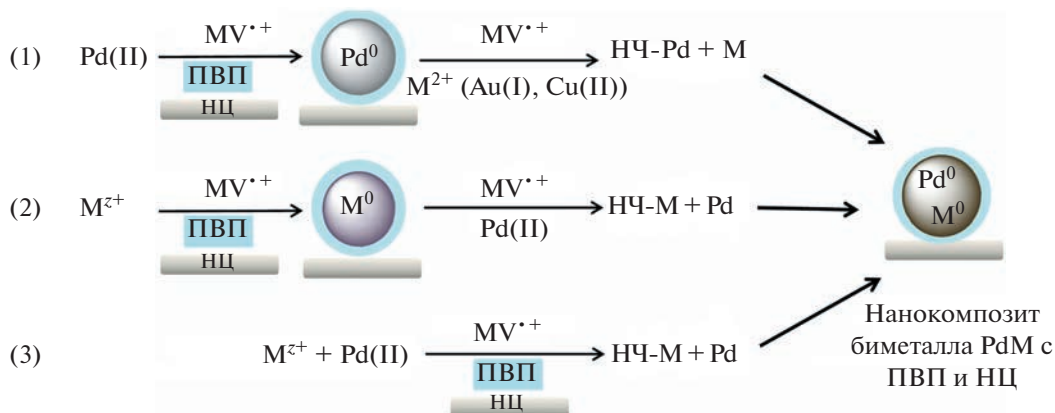


Схема 2. Электросинтез Pd–Cu и Pd–Au биметаллических НЧ.

На ЦВА растворов после полных электролизис с совместным восстановлением ионов металлов или с последовательным в системах $Pd + Cu$ -PVP-NC и $Au + Pd$ -PVP-NC присутствовали пики восстановления и реокисления метилвиологена той же интенсивности, что и для метилвиологена в отсутствие других компонентов, а пики восстановления ионов металлов и какие-либо дополнительные пики в полученной системе не регистрировались (рис. 9 и 10). Результаты электролизис показали, что медиатор в ходе всех электросинтезов не расходуется, а ионы металлов практически количественно медиаторно восстанавливаются до $M(0)$ в объеме раствора (схема 1). Ни генерируемые частицы металлов, ни какие-либо иные

продукты на катоде в ходе электролизис не осаждались, о чем свидетельствовало равенство веса электрода до и после электролизис. Во всех случаях в растворе образовывались преимущественно сферические НЧ-М, связанные стабилизатором ПВП на поверхности НЦ. Характеристики полученных НЧ приведены в табл. 3.

В ходе электролизис с получением нанокмпозитов $Cu + Pd$ -PVP-NC и $Pd + Au$ -PVP-NC наблюдается процесс окисления НЧ- Cu ионами $Pd(II)$ и НЧ- Pd ионами $Au(I)$. На ЦВА растворов после синтеза НЧ- Cu наблюдаются только пики восстановления и реокисления медиатора MV^{2+} (рис. 11б), пики восстановления и окисления ионов $Cu(II)$ и

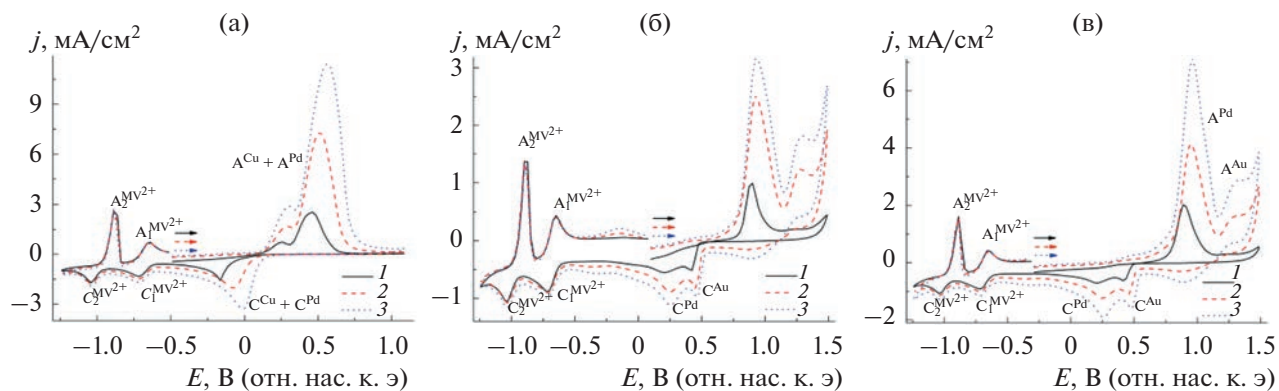


Рис. 7. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $CuCl_2$ (а) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $AuCl$ (б, в) в среде $H_2O/0.1$ М $NaCl$ после микроэлектролизов при $E = -0.50$ В (а), $E = 0.10$ В (б) и $E = -0.40$ В (в) в течение, с: 5 (1), 60 (2) и 180 (3). $\nu = 100$ мВ/с.

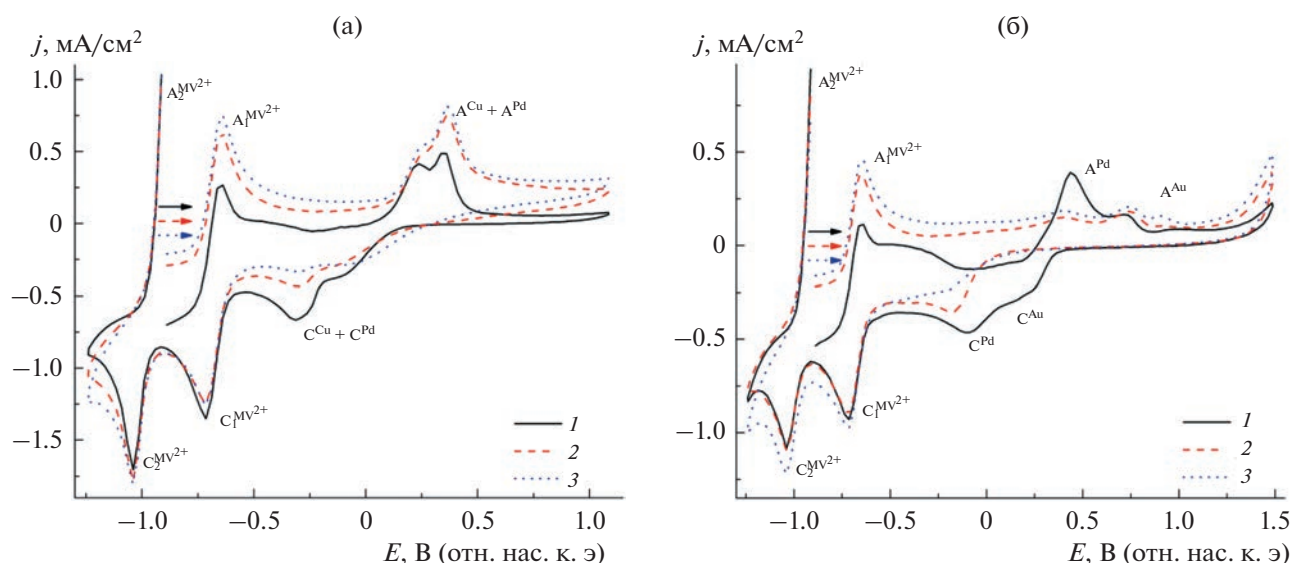


Рис. 8. ЦВА систем 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $CuCl_2$ (а) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $AuCl$ (б) в среде $H_2O/0.1$ М $NaCl$ после микроэлектролизов при $E = -0.90$ В в течение, с: 5 (1), 60 (2) и 180 (3). $\nu = 100$ мВ/с.

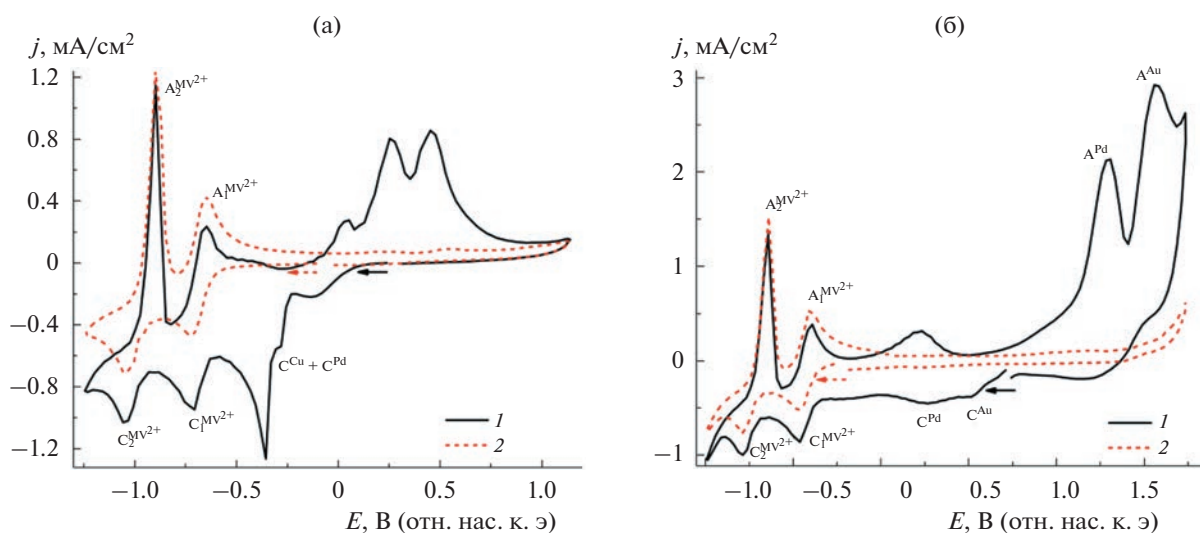


Рис. 9. ЦВА системы 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $CuCl_2$ + 75 мМ ПВП + 0.7 М НЦ (а) и 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PdCl_2$ + 1.5 мМ $AuCl$ + 75 мМ ПВП + 0.7 М НЦ (б) в среде $H_2O/0.1$ М $NaCl$ до (1) и после (2) совместного электролиза при $E = -0.80$ В ($Q = 4$ F в расчете на совместное восстановление ионов $Pd(II)$ и $Cu(II)$ и $Q = 3$ F в расчете на совместное восстановление ионов $Pd(II)$ и $Au(I)$). $\nu = 100$ мВ/с.

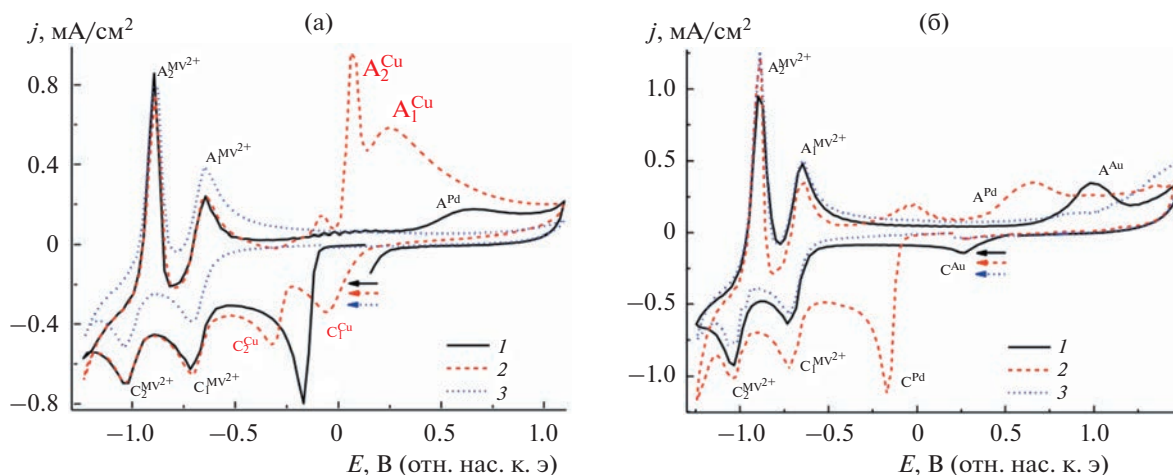


Рис. 10. ЦВА систем с первоначальным восстановлением: 1 – Pd(II) (а) или Au(I) (б); 2 – последующим добавлением ионов Cu(II) (а) или Pd(II) (б); 3 – ЦВА после электролизов при $E = -0.80$ В в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$ ($Q = 4 \text{ F}$ в расчете на последовательное восстановление ионов Cu(II) и Pd(II) и $Q = 3 \text{ F}$ в расчете на последовательное восстановление ионов Pd(II) и Au(I)). $\nu = 100 \text{ мВ/с}$.

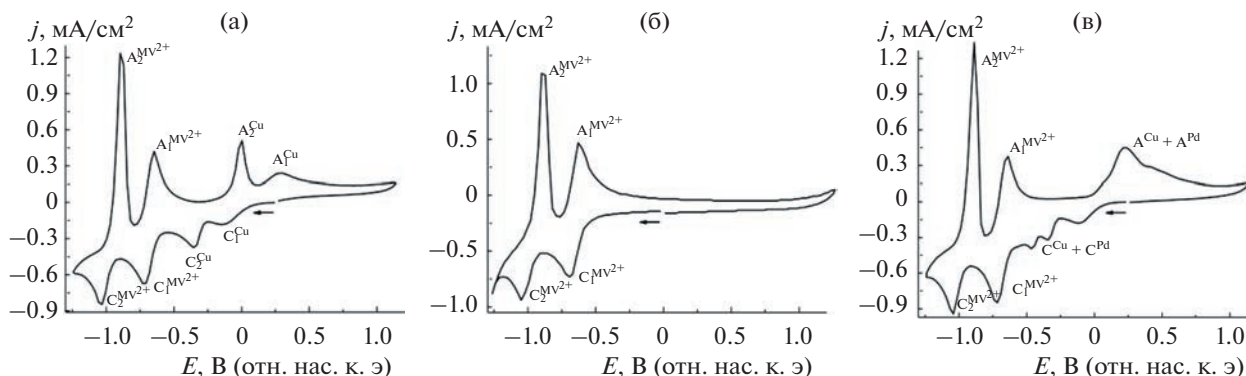


Рис. 11. ЦВА системы $2 \text{ mM MV}^{2+} + 1.5 \text{ mM CuCl}_2 + 75 \text{ mM ПВП} + 0.7 \text{ mM НЦ}$ до (а), после (б) синтеза НЧ-Cu и после (в) введения ионов Pd(II). $\nu = 100 \text{ мВ/с}$.

Cu(I) отсутствуют, а цвет раствора имел коричневый окрас (рис. S1а), соответствующий НЧ-Cu [55]. При введении к полученному раствору ионов Pd(II) раствор чернел (рис. S1б), а на ЦВА полученного раствора наблюдаются пики, соответствующие по потенциалам восстановлению и окислению ионов Cu(II) и Cu(I) (рис. 11в). При этом наблюдаются лишь небольшие пики окисления и восстановления Pd(II). Совершенно очевидно, что частично протекает процесс гальванического замещения Cu(0) на Pd(0).

Аналогичная ситуация наблюдается при введении ионов Au(I) к НЧ-Pd. На ЦВА раствора после получения НЧ-Pd также регистрируются только пики медиатора (рис. 12б), а раствор имеет темный цвет (рис. S1в), соответствующий НЧ-Pd [16]. При добавлении же к раствору соли золота, раствор становится фиолетовым (рис. S1г), что соответствует НЧ-Au, а на ЦВА полученного раствора вместо предполагаемых пиков восстановления и

окисления Au(I) наблюдались пики восстановления и окисления ионов Pd(II) (рис. 12в). Данные результаты аналогично свидетельствуют о количественном гальваническом замещении.

Из более положительных значений потенциалов восстановления Au(I) и окисления Au(0), более отрицательных значений потенциалов восстановления Cu(II) и окисления Cu(0) относительно потенциалов восстановления Pd(II) и окисления Pd(0) следует, что в данных условиях равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ редокс-пары Pd(II)/Pd(0) положительнее $E_{\text{равн}}$ редокс-пары Cu(II)/Cu(0) и отрицательнее $E_{\text{равн}}$ редокс-пары Au(I)/Au(0). Из термодинамики гальванического элемента [56–59] следует, что в редокс-системах [Pd(II)/Pd(0) + Au(I)/Au(0)] и [Pd(II)/Pd(0) + Cu(II)/Cu(0)] термодинамически выгодно протекание процесса гальванического замещения (схема 3).

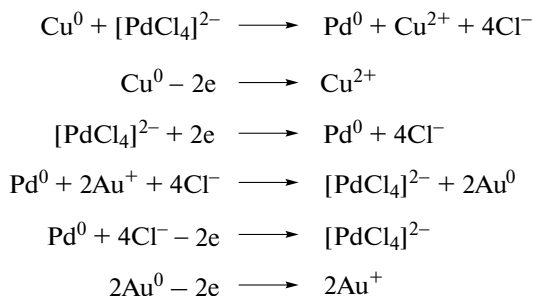


Схема 3. Гальваническое замещение в редокс-системах [Pd(II)/Pd(0) + Cu(II)/Cu(0)] и [Pd(II)/Pd(0) + Au(I)/Au(0)].

Состав и структура наноконпозитов

Полученные после электролизис, а также выделенные и диспергированные в этанол растворы наноконпозитов исследовали комплексом методов. В UV-VIS спектрах (рис. 13, табл. 3) всех растворов после электролизис наблюдается полоса поглощения MV^{2+} [60] в области 271–284 нм. За исключением образца с наноконпозитом Pd–Au@ПВП/НЦ, полученного совместным восстановлением Pd(II) и Au(I), в UV-VIS спектрах образцов с Au^0 присутствуют полосы поглощения в области 528–539 нм, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом НЧ–Au (рис. 13а (кривые 4, 5), 13в и табл. 3) [26, 32, 34–36, 44, 45]. В UV-VIS спектрах НЧ–Cu, снятых сразу после синтеза НЧ, наблюдаются полосы поглощения НЧ–Cu ($\lambda = 611$ нм) [34, 59, 61, 62], а также полосы поглощения оксида меди(I) Cu_2O , поглощающего совместно с MV^{2+} в области 316 и 394 нм [63] (рис. 13а (кривая 5), табл. 3), при этом на спектрах поглощения биметаллов Cu и Pd ни полосы поглощения НЧ–Cu, ни Cu_2O не наблюдаются (рис. 13б, табл. 3), что связано с осаждением получаемого наноконпозита на дно кюветы. Таким образом, полученные спектры по-

глощения образца Cu@ПВП/НЦ свидетельствуют об эффективном синтезе металлических НЧ–Cu, которые ввиду легкого окисления Cu^0 быстро окисляются при контакте с воздухом до оксида меди(I).

СЭМ- и ПЭМ-изображения, энерго-дисперсионные спектры (рис. 14, 15, 16 и табл. 3) подтверждают образование наноконпозитов моно- и биметаллических НЧ со стабилизатором ПВП и наноцеллюлозой, в которых металлические или биметаллические частицы стабилизируются полимером на поверхности волокон НЦ. Наноконпозиты монометаллических НЧ Pd и Au представляют собой преимущественно сферические частицы размером 9 ± 2 (СЭМ), 4 ± 1 нм (ПЭМ) для Pd (рис. 14А, табл. 3) и 22 ± 8 (СЭМ), 16 ± 5 нм (ПЭМ) для Au (рис. 14В, табл. 3). На СЭМ- и ПЭМ-изображениях образца (рис. 14Б) регистрируются крупные сферические НЧ со средним размером 57 ± 11 (СЭМ) и 52 ± 18 нм (ПЭМ), которые представляют собой нанорозу [34], состоящую из более мелких частиц-лепестков (табл. 3).

На СЭМ- и ПЭМ-изображениях наноконпозитов Cu + Pd@ПВП/НЦ, полученных в случае по-

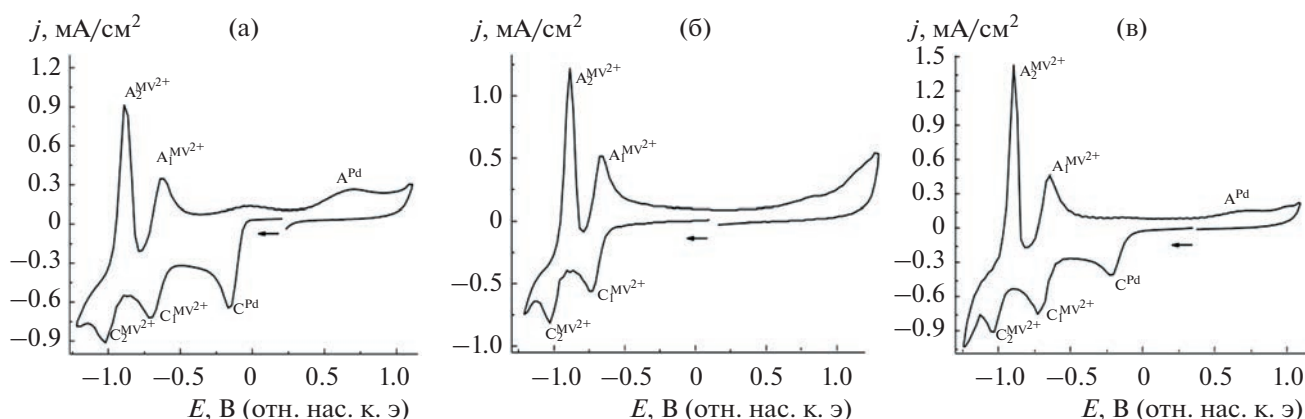


Рис. 12. ЦВА системы 2 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ PdCl_2 + 75 мМ ПВП + 0.7 мМ НЦ до (а), после (б) синтеза НЧ–Pd и после (в) введения ионов Au(I). $v = 100$ мВ/с.

Таблица 3. Условия синтеза, характеристики и каталитическая активность нанокмозитов моно- и биметаллических НЧ (Pd, Cu, Au) со стабилизатором ПВП и НЦ, получаемых электролизом при контролируемом потенциале восстановления MV^{2+} до катион-радикала $MV^{•+}$ в среде $H_2O/0.1\text{ M NaCl}$. $C_M^{2+} = 1.5\text{ mM}$ ($M^{2+} = Pd(II), Cu(II), Au(III)$); $C_{ПВП} = 75\text{ mM}$; $C_{НЦ} = 0.7\text{ mM}$. Температура синтеза и каталитической реакции 295 К

№	НЧ	Q ^а , F	Размер НЧ, нм				λ ^д , нм	Каталитическая активность НЧ в реакции восстановления <i>n</i> -нитрофенола ^е	
			ДСР ^б по числу	электронная микроскопия		ПРД ^г , в			
				СЭМ ^в	ПЭМ ^в				
1	Cu@ПВП/НЦ	2	1484; 655 ^в	Крупн. 57 ± 11 мелк. 20 ± 6	Крупн. 52 ± 18 Мелк. 12 ± 3	10–22	316, 394, 611	5.7 × 10 ^{−5}	2.9 × 10 ¹
2	Cu + Pd@ПВП/НЦ	4	105; 531 ^в	Крупн. 50 ± 16 мелк. 8 ± 2	Крупн. 50 ± 19 Мелк. 5 ± 2	2.6–5.2	283	4.7 × 10 ^{−3}	1.2 × 10 ³
3	Pd@ПВП/НЦ	2	91; 255, 615 ^в	9 ± 2	4 ± 1	3.2–10	277	5.9 × 10 ^{−3}	2.9 × 10 ³
4	Pd + Cu@ПВП/НЦ	4	105; 91, 295 ^в	17 ± 6	8 ± 2	2.5–9	283	5.0 × 10 ^{−3}	1.3 × 10 ³
5	Pd–Cu@ПВП/НЦ	4	59; 78, 342 ^в	16 ± 5	7 ± 2	1.4–10	279	5.8 × 10 ^{−3}	1.5 × 10 ³
6	Au@ПВП/НЦ	1	164; 142 ^в	22 ± 8	16 ± 5	4.1–15	284, 539; 530 ^в	2.7 × 10 ^{−6}	1.4
7	Au + Pd@ПВП/НЦ	3	128; 79 ^в	29 ± 9	Крупн. 20 ± 5 Мелк. 4 ± 1	2–24	283, 538; 532 ^в	2.3 × 10 ^{−3}	5.8 × 10 ²
8	Pd + Au@ПВП/НЦ	3	91; 458 ^в	18 ± 9	Крупн. 26 ± 12 Мелк. 4 ± 1	2.3–16.5	283, 528; 271, 534 ^в	2.7 × 10 ^{−3}	6.8 × 10 ²
9	Pd–Au@ПВП/НЦ	3	145; 295, 725 ^в	15 ± 4	6 ± 2	0.8–9	283	2.2 × 10 ^{−3}	5.5 × 10 ²
10	Ag + Pd@ЦТАХ ^ж	–	–	–	6 ± 1	–	–	4.6 × 10 ^{−3}	1.2 × 10 ³
11	Pd + Ag@ЦТАХ ^ж	–	–	–	8 ± 2	–	–	4.4 × 10 ^{−3}	1.1 × 10 ³
12	Ag–Pd@ЦТАХ ^ж	–	–	–	6 ± 1	–	–	3.0 × 10 ^{−3}	7.4 × 10 ²
13	Ag@ЦТАХ ^ж	–	–	–	18 ± 5	–	–	2.5 × 10 ^{−3}	1.2 × 10 ³
14	Pd@ЦТАХ ^ж	–	–	–	5 ± 1	–	–	6.0 × 10 ^{−3}	3.0 × 10 ³

^а Количество электричества.

^б Средний гидродинамический диаметр частиц.

^в НЧ, выделенные и диспергированные в этанол.

^г Размер кристаллитов металлов.

^д Длина волны полосы поглощения НЧ на UV-VIS спектре.

^е $C(n\text{-нитрофенол}) = 0.1\text{ mM}$, $C(NaBH_4) = 5\text{ mM}$, $C(MNP) = 2 \times 10^{-6}\text{ M}$; $C(НЦ) = 9 \times 10^{-7}\text{ M}$; $C(ПВП) = 10^{-4}\text{ M}$, H_2O .

^ж [16].

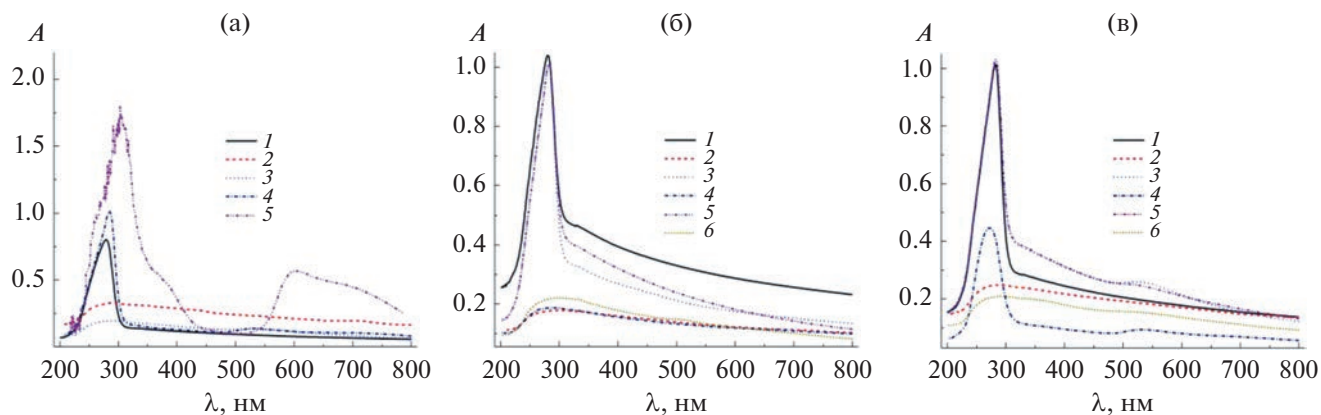


Рис. 13. Спектры поглощения наноконпозитов: (а) Pd@ПВП/НЦ (1, 2), Au@ПВП/НЦ (3, 4), Cu@ПВП/НЦ (5); (б) Pd–Cu@ПВП/НЦ (1, 2), Pd + Au@ПВП/НЦ (3, 4), Cu + Pd@ПВП/НЦ (5, 6); (в) Pd–Au@ПВП/НЦ (1, 2), Pd + Au@ПВП/НЦ (3, 4) и Au + Pd@ПВП/НЦ (5, 6) в исходных растворах после электролизов (1, 3, 5), после выделения и диспергирования в этанол (2, 4, 6).

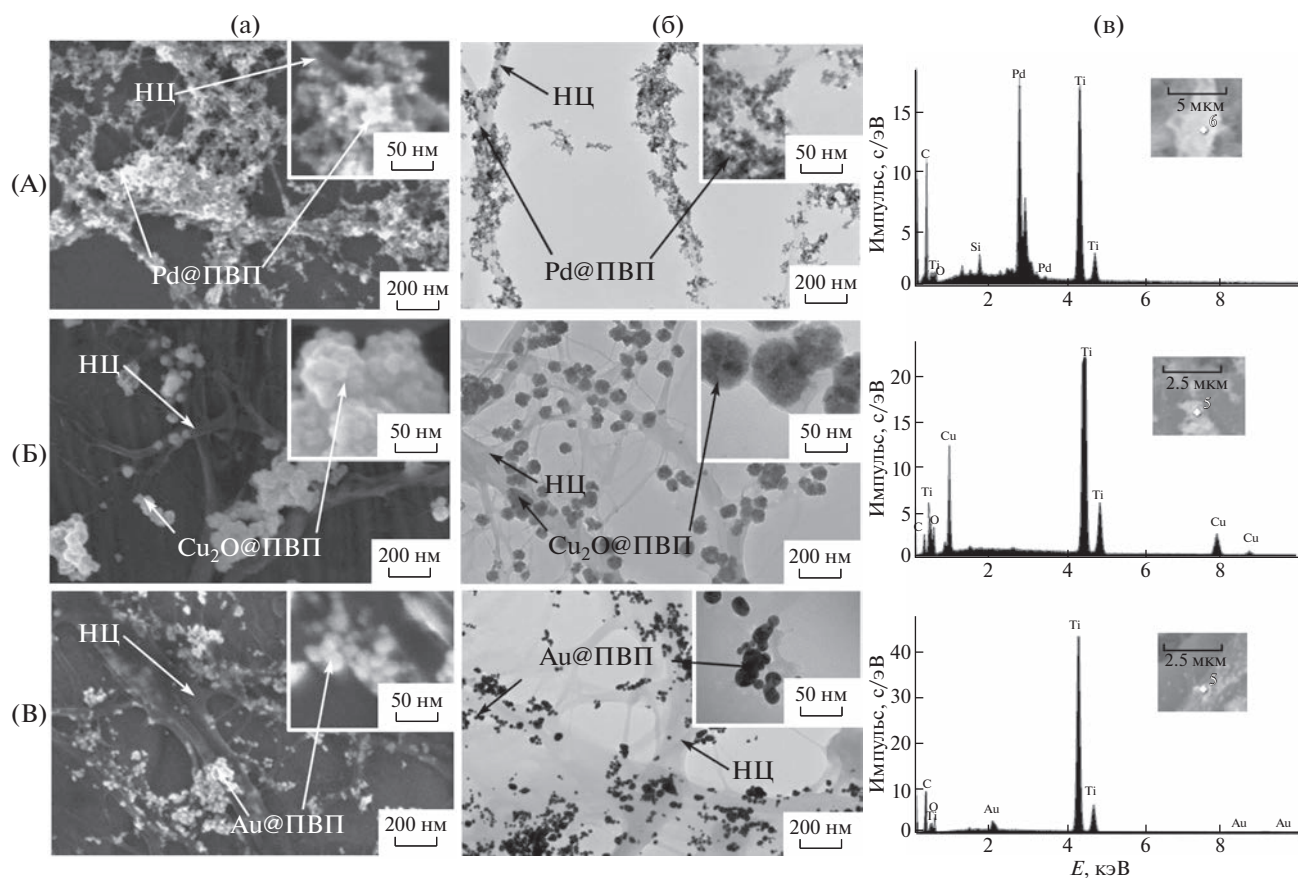


Рис. 14. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионные спектры (в) наноконпозитов Pd@ПВП/НЦ (А), Cu@ПВП/НЦ (Б) и Au@ПВП/НЦ (В). (Ti – от подложки).

следователного синтеза биметалла первоначальным получением Cu^0 и последующим получением в его присутствии Pd^0 наблюдаются крупные сферические частицы куприта 50 ± 19 нм (ПЭМ), покрытые мелкими, практически моносферическими

НЧ-Pd размером 5 ± 2 нм (рис. 15Б, табл. 3). Данные же электронной микроскопии наноконпозитов Pd + Cu@ПВП/НЦ (рис. 15А) и Pd–Cu@ПВП/НЦ (рис. 15В) свидетельствуют об образовании практически моносферических, мел-

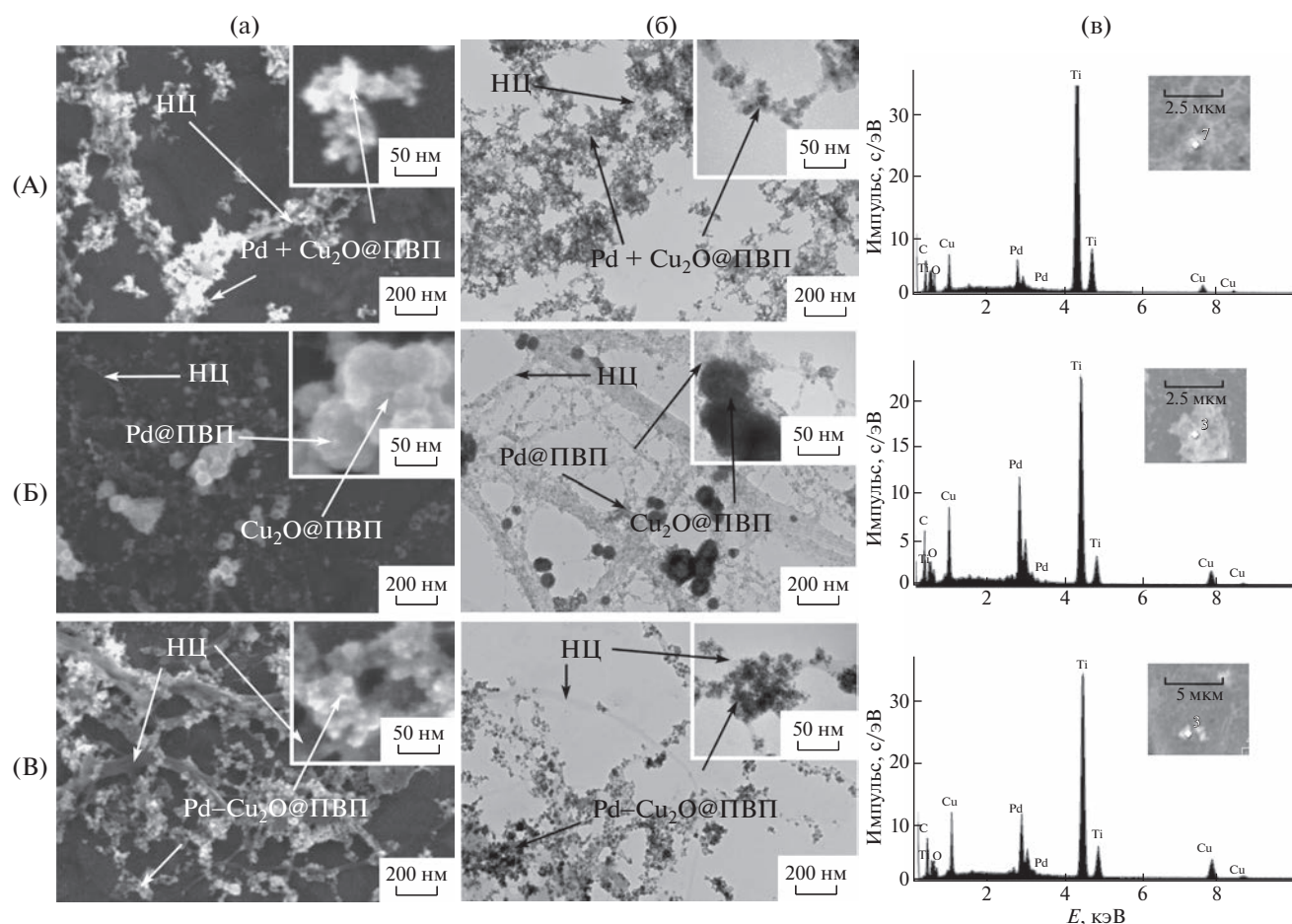


Рис. 15. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионные спектры (в) нанокмозитов Pd + Cu@ПВП/НЦ (А), Cu + Pd@ПВП/НЦ (Б) и Pd–Cu@ПВП/НЦ (В). (Ti – от подложки).

ких, сферических частиц со средними размерами без оболочки стабилизатора (по ПЭМ) 8 ± 2 нм для нанокмозита Pd + Cu@ПВП/НЦ и 7 ± 2 нм для нанокмозита Pd–Cu@ПВП/НЦ (табл. 3).

Результаты электронной микроскопии для образцов нанокмозитов с биметаллом Pd и Au показывают наличие в образцах Pd + Au@ПВП/НЦ и Au + Pd@ПВП/НЦ частиц двух типов: мелких размером 4 ± 1 нм (ПЭМ) и более крупных размером 26 ± 12 нм (ПЭМ) в нанокмозите Pd + Au@ПВП/НЦ и 20 ± 5 нм (ПЭМ) в нанокмозите Au + Pd@ПВП/НЦ (рис. 16А, 16Б, табл. 3), что соответствует размерам индивидуальных НЧ Pd и Au. В случае же нанокмозита Pd–Au@ПВП/НЦ, полученного при совместном восстановлении ионов Pd(II) и Au(I), образуются практически моносферические, сферические НЧ со средним размером 6 ± 2 нм (ПЭМ) (рис. 16В, табл. 3).

Анализ полученных нанокмозитов методом ДСР (рис. 17) показывает, что гидродинамический диаметр присутствующих в исследуемых образцах частиц располагается в диапазоне от 59 до 1484 нм (табл. 3), что также может свидетельствовать

о наличии в полученных растворах нанокмозитов НЧ моно- (Pd, Cu и Au) и биметаллов (Pd и Cu, Pd и Au) с ПВП и НЦ [43–46] и об отсутствии НЧ-М в индивидуальном виде.

Экспериментальные порошковые дифрактограммы образцов продуктов электросинтеза приведены на рис. 18. Полнопрофильный анализ свидетельствует о размерах кристаллитов около 0.8–24 нм для нанокмозитов с Pd–Au и 1.4–10 нм для композита НЦ и ПВП с Pd и Cu₂O (табл. 3, S1–3). Как видно, частицы двух металлов в кристаллической форме удается зафиксировать только в продуктах электросинтеза биметаллических НЧ Au и Pd. Данные дифракционных пиков в образцах с биметаллом Pd–Au соответствуют по базе данных PDF-2 смеси крупных кристаллитов золота (2–24 нм) и мелких кристаллитов палладия (0.8–10 нм) (рис. 18а, табл. S2).

В случае же нанокмозита с Cu и Pd фиксируются только кристаллиты палладия, что, по всей видимости, связано с очень малым размером образующегося Cu₂O, который не позволяет реги-

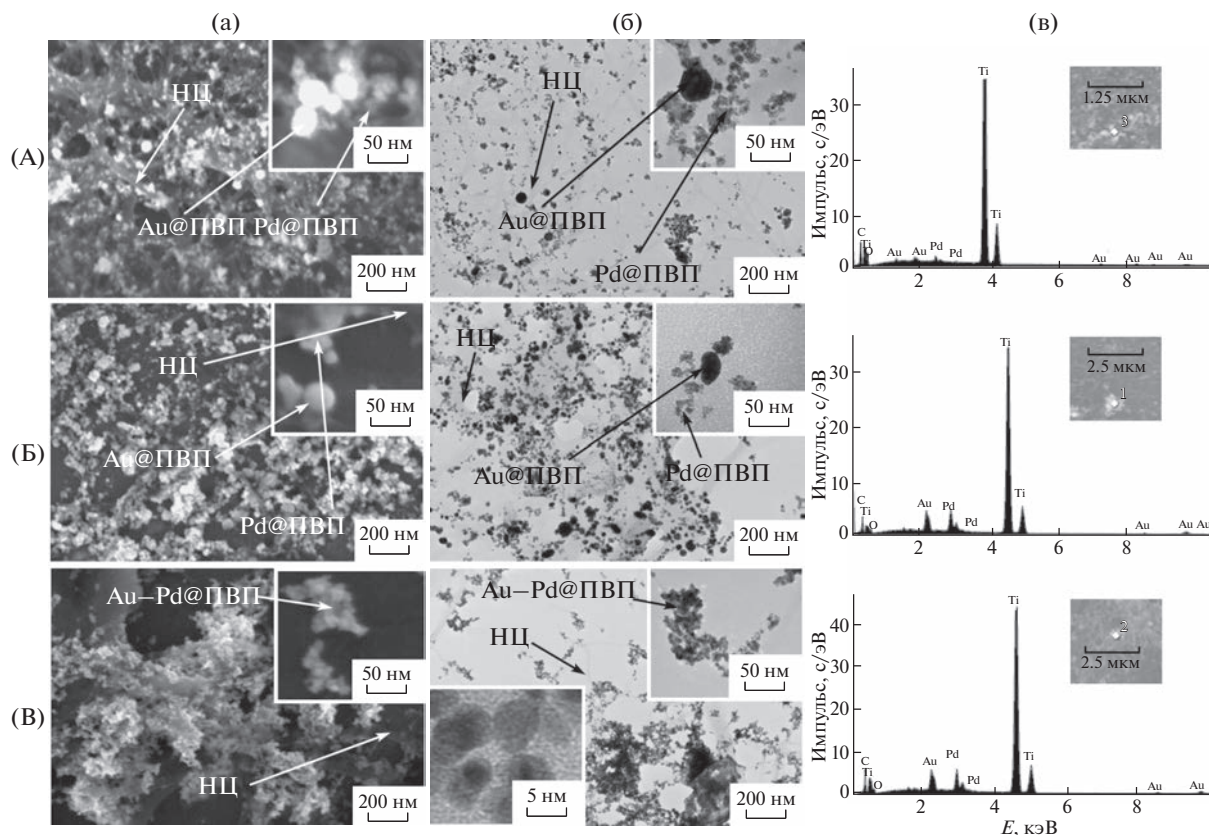


Рис. 16. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионные спектры (в) наноконпозитов Pd + Au@ПВП/НЦ (А), Au + Pd@ПВП/НЦ (Б) и Pd–Au@ПВП/НЦ (В). (Ti – от подложки).

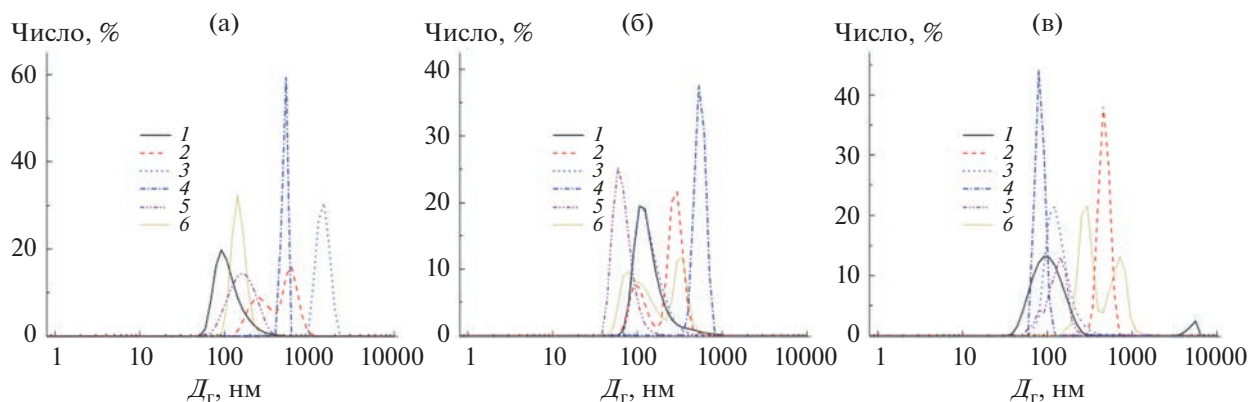


Рис. 17. Диаграммы распределения по числу наноконпозитов Pd@ПВП/НЦ, Cu@ПВП/НЦ и Au@ПВП/НЦ (а), Pd + Cu@ПВП/НЦ, Cu + Pd@ПВП/НЦ и Pd–Cu@ПВП/НЦ (б), Pd + Au@ПВП/НЦ, Au + Pd@ПВП/НЦ и Pd–Au@ПВП/НЦ (в) в растворе после электролиза (1, 3, 5), выделенных и диспергированных в этанол (2, 4, 6).

стрировать дифракционные пики кристаллитов (рис. 18б, табл. S3). При этом на порошковой дифрактограмме отдельного наноконпозита меди с НЦ и ПВП фиксируются кристаллиты Cu_2O , что подтверждает процесс окисления на воздухе НЧ-Cu, получаемых в ходе электросинтеза (рис. 18б, табл. S1).

Таким образом, результаты ПРД полученных образцов наноконпозитов подтверждают нали-

чие кристаллитов металлов Pd и Au, а также окисленной формы меди – Cu_2O .

Каталитическая активность наноконпозитов

Каталитическую активность полученных наноконпозитов тестировали в реакции восстановления *n*-нитрофенола (НФ) NaBH_4 , которая катализируется НЧ-М [6, 16, 24, 31–36, 39, 41, 43–46,

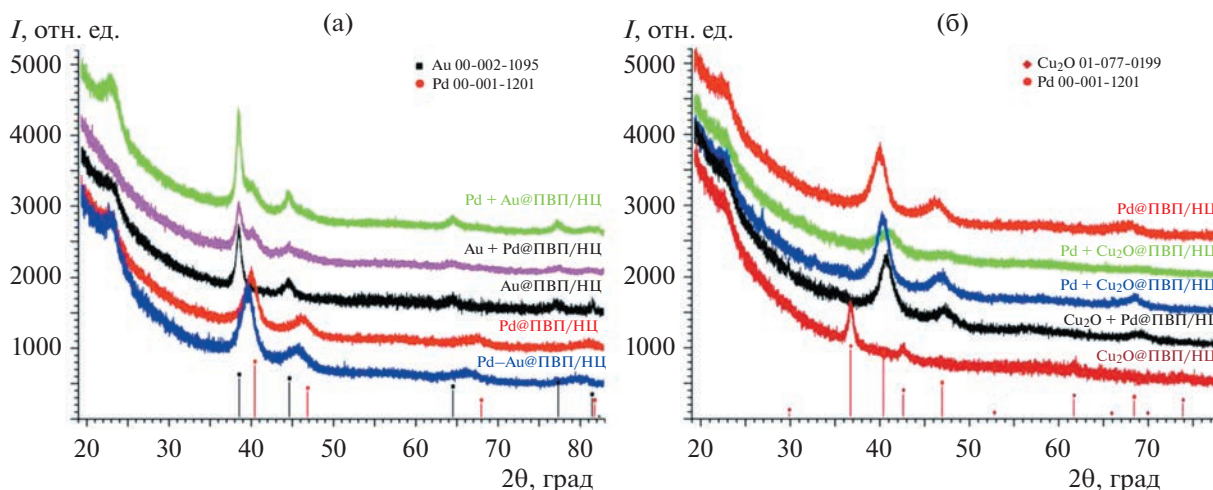


Рис. 18. Экспериментальные порошковые дифрактограммы нанокompозитов Pd, Au, Cu₂O, Pd–Au (а) и Pd–Cu₂O (б) с НЦ и ПВП₄₀.

60, 64], а также оксидами металлов, в том числе и Cu₂O [65]. В каталитической реакции использовали аликвоту растворов нанокompозитов, полученных при электролизе. Реакцию проводили в водной среде в присутствии 50-кратного избытка NaBH₄. Контроль над прохождением реакции осуществляли с помощью UV-VIS спектроскопии. Реакция восстановления не идет в отсутствие катализатора [66]. При добавлении полученных нанокompозитов (2 мол. % М по отношению к НФ) наблюдается падение полосы поглощения *n*-нитрофенолят иона в области 400 нм и рост полосы поглощения продукта восстановления *n*-аминофенола при 300 нм (рис. 19а). Поскольку NaBH₄ используется в большом избытке, каталитическая реакция является реакцией псевдопервого порядка, что предполагает линейную зависимость $\ln(A_0/A_t) - t$. При катализе НЧ-М такая зависимость обычно и наблюдается [6, 67]. В данном же случае, за исключением нанокompозитов Cu@ПВП/НЦ и Au@ПВП/НЦ, такой зависимости нет (рис. 19б, 19в), что свидетельствует о постепенной активации катализаторов. Константа скорости псевдо-первого порядка (k_1), вычисленная для наиболее активного состояния катализатора, и каталитическая активность нанокompозитов (k_2), вычисленная как отношение k_1 к молярной концентрации НЧ-М, обобщены в табл. 3.

Как показали результаты исследований, наибольшей каталитической активностью обладает нанокompозит Pd@ПВП/НЦ, наименьшую каталитическую активность проявляют нанокompозиты с частицами Au и Cu, которые отличаются от активности Pd@ПВП/НЦ в 1500 и 66 раз соответственно.

Нанокompозиты биметаллов с Pd и Cu в данной реакции восстановления проявили каталитическую

активность (рис. 19б, табл. 3), близкую к активности композита с палладием, тем не менее данная активность композитов ниже активности НЧ-Pd, что свидетельствует об отсутствии ускорения реакции восстановления за счет присутствия уже двух каталитически активных катализаторов в системе. Таким образом, катализ в присутствии данных нанокompозитов может быть обусловлен преимущественно каталитической активностью НЧ-Pd.

Результаты же тестирования в реакции восстановления *n*-нитрофенола нанокompозитов с биметаллом Pd и Au также показали наличие каталитической активности у исследуемых образцов, однако эта активность на порядок ниже активности, как нанокompозита Pd@ПВП/НЦ, так и нанокompозитов с биметаллом Pd и Cu. Ранее нами были получен и изучен в каталитической реакции восстановления *n*-нитрофенола сплав “твердый раствор” Pd–Ag [16], который обладал более низкой каталитической активностью относительно отдельных НЧ Pd ввиду увеличения процентного содержания каталитически менее активных атомов Ag на поверхности биметаллических НЧ (табл. 3). Известно, что в этой реакции золото каталитически менее активно [44, 45], чем Pd, и возможно на поверхности НЧ-Pd присутствует какое-то количество атомов Au, что и обуславливает наблюдаемый результат.

Таким образом, введение каталитически менее активных частиц Cu и Au к частицам палладия либо практически не влияет на каталитическую активность НЧ-Pd, как это происходит в присутствии Cu, либо, как это видно в случае с Au, приводит к снижению каталитической активности НЧ-М в реакции восстановления *n*-нитрофенола.

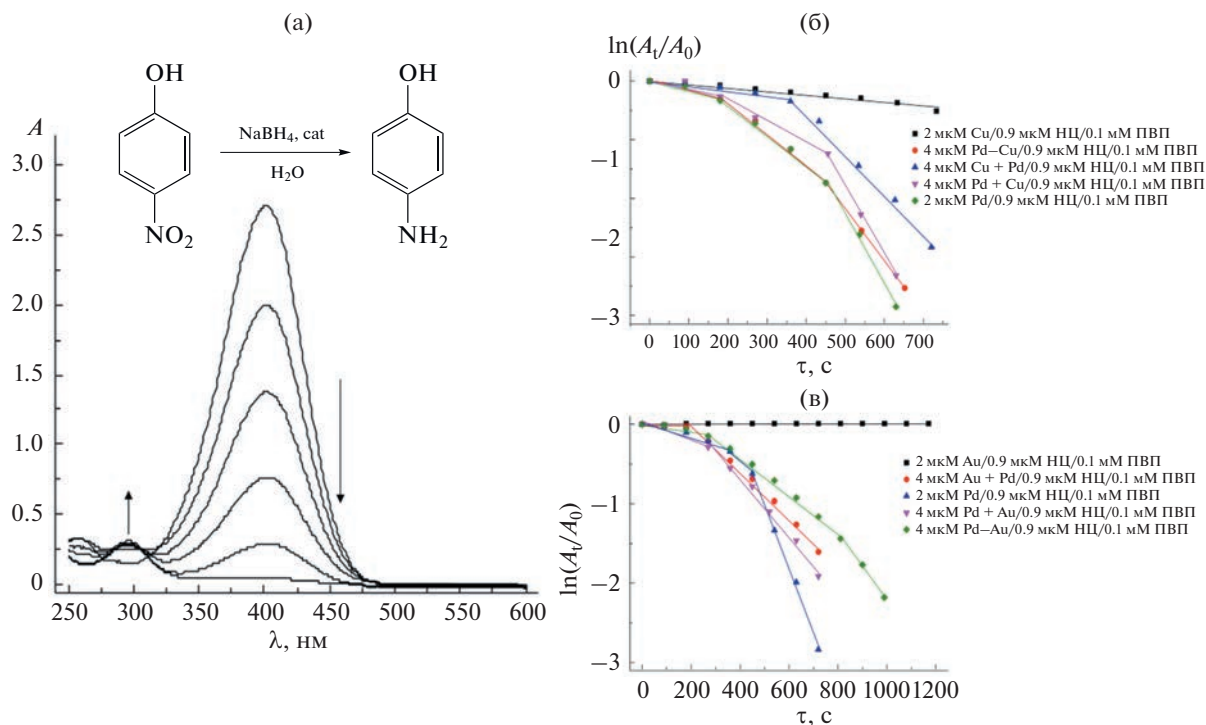


Рис. 19. Восстановление *p*-нитрофенола (0.1 мМ) боргидридом натрия (5.0 мМ), катализируемое наноккомпозитами Pd@ПВП/НЦ, Cu@ПВП/НЦ, Au@ПВП/НЦ, Pd + Cu@ПВП/НЦ, Cu + Pd@ПВП/НЦ, Pd–Cu@ПВП/НЦ, Pd + Au@ПВП/НЦ, Au + Pd@ПВП/НЦ и Pd–Au@ПВП/НЦ; изменения в UV-VIS спектре реакционной смеси после добавления катализатора Pd@ПВП/НЦ (а); полулогарифмическая кинетическая кривая для наноккомпозитов ПВП, НЦ и биметалла с Pd и Cu (б), биметалла с Pd и Au (в); A_0 – оптическая плотность до добавления катализатора, A_t – текущая оптическая плотность; H_2O , 25°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют об эффективном метилвиологен-медиаторном электрохимическом восстановлении ионов $Cu(II)$, $Pd(II)$ и $Au(I)$ до H_2 , при этом процессы восстановления осуществлялись как при последовательном генерировании соответствующих металлов, так и при совместном получении H_2 . В ходе электросинтезов образуются наноккомпозиты НЦ Pd–Cu и Pd–Au, количественно стабилизированные полимером ПВП на поверхности НЦ. Получаемые в ходе электролизов НЦ–Cu со временем на воздухе окисляются, образуя наноккомпозит НЦ Pd с оксидом Cu_2O , стабилизированный ПВП на НЦ. Анализ получаемых наноккомпозитов НЦ Pd с Cu_2O или Au показывает формирование преимущественно сферических частиц с размером от 4 до 50 нм в зависимости от метода получения. При этом наименьшим размером как в случае Pd–Cu, так и Pd–Au обладают частицы, полученные при совместном электровосстановлении ионов обоих металлов, в то время как в других наноккомпозитах преимущественно образуются частицы с двумя преобладающими размерами, соответствующими средним размерам отдельных металлов Au и Pd или оксида меди. Размеры же кристаллитов наноккомпозитов металлов и куприта находятся в диа-

пазоне 0.8–24 нм. Данные ПРД подтверждают окисление на воздухе металлической меди до оксида фиксированием дифракционных пиков куприта в образце с медью. При этом в образцах биметалла PdCu регистрируются только пики от кристаллитов палладия, что, скорее всего, связано с очень малым размером образующегося оксида и не позволяет фиксировать дифракционные пики куприта. На дифрактограммах наноккомпозитов Pd–Au наблюдаются дифракционные пики крупных кристаллитов золота (до 24 нм) и мелких кристаллитов палладия (0.8–10 нм). В получаемых наноккомпозитах с Pd и Au образуется смесь крупных кристаллитов Au и НЦ–Pd. Полученные наноккомпозиты проявили каталитическую активность в реакции восстановления *p*-нитрофенола. При введении каталитически менее активных частиц Cu (Cu_2O) и Au к частицам палладия каталитическая активность Pd либо практически сохраняется, как это происходит в присутствии Cu_2O , либо, как это видно в случае с Au, приводит к снижению каталитической активности. Таким образом, при необходимости снижения каталитической активности Pd в той или иной реакции, осуществить этот процесс возможно дополнительным введением к металлу Au. Присутствие же Cu_2O не будет влиять на активность НЦ–Pd.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0424857023110063 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kuncser, V., Coman, S.M., Kemnitz, E., and Parvulescu, V.I., Magnetic nanocomposites for an efficient valorization of biomass, *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, p. 17D724.
- Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*, М.: Химия, 2000. 671 с. [Pomogaylo, A.D., Rosenberg, A.S., and Uflyand, I.E. *Nanoparticles of metals in polymers* (in Russian), Moscow: Khimiya, 2002. 671 p.]
- Daniel, M.C. and Astruc, D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 293.
- Wang, A., Li, J., and Zhang, T., Heterogeneous single-atom catalysis, *Nature Rev. Chem.*, 2018, vol. 2, p. 65.
- Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., and Ortiz-Méndez, U. *Handbook of less-common nanostructures*, New York: CRC Press, 2012. 862 p.
- Янилкин, В.В., Насретдинова, Г.Р., Кокорекин, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов. *Успехи химии*. 2018. Т. 87. С. 1080. [Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., and Kokorekin, V.A., Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol. 87, p. 1080.]
- Суздальев, И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (2-е изд.)*. М.: КомКнига, 2006. 589 с. [Suzdalev, I.P., *Nanotechnology. Physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials*. Moscow: KomKniga, 2006. 589 p.]
- Анаников, В.П., Хемчан, Л.Л., Иванова, Ю.В., Бухтияров, В.И., Сорокин, А.М., Просвирин, И.П., Вацадзе, С.З., Медведько, А.В., Нуриев, В.Н., Дильман, А.Д., Левин, В.В., Коптюг, И.В., Ковтунов, К.В., Живонитко, В.В., Лихолобов, В.А., Романенко, А.В., Симонов, П.А., Ненайденко, В.Г., Шматова, О.И., Музалевский, В.М., Нечаев, М.С., Асаченко, А.Ф., Морозов, О.С., Джеваков, П.Б., Осипов, С.Н., Воробьева, Д.В., Топчий, М.А., Зотова, М.А., Пономаренко, С.А., Борщев, О.В., Лупоносов, Ю.Н., Ремпель, А.А., Валеева, А.А., Стахеев, А.Ю., Турова, О.В., Машковский, И.С., Сысолятин, С.В., Малыхин, В.В., Бухтиярова, Г.А., Терентьев, А.О., Крылов, И.Б. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью. *Успехи химии*. 2014. Т. 83. С. 885. [Ananikov, V.P., Khemchyan, L.L., Ivanova, Yu.V., Bukhtiyarov, V.I., Sorokin, A.M., Prosvirin, I.P., Vatsadze, S.Z., Medved'ko, A.V., Nuriev, V.N., Dilmann, A.D., Levin, V.V., Koptug, I.V., Kovtunov, K.V., Zhivonitko, V.V., Likholobov, V.A., Romanenko, A.V., Simonov, P.A., Nenajdenko, V.G., Shmatova, O.I., Muzalevskiy, V.M., Nechaev, M.S., Asachenko, A.F., Morozov, O.S., Dzhevakov, P.B., Osipov, S.N., Vorobyeva, D.V., Topchiy, M.A., Zotova, M.A., Ponomarenko, S.A., Borshchev, O.V., Luponosov, Yu.N., Rempel, A.A., Valeeva, A.A., Stakheev, A.Yu., Turova, O.V., Mashkovskiy, I.S., Sysolyatin, S.V., Malykhin, V.V., Bukhtiyarova, G.A., Terent'ev, A.O., and Krylov, I.B., Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision, *Russ. Chem. Rev.*, 2014, vol. 83, p. 885.]
- Shaabani, A. and Mahyari, M., PdAu Alloy Nanoparticles Encapsulated by PPI-g-MWCNTs as a Novel Catalyst for Chemoselective Hydrogenation of Alkenes Under Mild Conditions, *Catal. Lett.*, 2013, vol. 143, p. 1277.
- Li, X., Zeng, Z., Hu, B., Qian, L., and Hong, X., Surface-Atom Dependence of ZnO-Supported Ag@Pd Core@Shell Nanocatalysts in CO₂ Hydrogenation to CH₃OH, *Chem. Cat. Chem.*, 2017, vol. 9, p. 924.
- Zhang, Y., Diao, W., Monnier, J.R., and Williams, C.T., Pd–Ag/SiO₂ bimetallic catalysts prepared by galvanic displacement for selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, vol. 5, p. 4123.
- Heshmatpour, F., Abazari, R., and Balalaie, S., Preparation of monometallic (Pd, Ag) and bimetallic (Pd/Ag, Pd/Ni, Pd/Cu) nanoparticles via reversed micelles and their use in the Heck reaction, *Tetrahedron*, 2012, vol. 68, p. 3001.
- Wu, Y., Wang, D., Zhao, P., Niu, Z., Peng, Q., and Li Y., Monodispersed Pd–Ni Nanoparticles: Composition Control Synthesis and Catalytic Properties in the Miyaura-Suzuki Reaction, *Inorg. Chem.*, 2011, vol. 50, p. 2046.
- Ru, Y., Huang, Y., Wang, Y., and Dai, L., Pd–Cu alloy nanoparticle supported on amine-terminated ionic liquid functional 3D graphene and its application on Suzuki cross-coupling reaction, *Appl. Organometal. Chem.*, 2019, vol. 33, p. e5198.
- Chen, M., Zhang, Z., Li, L., Liu, Y., Wang, W., and Gao, J., Fast synthesis of Ag–Pd@reduced graphene oxide bimetallic nanoparticles and their applications as carbon–carbon coupling catalysts, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 30914.
- Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Y.N., Evtugdin, V.G., Gubaidullin, A.T., Ziganshina, A.Y., and Yanilkin, V.V., Methylviologen mediated electrochemical synthesis of catalytically active ultrasmall bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 149.
- Lee, G., Nguyen, N.-A., Nguyen, V.-T., Larina, L.L., Chuluunbat, E., Park, E., Kim, J., Choi, H.-S., and Keidar, M., High entropy alloy electrocatalyst synthesized using plasma ionic liquid reduction, *J. Solid State Chem.*, 2022, vol. 314, p. 123388.
- Liu, J., Lan, L., Li, R., Liu, X., and Wu, C., Agglomerated Ag–Pd catalyst with performance for hydrogen generation from formic acid at room temperature, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016, vol. 41, p. 951.
- Бондарчук, И.С., Мамонтов, Г.В. Роль PdAg-интерфейса в биметаллических катализаторах Pd Ag/SiO₂ в низкотемпературном окислении СО. *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. С. 382. [Bondarchuk, I.S. and Mamontov, G.V., Role of PdAg Interface in Pd–Ag/SiO₂ Bimetallic Catalysts in Low-Temperature Oxidation of

- Carbon Monoxide, *Kinetics and Catalysis*, 2015, vol. 56, p. 379.]
20. Santhanalakshmi, J. and Venkatesan, P., Mono and bimetallic nanoparticles of gold, silver and palladium-catalyzed NADH oxidation-coupled reduction of Eosin-Y, *J. Nanopart. Res.*, 2011, vol. 13, p. 479.
 21. Liu, X., Conte, M., He, Q., Knight, D.W., Murphy, D.M., Taylor, S.H., Whiston, K., Kiely, C.J., and Hutchings, G.J., Catalytic Partial Oxidation of Cyclohexane by Bimetallic Ag/Pd Nanoparticles on Magnesium Oxide, *Chem. Eur. J.*, 2017, vol. 23, p. 11834.
 22. An, C., Kuang, Y., Fu, C., Zeng, F., Wang, W., and Zhou, H., Study on Ag–Pd bimetallic nanoparticles for electrocatalytic reduction of benzyl chloride, *Electrochem. Commun.*, 2011, vol. 13, p. 1413.
 23. Benipal, N., Qi, J., Liu, Q., and Li, W., Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells, *Appl. Catal.*, 2017, vol. 210, p. 121.
 24. Han, X.-W., Guo, S., Li, T., Peng, J., and Pan, H., Construction of Ag/3D-reduced graphene oxide nanocomposite with advanced catalytic capacity for 4-nitrophenol and methylene blue, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, vol. 650, p. 128688.
 25. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Nastapova, N.V., and Osin, Y.N., Fullerene Mediated Electrosynthesis of Silver Nanoparticles in Toluene-DMF, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, vol. 7, p. M55.
 26. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., and Gubaidullin, A.T., Fullerene mediated electrosynthesis of Au/C₆₀ nanocomposite, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, vol. 6, no. 4, p. M19.
 27. An, K. and Somorjai, G.A., Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies, *Catal. Lett.*, 2015, vol. 145, p. 233.
 28. Zhang, S., Wu, Q., Tang, L., Hu, Y., Wang, M., Zhao, J., Li, M., Han, J., Liu, X., and Wang, H., Individual High-Quality N-Doped Carbon Nanotubes Embedded with Nonprecious Metal Nanoparticles toward Electrochemical Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, p. 39757.
 29. Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., and Smirnova, N.V., Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MOx/C supports and Pt/MOx/C electrocatalysts for low-temperature fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 46, p. 1245.
 30. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Alexandrin, A.S., Maslova, O.A., Rakhmatullin, A.I., and Smirnova, N.V., Electrochemically synthesized Pt/ TiO₂/C catalysts for direct methanol fuel cell applications, *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 67.
 31. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Ziganshina, A.Yu., Two-step one-pot electrosynthesis and catalytic activity of the CoO–CoO·xH₂O supported silver nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 829.
 32. Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Зиганшина, А.Ю., Янилкин, В.В. Двухстадийный электросинтез и каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pd на носителе из CoO–CoO·xH₂O. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. Т. 69. С. 241. [Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Two-step electrosynthesis and catalytic activity of CoO–CoO·xH₂O-supported Ag, Au, and Pd nanoparticles, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, p. 241.]
 33. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., CoO–xCo(OH)₂ supported silver nanoparticles: electrosynthesis in acetonitrile and catalytic activity, *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, p. 456.
 34. Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Two-step mediated electrosynthesis and catalytic activity of Au/Cu₂O@poly(N-vinylpyrrolidone) nanocomposite, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, vol. 9, p. 061007.
 35. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Gubaidullin, A.T., Evtyugin, V.G., and Yanilkin, V.V., The two-step electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with iron(II) oxide-hydroxide, *New J. Chem.*, 2022, vol. 46, p. 2380.
 36. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Evtyugin, V.G., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, Pd nanoparticles with aluminum(III), zinc(II), and titanium(IV) oxide-hydroxides, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 2271.
 37. Sun, Q., Zhai, W., Hou, G., Feng, J., Zhang, L., Si, P., Guo, S., and Ci, L., () In Situ Synthesis of a Lithophilic Ag-Nanoparticles-Decorated 3D Porous Carbon Framework toward Dendrite-Free Lithium Metal Anodes, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, p. 15219.
 38. Padbury, R.P., Halbur, J.C., Krommenhoek, P.J., Tracy, J.B., and Jur, J.S., Thermal Stability of Gold Nanoparticles Embedded within Metal Oxide Frameworks Fabricated by Hybrid Modifications onto Sacrificial Textile Templates, *Langmuir*, 2015, vol. 31, p. 1135.
 39. Landge, V.K., Sonawane, S.H., Manickam, S., Bhaskar Babu, G.U., and Boczkaj, G., Ultrasound-assisted wet-impregnation of Ag–Co nanoparticles on cellulose nanofibers: Enhanced catalytic hydrogenation of 4-nitrophenol, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, vol. 9, p. 105719.
 40. Azetsu, A., Koga, H., Isogai, A., and Kitaoka T., Synthesis and Catalytic Features of Hybrid Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanofibers, *Catalysts*, 2011, vol. 1, p. 83.
 41. Khan, S.A., Khan, S.B., Farooq, A., and Asiri, A.M., A facile synthesis of CuAg nanoparticles on highly porous ZnO/carbon black-cellulose acetate sheets for nitroarene and azo dyes reduction/degradation, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, vol. 130, p. 288.
 42. Kaushik, M. and Moores, A., Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis, *Green Chem.*, 2016, vol. 18, p. 622.
 43. ЯНИЛКИН, В.В., ФАЗЛЕЕВА, Р.Р., НАСРЕТДИНОВА, Г.Р., ОСИН, Ю.Н., ЖУКОВА, Н.А., МАМЕДОВ, В.А. Бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазол[3,4-f]хиноксалин – новый медиатор для электросинтеза наночастиц металлов. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 710. [Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Zhukova, N.A., and Mamedov, V.A., Benzimidazo[1',2':1,2]quinolino[4,3-b][1,2,5]oxodiazolo[3,4-f]quinoxaline – New Mediator for Electrosynthesizing Metal Nanoparticles, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 646.]
 44. Янилкин, В.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Жукова, Н.А., Самигуллина, А.И., Губайдуллин, А.Т., Мамедов, В.А. Медиаторный электросинтез и каталитическая активность наноконкомпозитов наночастиц металлов с поли(Н-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 34. [Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Zhukova, N.A., Sami-

- gullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Mamedov, V.A., Mediated electrosynthesis and catalytic activity of metal nanoparticles nanocomposites with poly(N-vinylpyrrolidone) and nanocellulose, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 30.]
45. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Samigullina A.I., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., An Effective Producing Method of Nanocomposites of Ag, Au, and Pd Nanoparticles with Poly(N-vinylpyrrolidone) and Nanocellulose, *Electrocatalysis*, 2021, vol. 12, p. 225.
 46. Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Губайдуллин, А.Т., Янилкин, В.В. Электрохимический способ получения глобул ультрамалых наночастиц родия с поли(*N*-винилпирролидоном) на поверхности волокон наноцеллюлозы. *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. Т. 70. С. 1908. [Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Electrochemical method for producing globules of ultrasmall rhodium nanoparticles with poly(N-vinylpyrrolidone) bound to the surface of nanocellulose fibers, *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2021, vol. 70, p. 1908.]
 47. Reddy, K.R., Kumar, N.S., Reddy, P.S., Sreedhar, B., and Kantam, M.L., Cellulose supported palladium(0) catalyst for Heck and Sonogashira coupling reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, vol. 252, p. 12.
 48. Lam, E., Hrapovic, S., Majid, E., Chong, J.H., and Luong, J.H.T., Catalysis using gold nanoparticles decorated on nanocrystalline cellulose, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 3, p. 997.
 49. Tang, J., Sisler, J., Grishkewich, N., and Tam, K.C., Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2017, vol. 494, p. 397.
 50. Drogat, N., Granet, R., Sol, V., Memmi, A., Saad, N., Koerkamp, C.K., Bressollier, P., and Krausz, P., Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals, *J. Nanoparticle Res.*, 2011, vol. 13, p. 1557.
 51. Berndt, S., Wesarg, F., Wiegand, C., Kralisch, D., and Müller, F.A., Antimicrobial porous hybrids consisting of bacterial nanocellulose and silver nanoparticles, *Cellulose*, 2013, vol. 20, p. 771.
 52. Schlesinger, M., Giese, M., Blusch, L.K., Hamad, W.Y., and MacLachlan, M.J., Chiral Nematic Cellulose-Gold Nanoparticle Composites from Mesoporous Photonic Cellulose, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 530.
 53. Liu, H., Wang, D., Shang, S., and Song, Z., Synthesis and characterization of Ag–Pd alloy nanoparticles/carboxylated cellulose nanocrystals nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, p. 38.
 54. Zhang, T., Wang, W., Zhang, D., Zhang, X., Ma, Y., Zhou, Y., and Qi, L., Biotemplated Synthesis of Gold Nanoparticle–Bacteria Cellulose Nanofiber Nanocomposites and Their Application in Biosensing, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, vol. 20, p. 1152.
 55. Кокорекин, В.А., Гамаюнова, А.В., Янилкин, В.В., Петросян, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц меди в растворе. *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 11. С. 2035. [Kokorekin, V.A., Gamayunova, A.V., Yanilkin, V.V., Petrosyan, V.A. Mediated electrochemical synthesis of copper nanoparticles in solution bulk, *Russ. Chem. Bull. (in Russian), Int. Ed.*, 2017, no. 11, p. 2035.]
 56. da Silva, A., Rodrigues, T., Haigh, S.J., and Camargo, P., Galvanic Replacement Reaction: Recent Developments for Engineering Metal Nanostructures towards Catalytic Applications, *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, p. 7135.
 57. Papaderakis, A., Mintsouli, I., Georgieva, J., and Sotiropoulos S., Electrocatalysts Prepared by Galvanic Replacement, *Catalysts*, 2017, vol. 7, p. 80.
 58. Hosseini, S.R., Ghasemi, S., and Ghasemi S.A., Fabrication and Performance Evaluation of Pd–Cu Nanoparticles for Hydrogen Evolution Reaction, *Chem. Select*, 2019, vol. 4, p. 6854.
 59. Teng, X., Wang, Q., Liu, P., Han, W., Frenkel, A.I., Wen, W., Marinkovic, N., Hanson, J.C., and Rodriguez J.A., Formation of Pd/Au Nanostructures from Pd Nanowires via Galvanic Replacement Reaction, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 1093.
 60. Насретдинова, Г.Р., Фазлеева, Р.Р., Осин, Ю.Н., Губайдуллин, А.Т., Янилкин, В.В. Метилвиologen-медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра восстановлением наносфер AgCl, стабилизированных хлоридом цетилтриметиламмония. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 31. [Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Y.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Methylviologen mediated electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reduction of AgCl nanospheres stabilized with cetyltrimethylammonium chloride, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 31.]
 61. Deng, D., Cheng, Y., Jin, Y., Qi, T., and Xiao, F., Antioxidative effect of lactic acid-stabilized copper nanoparticles prepared in aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 23989.
 62. Amendola, V. and Meneghetti, M., Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, p. 3805.
 63. Usman, M.S., Ibrahim, N.A., Shameli, K., Zainuddin, N., and Yunus, W.M.Z.W., Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods, *Molecules*, 2012, vol. 17, p. 14928.
 64. Lara, P. and Philippot, K., The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, vol. 4, p. 2445.
 65. Babji, P. and Rao, V.L., Catalytic reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol by using Fe₂O₃–Cu₂O–TiO₂ nanocomposite, *Int. J. Chem. Stud.*, 2016, vol. 4, p. 123.
 66. Pradhan, N., Pal, A., and Pal, T., Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds, *Colloids Surf. A*, 2002, vol. 196, p. 247.
 67. Ma, T., Yang, W., Liu, S., Zhang H., and Liang, F., A Comparison Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Nanospheres and Gold Nanostars, *Catalysts*, 2017, vol. 7, p. 38.