

## БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pt–Ag-КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА МЕЗОПОРИСТЫЙ ОКСИД КРЕМНИЯ МСМ-41, В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА

© 2024 г. А. С. Савельева<sup>a</sup>, Е. В. Евдокимова<sup>a</sup>, Г. В. Мамонтов<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Ленина пр-т, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: grigorijmamontov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.

После доработки 22.06.2024 г.

Принята к публикации 24.06.2024 г.

Синтезирован мезопористый МСМ-41 с удельной площадью поверхности 1134 м<sup>2</sup>/г. На его основе методом пропитки по влагоемкости приготовлены нанесенные моно- и биметаллические катализаторы Pt–Ag с различным соотношением металлов. Методами РФА, ЭСДО показано, что после восстановительной высокотемпературной обработки катализаторы Pt–Ag на поверхности сформировались контактирующие Pt и Ag металлические наночастицы. Методом ТПВ–Н<sub>2</sub> показано повышение реакционной способности биметаллических катализаторов по сравнению с монометаллическими за счет взаимодействия AgO<sub>x</sub>- и PtO<sub>y</sub>-центров. Катализаторы были исследованы в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия. Установлено значительное увеличение скорости восстановления 4-нитрофенола на биметаллических катализаторах за счет синергетического эффекта Pt и Ag.

**Ключевые слова:** платина, серебро, биметаллические катализаторы, МСМ-41, синергетический эффект, восстановление 4-нитрофенола

DOI: 10.31857/S0044457X24110133, EDN: JKGRWL

### ВВЕДЕНИЕ

Нитрофенолы представляют собой класс высокотоксичных и не подвергающихся биоразложению органических загрязнителей, встречающихся в отходах красильной и фармацевтической промышленности, выбросах промышленных производств [1]. Актуальной задачей является поиск удобного и эффективного метода удаления нитрофенолов из водной среды, наиболее привлекательным из которых является каталитическое гидрирование. В качестве катализаторов восстановления ароматических нитросоединений могут выступать Ag [2], Pd [3], Pt [4], Au [5], а также Fe [6], Co [7], Cu [8]. При этом Ag-катализаторы могут проявлять сопоставимую или более высокую активность по сравнению с Pt и Pd [9]. Показано, что каталитические свойства нанесенного Ag могут зависеть от способа нанесения [10], природы носителя [11, 12].

Pt-катализаторы, нанесенные на оксидные носители (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и др.), широко ис-

пользуются в различных типах реакций: окисления летучих органических соединений [13, 14], восстановления [15, 16], включая селективное восстановление ароматических нитросоединений, в том числе нитрофенолы, в соответствующие амины [17, 18] и пр. Аминофенолы, образующиеся в результате гидрирования, менее токсичны и легче минерализуются, чем нитрофенолы. Увеличение каталитической активности Pt-катализаторов может быть достигнуто при введении второго компонента, например серебра, и организации биметаллических частиц на поверхности носителя. Замена части платины на более доступное серебро также позволит снизить стоимость катализатора. Биметаллические наночастицы могут иметь различную структуру (контактирующие частицы, ядро–оболочка, сплав, твердый раствор) в зависимости от природы и содержания металлов, взаимодействия металла с подложкой, атмосферы и температуры активации [19]. Среди всех биметаллических структур наночастицы сплавов привлека-

ют все большее внимание, поскольку сплавление вызывает многочисленные изменения физико-химических свойств металлических компонентов [20, 21]. С точки зрения каталитических свойств для биметаллических частиц важны два эффекта: геометрический и электронный. Первый определяет количество атомов в определенной геометрической ориентации, необходимое для усиления конкретной каталитической реакции, а второй касается модификации распределения электронной плотности вследствие образования недостающих связей. Перераспределение электронной плотности между двумя контактирующими металлами приводит к повышению активации реагентов реакции как в окислительных, так и восстановительных процессах. Эти два эффекта обычно присутствуют одновременно и приводят к улучшению каталитической активности биметаллических соединений.

Синергетический эффект благородных металлов, в том числе Pt и Ag, Pd и Ag, широко обсуждается в литературе [22–25]. Во многих случаях в качестве носителя используются “активные” оксиды, в частности  $\text{CeO}_2$ , который за счет сильного взаимодействия с нанесенными металлами в значительной мере влияет на их свойства [26, 27, 28]. Для выявления синергетического действия в биметаллических катализаторах Ag-Pt интересно использовать “инертные” носители, чтобы снизить влияние носителя на структуру и электронное состояние нанесенных металлов. Наиболее подходящим для этой задачи является оксид кремния. При этом использование мезопористых структурированных оксиднокремниевых материалов, таких как MCM-41, в качестве носителя представляет большой интерес, поскольку особая структура MCM-41, представляющая собой упорядоченную гексагональную упаковку открытых цилиндрических пор диаметром 3–4 нм, может выступать в качестве “nano-реакторов” для образования нанесенных частиц малого размера [29, 30].

Целью данной работы был синтез биметаллических катализаторов Pt-Ag/MCM-41 с различным мольным соотношением металлов и установление влияния взаимодействия нанесенных компонентов на физико-химические характеристики и каталитические свойства в реакции восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носитель – мезопористый оксид кремния со структурой MCM-41 – был синтезирован гидротермальным методом из промышленного жидкого стекла (ООО “Промстекло”, Россия) (неэтиометрический силикат натрия с  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \sim 3$ ) с добавкой цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ, Sigma Aldrich) в качестве темплата [31]. В раствор жидкого стекла добавляли ЦТАБ с соотношением ЦТАБ :  $\text{H}_2\text{O} : \text{Si} = 0.075 : 4200 : 1$ , затем подвергали гидротермальной обработке при температуре 110°C в течение 16 ч. Полученный осадок фильтровали и отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Далее прокаливали в атмосфере воздуха при 540°C в течение 10 ч.

Нанесенные биметаллические катализаторы готовили последовательной пропиткой водными растворами  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{AgNO}_3$  соответствующих концентраций с расчетным суммарным содержанием металлов до 5 мас. %. Навеску MCM-41 пропитывали раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , затем сушили и прокаливали в воздухе при 500°C, далее восстанавливали в смеси 10%-ного  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при 500°C, чтобы перевести платину в металлическое состояние и удалить примеси хлора (образцы 1.5Pt/MCM-41, 3Pt/MCM-41, 5Pt/MCM-41) (схема 1).

Для получения биметаллических катализаторов Pt-содержащие образцы (или MCM-41) пропитывали водным раствором  $\text{AgNO}_3$  необходимой концентрации для достижения суммарного содержания металлов 5 мас. %. Затем образцы сушили и прокаливали в атмосфере

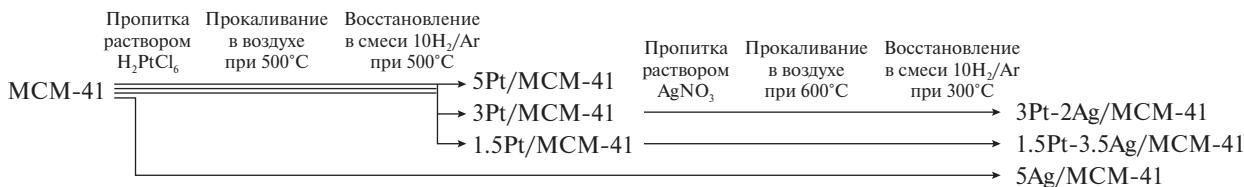


Схема 1. Схема синтеза и обработок катализаторов.

**Таблица 1.** Текстурные характеристики и химический состав образцов моно- и биметаллических катализаторов Pt–Ag/MCM-41

Образец	w(Pt), %	w(Ag), %	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{пор}}^*$ , нм
MCM-41	—	—	1134	1.23	3.78
1.5Pt/MCM-41	1.56	—	977	0.91	3.66
3Pt/MCM-41	3.08	—	946	0.83	3.62
5Pt/MCM-41	4.71	—	944	0.71	3.59
5Ag/MCM-41	—	4.98	906	0.93	3.59
1.5Pt-3.5Ag/MCM-41	1.56	3.15	824	0.71	3.39
3Pt-2Ag/MCM-41	3.08	1.61	820	0.71	3.39

\*Максимум распределения пор по методу DFT.

воздуха при 600°C. Для перевода металлов в металлическое состояние образцы катализаторов на финальной стадии восстанавливали в потоке 10%-ного H<sub>2</sub>/Ar при 300°C. Таким образом, была получена серия моно- и биметаллических катализаторов (5Ag/MCM-41, 5Pt/MCM-41, 1.5Pt/MCM-41, 3Pt/MCM-41 и 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41, 3Pt-2Ag/MCM-41) с массовым содержанием металлов до 5 мас. %. Химический состав катализаторов, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, приведен в табл. 1.

Текстурные характеристики образцов исследованы методом низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> на анализаторе 3Flex (Micromeritics, США). Определение площади удельной поверхности MCM-41 и нанесенных катализаторов проводили по методу БЭТ по спрямлению изотермы адсорбции в области относительных давлений  $P/P^0$  от 0.05 до 0.20. Для описания распределения пор по размерам MCM-41 был применен метод DFT [32, 33].

Реакционную способность образцов исследовали методом ТПВ-Н<sub>2</sub> на анализаторе AutoChem 2950 HP (Micromeritics, США). Предварительно образцы окисляли в потоке воздуха 20 мл/мин при 500°C в течение 10 мин со скоростью нагрева 10 град/мин, затем охлаждали и восстанавливали в смеси 10%-ного H<sub>2</sub>/Ar и скорости потока 20 мл/мин до температуры 600°C со скоростью 10 град/мин.

Фазовый состав катализаторов и носителя исследовали на дифрактометре Shimadzu 6000 с монохроматическим излучением CuK<sub>α</sub> в диапа-

зоне 20°–80°. Для исследования структуры MCM-41 дополнительно сканировали область 2°–20°. Идентификацию фазового состава образцов проводили с использованием базы PDF-2. ОКР частиц металлов рассчитывали по формуле Шеррера.

Химический состав катализаторов исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием рентгенофлуоресцентноволнового дисперсионного спектрометра XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Источником служила рентгеновская трубка с Rh-анодом, напряжением 40 кВ, током 95 мА и диафрагмой 10 мм.

УФ-видимые спектры образцов порошка получали в диапазоне длин волн 200–900 нм на спектрофотометре Cary100 (Varian, Австралия) в режиме диффузного отражения с использованием приставки DRA-CA-30I (Labsphere, США) и MgO в качестве эталонного образца. Спектры отражения преобразовывали в спектры поглощения с помощью функции Кубелки–Мунка:  $F(R) = (1 - R)^2/(2R)$ , где  $R$  – коэффициент отражения.

Каталитические свойства полученных систем исследовали в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол боргидридом натрия. Спектры поглощения нитрофенолят-иона регистрировали при  $\lambda = 400$  нм на спектрофлуориметре Solar CV 2203 (Беларусь). Реакцию проводили непосредственно в измерительной кювете при постоянном перемешивании 300 об/мин, 25°C и атмосферном давлении. Объем реакционной смеси во всех опытах составлял

2.5 мл. В кювету вносили 100 мкл  $7.5 \times 10^{-4}$  М раствора 4-НФ, 300 мкл 0.05 М раствора NaBH<sub>4</sub> и 2.08 мл воды. Затем в кювету вносили 20 мкл предварительно обработанной УЗ супензии катализатора с концентрацией 0.005 г/мл и начинали измерение изменения поглощения в режиме “кинетика”. После окончания реакции дополнительно регистрировали спектр реакционной смеси, а также с помощью газовой хроматографии подтверждали, что единственным продуктом реакции является 4-аминофенол.

Кинетику реакции каталитического восстановления 4-НФ описывали уравнением псевдо-первого порядка:

$$-dC/dt = k_{\text{эфф}} \cdot C$$

или в пересчете на количество нанесенного металла

$$-dC/(n_i \cdot dt) = k_{\text{уд}} \cdot C,$$

где  $k_{\text{эфф}}$  – эффективная (наблюдаемая) константа скорости, с<sup>-1</sup>;  $k_{\text{уд}}$  – удельная константа скорости, отнесенная к количеству металла в катализаторе, с<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>;  $n_i$  – количество металла/металлов, моль.

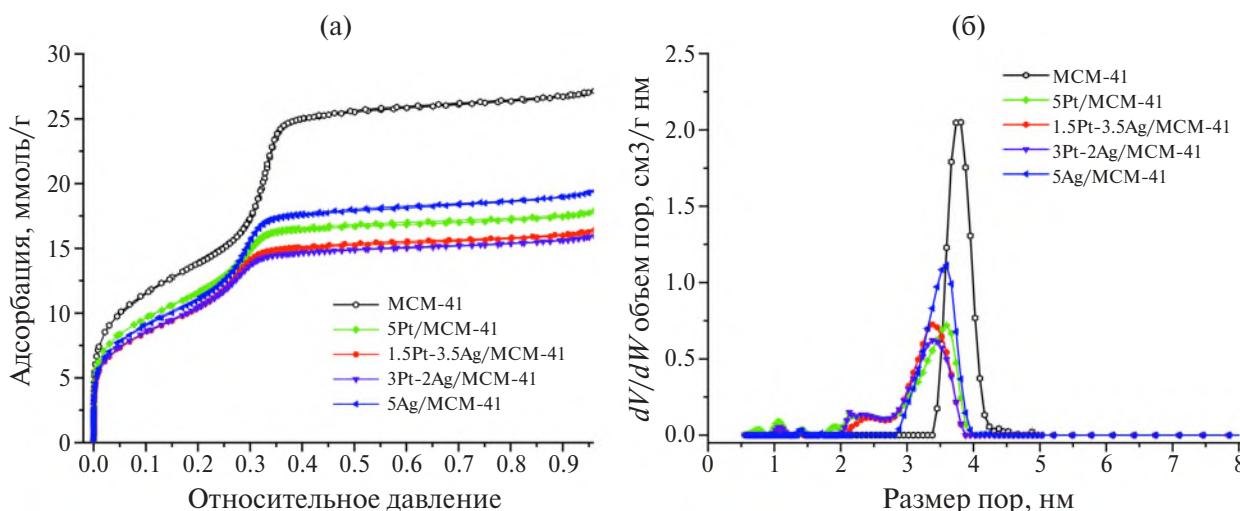
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма адсорбции азота MCM-41 относится к IV типу согласно классификации IUPAC [34]. На изотерме адсорбции MCM-41 (рис. 1а) можно выделить три участка в зависимости от механизма заполнения пор: до ~0.2  $P/P^0$  адсорбция протекает путем непрерывного роста пленок

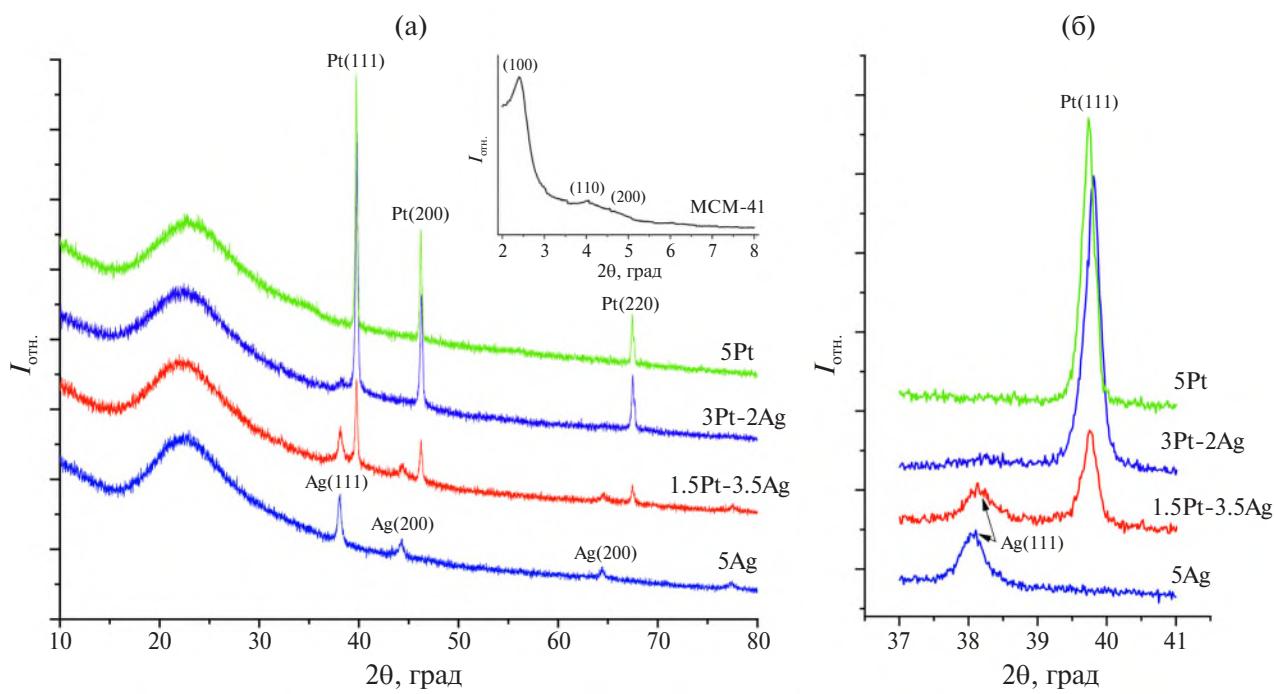
на стенках пор MCM-41; далее в диапазоне относительных давлений 0.2–0.35 происходит капиллярная конденсация в объеме узких мезопор. Петля гистерезиса, связанная с капиллярной конденсацией, отсутствует. Согласно распределению пор по размерам, рассчитанному по методу DFT (рис. 1б), в материале присутствуют однородные по размеру узкие мезопоры размером 3.78 нм, характерные для MCM-41. Носитель MCM-41 характеризуется удельной площадью поверхности  $S_{\text{уд}} = 1134 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 1).

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для моно- и биметаллических катализаторов также приведены на рис. 1а. При увеличении содержания Pt в нанесенных катализаторах характер изотерм адсорбции–десорбции не меняется, что свидетельствует о сохранении структуры носителя после пропитки раствором активного компонента. С увеличением содержания Pt наблюдается снижение площади удельной поверхности Pt-катализаторов, нанесенных на MCM-41 (табл. 1). На кривых распределения пор по размерам, рассчитанных по методу DFT, при увеличении количества нанесенной платины средний размер пор не изменяется и составляет 3.62–3.66 нм (рис. 1б), что может говорить о равномерном заполнении внутреннего пористого пространства MCM-41 Pt-частицами.

Нанесение серебра на Pt/MCM-41 приводит к дополнительному снижению площади поверхности биметаллических катализаторов, при этом максимум распределения пор по размерам для



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции–десорбции азота (а); распределение пор по размерам, рассчитанное по методу DFT, для полученных образцов. (б)



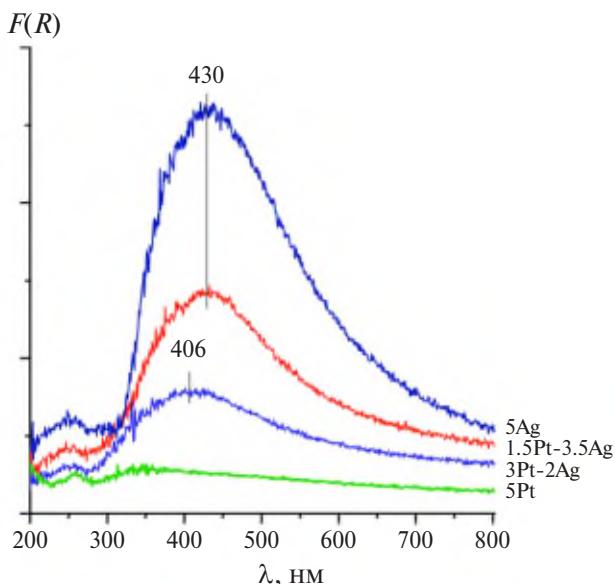
**Рис. 2.** Рентгенограммы МСМ-41; 5Ag/MСМ-41, 5Pt/MСМ-41 и биметаллических образцов Pt–Ag/MСМ-41 (а); отдельная область рентгенограммы 37°–41° (б).

биметаллических катализаторов смещается до 3.39 нм. Также с введением серебра в качестве второго металла наблюдается снижение общего объема пор до 0.71 см<sup>3</sup>/г (табл. 1).

Упорядоченная структура мезопористого носителя МСМ-41 подтверждена данными РФА (рис. 2а). На рентгенограмме присутствуют рефлексы в области малых углов (2°–6°), которые можно отнести к гексагональной решетке, типичной для материалов МСМ-41 [35]. По данным РФА, для всех монометаллических катализаторов Pt/MСМ-41 характерно образование крупных частиц платины с ОКР ~ 40 нм независимо от содержания Pt в составе образца. Вероятно, такой эффект связан со слабым взаимодействием анионов [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> с поверхностью МСМ-41, которые уже при прокаливании при 500°C в воздухе образуют крупные Pt-частицы на внешней поверхности МСМ-41 [36]. При высокотемпературной обработке подвижность Pt-металлических частиц, слабо закрепленных на поверхности МСМ-41, повышается, вследствие чего происходит их агломерация. Вероятно, крупные частицы платины локализованы на внешней поверхности МСМ-41, однако не исключено присутствие рентгеноаморфных дисперсных Pt-частиц внутри каналов МСМ-41, раз-

мер и подвижность которых ограничены геометрическим размером поры.

Серебро в монометаллическом 5Ag/MСМ-41 распределяется в виде более дисперсных металлических частиц с ОКР ~ 24 нм. Последующее введение серебра в катализаторы Pt/MСМ-41 не оказывает значимого влияния на размер кристаллитов платины. Для биметаллического образца 3Pt-2Ag/MСМ-41 обнаружено слабое смещение всех рефлексов Pt. Для рефлекса Pt (111) (рис. 2б) рассчитано межплоскостное расстояние  $d = 2.2633 \text{ \AA}$ , которое соответствует параметру ячейки кубической решетки. Установлено, что для монометаллического образца 5Pt/MСМ-41  $d = 2.2657 \text{ \AA}$ . Относительное отклонение параметра  $d$  моно- и биметаллического образца составляет 0.1%, что не может быть интерпретировано как образование твердых растворов или сплавов на основе Pt, при этом рефлексов серебра практически не наблюдается, что свидетельствует о высокодисперсном распределении Ag по поверхности катализатора. Более интенсивные рефлексы металлического серебра с ОКР ~ 20 нм наблюдаются на рентгенограмме образца 1.5Pt-3.5Ag/MСМ-41. Таким образом, по данным РФА, не происходит изменения параметра кристаллической решетки платины и серебра, что указы-



**Рис. 3.** Спектры ЭСДО синтезированных катализаторов, восстановленных при 500°C.

вает на отсутствие образования твердых Pt-Ag-растворов и/или сплавов. Однако это не исключает возможности взаимодействия двух металлов с образованием межфазной Pt-Ag-границы.

На рис. 3 представлены спектры ЭСДО для моно- и биметаллических Pt-Ag-катализаторов после обработки в восстановительной среде (500°C для Pt/MCM-41 и 300°C для содержащих серебро образцов). Монометаллические катализаторы Pt/MCM-41 поглощают в УФ- и видимой области незначительно. Широкий пик поглощения 5Ag/MCM-41 с максимумом 430 нм свидетельствует о наличии металлических частиц серебра [37]. Для биметаллического образца 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41 не наблюдается существенного изменения спектра ЭСДО по сравнению с монометаллическим содержащим серебро образцом, что указывает на отсутствие образования сплавных биметаллических частиц [38]. Однако для образца с меньшим содержанием серебра 3Pt-2Ag/MCM-41 наблюдается смещения пика плазмонного поглощения до 406 нм, что может говорить о взаимодействии электронных плотностей частиц Pt и высокодисперсных частиц Ag, а также возможное формирование структуры типа ядро-оболочка [39].

На рис. 4а приведены ТПВ-профили образцов Pt/MCM-41 после прокаливания в атмосфере воздуха при 500°C. На всех кривых поглощения водорода можно выделить две области: низ-

котемпературную – до 250°C и высокотемпературную – 250–600°C. Авторы [40] установили, что при –40°C на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливаются крупные 3D-частицы PtO<sub>2</sub>, слабо связанные с поверхностью носителя, затем при достижении температуры 25°C с максимумом поглощения при 110°C начинается восстановление планарных частиц PtO<sub>2</sub>, связанных с поверхностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [41] в профилях ТПВ-H<sub>2</sub> 1% Pt/MCM-41 наблюдали три максимума при 117, 387, 447°C, которые отнесли к слабо связанным с поверхностью окисленным формам Pt, закрепленным на поверхности PtO<sub>x</sub>-формам и центрам с сильным взаимодействием Pt<sup>x+</sup> с поверхностью носителя соответственно. В случае катализаторов Pt/MCM-41 поглощение водорода в области до 250°C с максимумом при 88°C (для образца 5Pt/MCM-41), вероятно, связано с восстановлением крупных частиц PtO<sub>2</sub>, находящихся на внешней поверхности MCM-41. Двухпиковую картину поглощения водорода в области 250–600°C можно отнести к последовательному восстановлению окисленных форм Pt<sup>4+</sup> и Pt<sup>2+</sup>, прочно связанных с сианольными группами поверхности MCM-41. Также низкоинтенсивные высокотемпературные максимумы могут соответствовать восстановлению PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>-форм, прочно связанным с поверхностью носителя [42, 43].

Для Ag/MCM-41 основное поглощение водорода наблюдается до 250°C с двумя выраженными максимумами – 50 и 102°C. Установлено, что для Ag-содержащих катализаторов, нанесенных на SiO<sub>2</sub>-носители, характерно образование кластерных и высокодисперсных окисленных форм серебра [37]. Максимум при 50°C может быть отнесен к восстановлению высокодисперсного AgO<sub>x</sub>, при более высокой температуре характерно восстановление дисперсных частиц Ag<sub>2</sub>O. В температурной области 250–500°C присутствует широкий малоинтенсивный пик поглощения водорода, что может быть связано с восстановлением окисленных форм серебра, сильно взаимодействующих с поверхностью кремнеземного носителя (Si—O—Ag) [37].

После нанесения Ag на поверхность катализаторов Pt/MCM-41 на кривых восстановления наблюдается один максимум поглощения водорода при 130°C, причем интенсивность его значительно выше по сравнению с монометаллическими образцами. [44]. Характер восстановления биме-

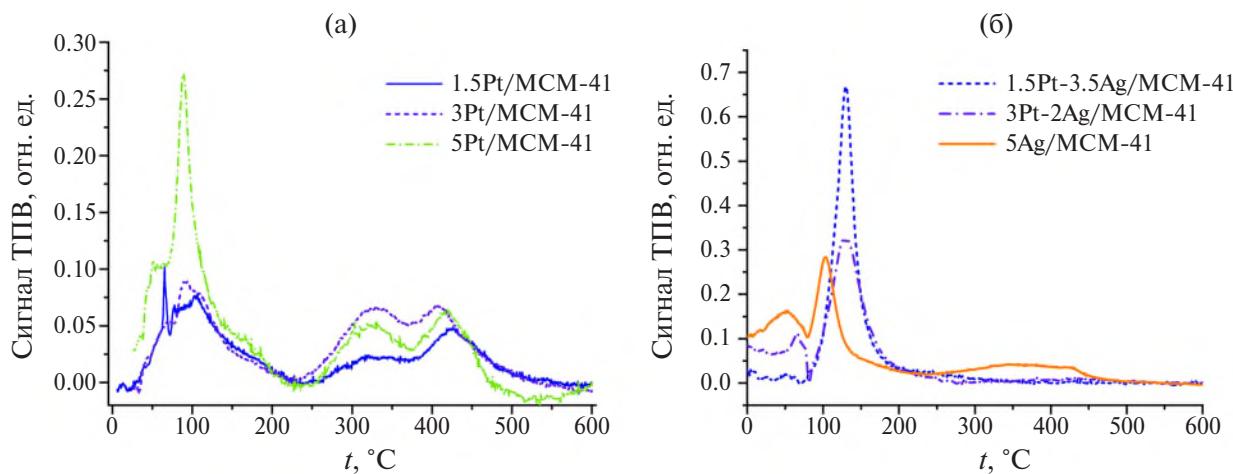


Рис. 4. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> образцов Pt/MCM-41 (а); профили ТПВ-Н<sub>2</sub> Ag/MCM-41 и образцов Pt-Ag/MCM-41 (б).

тальнических отличается от монометаллических Pt- и Ag-содержащих образцов. Появление максимума восстановления 130°C, отличающегося по температуре от восстановления монометаллических образцов и исчезновение остальных пиков поглощения водорода свидетельствует о взаимодействии AgO<sub>x</sub>- и PtO<sub>y</sub>-центров. В работе [45] показан схожий эффект в ТПВ-Н<sub>2</sub> для биметаллических PdRu-катализаторов, который объяснялся взаимодействием двух металлических наночастиц металлов, не образующих сплава. Можно отметить, что для биметаллических катализаторов наблюдается исчезновение пиков в области 250–450°C, связанных с восстановлением прочно связанных с поверхностью окисленных

Pt-центров. Это связано с их восстановлением при восстановительной предобработке при 500°C перед нанесением серебра.

На рис. 5 приведены кинетические кривые восстановления 4-нитрофенола на катализаторах Ag/MCM-41 и биметаллических Pt-Ag/MCM-41, восстановленных при 300°C, и катализаторах Pt/MCM-41, предвосстановленных при 500°C. Восстановление 4-НФ раствором NaBH<sub>4</sub> в отсутствие катализатора, как и на MCM-41, не наблюдалось. Кинетические кривые превращения 4-НФ на образцах Pt/MCM-41 характеризовались индукционным периодом ~2 мин, после чего наблюдалось медленное превращение 4-НФ в 4-АФ. Существенных различий в скоростях реак-

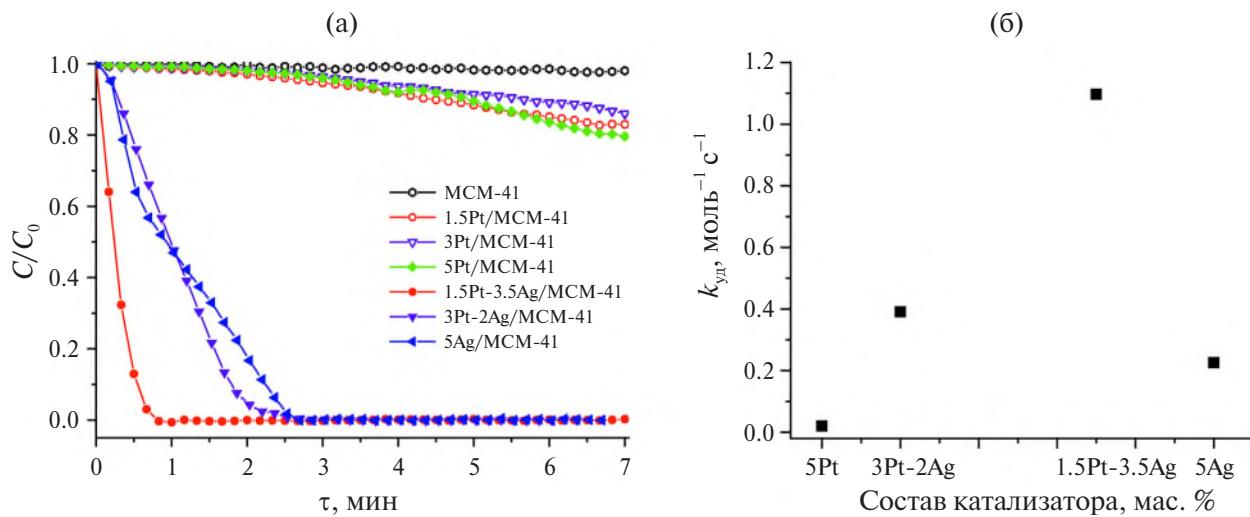


Рис. 5. Кинетические кривые восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия на моно- и биметаллических катализаторах Pt-Ag/MCM-41 (а); зависимость  $k_{ud}$  от состава катализатора (б).

ции на катализаторах Pt/MCM-41 с разным содержанием платины обнаружено не было. Восстановление 4-НФ на катализаторе 5Ag/MCM-41 происходит быстрее, константа скорости реакции составляет  $9.850 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Присутствие Pt и Ag на поверхности MCM-41 значительно увеличивает скорость восстановления 4-НФ. Константа скорости восстановления 4-НФ в присутствии 3Pt-2Ag/MCM-41 превосходит  $k_{\text{эф}}$  для монометаллического серебряного катализатора, однако эти значения сопоставимы между собой. Наибольшую активность показал биметаллический катализатор 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41,  $k_{\text{эф}}$  в его присутствии увеличивается более, чем в 4 раза по сравнению с 5Ag/MCM-41 и составляет  $40.615 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Для оценки влияния количества и соотношения введенных металлов была оценена константа скорости реакции к количеству моль Pt, Ag или их суммы ( $k_{\text{уд}}$ ). Удельная константа скорости реакции для образца 3Pt-2Ag/MCM-41 также сопоставима с 5Ag/MCM-41 и составляет  $390.9 \times 10^{-3}$  и  $225.9 \times 10^{-3}$  моль $^{-1}$  с $^{-1}$  соответственно. Константа скорости реакции в присутствии биметаллического катализатора 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41 максимальна среди всех исследуемых образцов и составляет  $1096.7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (табл. 2).

Из данных табл. 2 и рис. 5 очевидно, что активным центром восстановления 4-НФ выступает серебряная наночастица. В работе [46] приведена схема и подробно описано восстановление нитрофенола в растворе в присутствии NaBH<sub>4</sub> по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда для Ag-содержащих катализаторов. На первом этапе оба реагента (BH<sub>4</sub><sup>-</sup> и 4-НФ) адсорбируются на по-

верхности наночастиц Ag. Адсорбция BH<sub>4</sub><sup>-</sup> и 4-НФ протекает быстро и является равновесным процессом. Затем адсорбированные формы реагентов реагируют друг с другом, продукты реакции десорбируются с поверхности НЧ Ag.

Поскольку восстановление 4-НФ и образование H<sub>2</sub> являются конкурирующими процессами, то для металлов с низким значением перенапряжения выделения водорода, в том числе Pt, скорость рекомбинации адсорбированного водорода и образования H<sub>2</sub> превосходит скорость реакции восстановления 4-НФ. С этим связана низкая активность монометаллических катализаторов Pt/MCM-41.

Резкое увеличение константы скорости реакции наблюдается для биметаллического катализатора 1.5Pt-3.5Ag/MCM-41. Для таких металлов, как Ag (с относительно высоким перенапряжением водорода), предпочтительной реакцией является адсорбция 4-НФ, однако нельзя исключать участие водорода в этой реакции. Для сплавных биметаллических наночастиц Pt-Ag с соотношением Pt : Ag = 1 : 9 также обнаружено резкое увеличение скорости восстановления 4-НФ по сравнению с монометаллическими Pt- и Ag-наночастицами [47], что объясняется изменением электронных свойств поверхности сплавных наночастиц. Также авторами установлено, что катализитические свойства Pt-Ag-биметаллических катализаторов зависят от мольного соотношения металлов, наиболее активными являлись катализаторы с соотношением Ag : Pt = 1 : 9. В настоящей работе также показана тенденция к увеличению каталитической активности биметаллических катализаторов Pt-Ag/MCM-41 с уменьшением количества Pt. Показано, что увеличе-

**Таблица 2.** Константы скорости восстановления 4-НФ боргидридом натрия на моно- и биметаллических катализаторах Pt-Ag/MCM-41

Образец	$k_{\text{эф}} \times 10^3, \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{уд}} \times 10^3, \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
MCM-41	—	—
1.5Pt/MCM-41	0.615	81.0
3Pt/MCM-41	0.435	27.7
5Pt/MCM-41	0.484	20.0
5Ag/MCM-41	9.850	225.9
3Pt-2Ag/MCM-41	12.178	390.9
1.5Pt-3.5Ag/MCM-41	40.615	1096.7

ние каталитической активности может обеспечиваться не только за счет образования сплавов или твердых растворов Pt–Ag, но и за счет тесного контакта двух металлических наночастиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован мезопористый носитель с упорядоченной структурой MCM-41. На его основе приготовлена серия моно-(Ag/MCM-41; Pt/MCM-41) и биметаллических (Pt–Ag/MCM-41) нанесенных катализаторов с мольным соотношением металлов 1 : 1 и 1 : 4 (3Pt–2Ag/MCM-41; 1.5Pt–3.5Ag/MCM-41). Установлено, что при последовательной пропитке раствором предшественника Pt, а затем Ag, и высокотемпературной обработке в водородсодержащей смеси на поверхности формируются крупные частицы платины. Частицы серебра распределяются по поверхности в более дисперсном состоянии. При этом частицы Ag и Pt существуют в виде отдельных металлических фаз, контактирующих между собой с образованием соответствующей межфазной границы. Установлен синергетический эффект двух металлов, выраженный в значительном увеличении каталитической активности биметаллического катализатора 1.5Pt–3.5Ag/MCM-41 в реакции восстановления 4-НФ по сравнению с активностью соответствующих монометаллических катализаторов.

Таким образом, биметаллические катализаторы с преимущественным содержанием серебра и небольшими добавками Pt, нанесенные на инертные носители, в частности мезопористый упорядоченный оксид кремния со структурой MCM-41, являются перспективными катализаторами восстановительных процессов, могут применяться для восстановления нитроароматических соединений до соответствующих аминов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-10152.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu Ch., Wang X., Zhang J. et al.* // Environ. Pollut. 2021. V. 283. P. 117132.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117132>
2. *Pallares R.M., Karstens S.L., Arino T. et al.* // ACS Applied Nano Materials. 2023. V. 6. № 10. P. 8141.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01394>
3. *Chatterjee S., Bhattacharya S.K.* // ACS Omega. 2021. V. 6. № 32. P. 20746.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00896>
4. *Maric I., Drazic G., Radin E. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 607. P. 155073.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155073>
5. *Chen H., Zhuang Q., Wang H. et al.* // Colloids Surf., A. 2022. V. 649. P. 129459.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129459>
6. *Tokazhanov G., Han S., Lee W.* // Catal. Commun. 2021. V. 158. P. 106337.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106337>
7. *Zhang Yu., Han H., Ma Zh.* // Appl. Catal. A. 2023. V. 665. P. 119377.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119377>
8. *Filiz B.C.* // Adv. Powder Technol. 2020. V. 31. № 9. P. 3845.  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.07.026>
9. *Menumerov E., Hughes R.A., Neretina S.* // Nano Lett. 2016. V. 16. № 12. P. 7791.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03991>
10. *Chernykh M., Mikheeva N., Zaikovskii V. et al.* // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 580.  
doi:10.3390/catal1005058
11. *Li W., Ge X., Zhang H. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. P. 663.  
<https://doi.org/10.1039/C6QI00002A>
12. *Taratayko A., Larichev Yu., Zaikovskii V. et al.* // Catal. Today. 2021. V. 375. № 1. P. 576.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.001>
13. *Salaev M.A., Salaeva A.A., Kharlamova T.S. et al.* // Appl. Catal., B. 2021. V. 295. P. 120286.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120286>
14. *Zuo Sh., Wang X., Yang P. et al.* // Catal. Commun. 2017. V. 94. P. 52.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.02.017>
15. *Jeong Min Hye., So Jungseo., Oh Jinho et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 638. P. 158067.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158067>
16. *Виканова К.В., Редина Е.А., Капустин Г.И.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 56.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453722010277>
17. *Zhang Y., Zhou J.* // J. Catal. 2021. V. 395. P. 445.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.025>
18. *Lin L., Yao S., Gao R. et al.* // Nature Nanotechnology. 2019. V. 14. P. 354.  
<https://doi.org/10.1038/s41565-019-0366-5>
19. *Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 11. P. 5780.  
<https://doi.org/10.1021/cr300096b>

20. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.  
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>
21. Caravaggio G., Nossowa L., Turnbull M. // Catalysts. 2023. V. 13. № 6. P. 926.  
<https://doi.org/10.3390/catal13060926>.
22. Wisniewska J., Dziedzic I., Ziolek M. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 14570.  
<https://doi.org/10.1039/D0RA01562H>
23. Wisniewska J., Ziolek M. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 9534.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA28365A>
24. Gonzalez Hernandez N.N., Contreras J. L., Pinto M. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1212.  
doi:10.3390/catal10101212.
25. Intaphong P., Suebsom P., Phuruangrat A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1600.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100089>
26. Kharlamova T.S., Salina M.V., Svetlichnyi V.A. // Catal. Today. 2022. V. 384–386. P. 12.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.031>
27. Mamontov G.V., Grabchenko M.V., Sobolev V.I. et al. // Appl. Catal., A. 2016. V. 528. P. 161.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.005>
28. Zhang P., Liu B., Li Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 2036.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140096>
29. Mamontov G.V., Gorbunova A.S., Vyshegorodtseva E.V. et al. // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 245.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.015>
30. Martnez-Edo G., Balmori A., Ponton I. et al. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 617.  
<https://doi.org/10.3390/catal8120617>
31. Vyshegorodtseva E.V., Larichev Yu.V., Mamontov G.V. // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2019. V. 92. № 2. P. 496.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05034-y>
32. Ravikovich P.I., Haller G.L., Neimark A.V. // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 76–77. P. 203.  
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00047-5)
33. Kolesnikov A.L., Uhlig H., Mollmer J. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 240. P. 169.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.017>
34. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
35. Panecatl Bernal Y., Alvarado J., Rojas R. et al. // Optik. 2019. V. 185. P. 429.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.117>
36. Shinji K., Mijuji I., Asako T. et al. // Appl. Catal., A. 2012. V. 427–428. P. 85.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.033>
37. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I. et al. // Appl. Catal., B. 2018. V. 221. P. 598.  
<http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.051>
38. Бондарчук И.С., Мамонтов Г.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 3. С. 382.  
<http://doi.org/10.7868/S0453881115030028>
39. Czaplinska J., Decyk P., Ziolek M. // Appl. Catal., A. 2015. V. 504. P. 361.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.054>
40. Lee J., Jang E.J., Oh D.G. et al. // J. Catal. 2020. V. 385. P. 204.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.019>
41. Barrales-Cortes C.A., Perez-Pastenes H., Pina-Victoria J.C. et al. // Top. Catal. 2020. V. 63. № 5–6. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01312-0>
42. Smiechowicz I., Kocemba I., Rogowski J. et al. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2018. V. 124. P. 633.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-018-1383-3>
43. Hung Ch., Yeh Ch., Shih Ch. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 362.  
<https://doi.org/10.3390/catal9040362>
44. Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I. et al. // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 2.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.014>
45. Zhang J., Gao K., Wang S. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 6447.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra26142f>
46. Liao G., Gong Y., Zhong L. et al. // Nano Research. 2019. V. 12. № 10. P. 2407.  
<https://doi.org/10.1007/s12274-019-2441-5>
47. Varshney Sh., Bar-Ziv R., Zidki T. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 4680. doi.org/10.1002/cctc.202000584

# BIMETALLIC Pt–Ag CATALYSTS SUPPORTED ON MESOPOROUS SILICON OXIDE MCM-41 IN THE 4-NITROPHENOL REDUCTION

A. S. Savel'eva<sup>a</sup>, E. V. Evdokimova<sup>a</sup>, G. V. Mamontov<sup>a</sup>, \*

<sup>a</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: grigoriy.mamontov@mail.ru

Mesoporous MCM-41 with a specific surface area of 1134 m<sup>2</sup>/g was synthesized. Based on it, supported mono- and bimetallic Pt–Ag catalysts with different metal ratios were prepared by incipient wetness impregnation. Using XRD and DRS methods, it was shown that after the reductive high-temperature treatment of Pt–Ag catalysts, metal nanoparticles in contact with Pt and Ag were formed on the surface. The TPR-H<sub>2</sub> method showed an increase in the reactivity of bimetallic catalysts compared to monometallic catalysts due to the interaction of AgO<sub>x</sub> and PtO<sub>y</sub> centers. The catalysts were studied in the reduction reaction of 4-nitrophenol with sodium borohydride. A significant increase in the rate of reduction of 4-nitrophenol on bimetallic catalysts due to the synergistic effect of Pt and Ag was established.

**Keywords:** platinum, silver, bimetallic catalysts, MCM-41, synergistic effect, reduction of 4-nitrophenol