

ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМЕНИ А. Н. ФРУМКИНА РАН

на правах рукописи

Соловов Роман Дмитриевич

НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: АДСОРБЦИЯ
ВОДОРОДА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С ЕГО УЧАСТИЕМ

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

чл.-корр., д.х.н., проф. Ершов Борис Григорьевич

МОСКВА 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Синтез и стабилизация наночастиц	12
1.1.1. Стабилизация коллоидных систем	12
1.1.1.1. Электростатическая стабилизация	13
1.1.1.2. Стерическая стабилизация	14
1.1.1.3. Электростерическая стабилизация	14
1.1.1.4. Стабилизация лигандом или растворителем	15
1.1.2. Синтез наночастиц металлов	16
1.1.2.1. Восстановление спиртами	17
1.1.2.2. Водород и оксид углерода(II) как восстановители	18
1.1.2.3. Восстановление гидридами	18
1.1.2.4. Другие восстановители	20
1.1.2.5. Термический способ восстановления	21
1.1.2.6. Фотолиз и радиолиз	21
1.1.2.7. Ультразвуковое восстановление	23
1.2. Свойства наночастиц палладия	24
1.2.1. Каталитические свойства наночастиц	24
1.2.1.1. Реакции гидросилилирования	25
1.2.1.2. Реакции окисления	25
1.2.1.3. Реакции C–C-сочетания	27
1.2.1.4. Реакции гидрирования	28
1.2.2. Состояние водорода в палладии и других металлах	33
1.2.3. Диффузия водорода в металлах	36
1.2.4. Поверхностные взаимодействия водорода с металлами	38
1.3. Выводы	41
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1. Материалы и реактивы	43

2.2.	Приготовление исходных растворов	44
2.3.	Синтез гидрозолей палладия	44
2.4.	Исследование каталитической активности гидрозолей палладия	48
2.4.1.	Каталитическое восстановление Pd^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия	48
2.4.2.	Каталитическое восстановление метилвиологена водородом в присутствии наночастиц палладия	49
2.4.3.	Восстановление ионов меди Cu^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия	50
2.4.4.	Восстановление гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ водородом в присутствии наночастиц палладия	50
2.5.	Методы исследования	52
2.5.1.	Потенциометрические измерения (рН-метрия)	52
2.5.2.	Электронная спектроскопия поглощения	52
2.5.3.	Измерение размеров наночастиц методом динамического рассеяния света	53
2.5.4.	Измерение дзета-потенциала наночастиц методом динамического рассеяния света	53
2.5.5.	Измерение размеров наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии	54
2.5.6.	Компьютерное моделирование	54
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ		55
3.1.	Получение наночастиц палладия	55
3.2.	Восстановление ионов Pd^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия	59
3.3.	Исследование каталитической активности наночастиц палладия в реакции восстановления метилвиологена водородом	64
3.4.	Восстановление ионов Cu^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия	70

3.5. Исследование каталитической активности наночастиц палладия и кинетических особенностей протекания реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом.....	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Наноматериалы, в том числе и на основе металлов, получили широкое применение в различных областях промышленности, техники, медицины и сельского хозяйства. Получение наночастиц палладия, в частности, с хорошо контролируемыми размерами и формой частиц [1, 2] высокой дисперсности является ключевой задачей в синтезе и получении эффективных и селективных катализаторов. Размер и форма частиц могут сыграть решающую роль в каталитическом процессе, поэтому направленный синтез монодисперсных частиц с оптимальным размером и формой позволяет наиболее эффективно использовать металл.

Изучению наночастиц благородных металлов в последнее время посвящается всё большее число работ. Это связано с проявлением уникальных свойств наночастиц, отсутствующими у объемных металлов. К таковым можно отнести оптические, химические, физические и электронные свойства [3]. Изучение этих свойств становится все более важной задачей в области химии, физики и материаловедения.

Хотя много исследований было сосредоточено на получении наноматериалов на основе золота и серебра [4], интерес к свойствам других переходных металлов также значителен и продолжает стремительно расти [5]. Высокое отношение площади поверхности к объему предполагает использование металлических наночастиц в качестве потенциальных катализаторов. Учитывая, что палладий является одним из наиболее эффективных металлов в катализе [6, 7], исследование материалов на основе палладия является чрезвычайно важным и ценным. Как следствие, наночастицы палладия были в значительной степени изучены в большом диапазоне каталитических реакций, таких как реакции гидрирования [8, 9], окисления [10, 11], реакции образования углерод-углеродной связи [12, 13], а также электрохимических реакций в топливных элементах [14]. Тем не менее,

следует отметить, что применение палладия выходит за пределы катализа. Например, склонность палладия адсорбировать водород также привело к использованию наночастиц палладия в хранении водорода [15, 16].

Развитие этих направлений использования наночастиц палладия в основном связано с разработкой методов направленного синтеза наночастиц, требуемого размера, и изучением их свойств. Причем, довольно часто синтез проводится в неводных средах с использованием мицеллярных растворов, содержащих множество побочных компонентов и продуктов реакций синтеза, зачастую влияющих на каталитические и физико-химические свойства наночастиц. Таким образом, поиск подходов к непосредственному «химически чистому» синтезу именно гидрозолей металлов представляет собой одну из интереснейших и важных задач современной нанохимии и супрамолекулярной химии.

Кроме того, существует большое количество работ, посвященных состоянию водорода в металлическом палладии и изменению его физических характеристик как металла. И практически отсутствуют работы по изучению влияния молекулярного водорода на физико-химические и каталитические свойства наночастиц палладия. Поэтому исследование механизма и основных закономерностей протекания каталитических реакций с участием наночастиц палладия и молекулярного водорода является принципиально важной задачей.

Цель работы

Разработка «химически чистого» метода синтеза золей палладия в водной среде и изучение основных кинетических закономерностей протекания каталитических реакций с участием наночастиц палладия и молекулярного водорода.

В рамках поставленной цели предстояло решить следующие задачи:

- разработка фотохимического метода синтеза гидрозолей палладия путем его восстановления из растворимой соли высокоактивными радикалами и изучение физико-химических характеристик данного золя;

- изучение каталитического восстановления Pd^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия и применение данной реакции, как способа направленного синтеза наночастиц с известными физико-химическими характеристиками (размер, дзета-потенциал, гидродинамический размер);
- выявление и анализ основных кинетических особенностей протекания каталитических реакций с участием наночастиц палладия и молекулярного водорода в водных растворах.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в развитии и изучении способов синтеза золей палладия в водных растворах с заданными каталитическими характеристиками, а также изучении каталитических реакций восстановления молекулярным водородом с их участием.

В работе впервые:

1. Оптимизированы условия «химически чистого» фотохимического метода получения гидрозолей палладия путем восстановления металла из растворимой соли высокоактивными радикалами, продуцируемыми в растворе из присутствующего стабилизатора.
2. Разработан метод синтеза наночастиц палладия путем каталитического восстановления ионов палладия Pd^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия. Показано, что варьированием количества вводимой соли палладия можно получать гидрозоли с размером кристаллитов 4.4, 5.2 и 6.6 нм. Полученные таким способом гидрозоли являются высокостабильными и обладают высоким значением дзета-потенциала по абсолютной величине.
3. Изучены основные закономерности и особенности протекания реакций с участием молекулярного водорода в водных растворах и наночастиц палладия как катализаторов. На примере реакции восстановления метилвиологена исследован размерный эффект и установлено значение

удельной константы скорости реакции, независимой от площади поверхности катализатора. В реакции восстановления ионов меди Cu^{2+} на поверхности затравочных наночастиц палладия показан постадийный одноэлектронный характер восстановления водородом и рассчитаны константы скоростей стадий данной реакции.

4. Обнаружено и системно исследовано различие протекания реакции одноэлектронного восстановления гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ водородом в присутствии наночастиц палладия без предварительного насыщения их водородом и с проведением насыщения. Установлено, что скорость каталитической реакции восстановления значительно выше для «гидрированного» гидрозоль палладия.

Практическая и теоретическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в возможности использования оптимизированного и подробно изученного направленного метода синтеза гидрозоль палладия с желаемыми свойствами: размером кристаллитов, высокой устойчивостью и известной каталитической активностью. Кроме того, особый практический интерес представляет и изученный в работе метод «усиления» каталитических свойств в реакциях восстановления водородом путем предварительного насыщения золь палладия молекулярным водородом. Было установлено, что «гидрированные» наночастицы палладия и наночастицы, не подвергавшиеся предварительному насыщению водородом, являются разными материалами с точки зрения электронных, а, следовательно, и каталитических свойств. Таким образом, изучение каталитических свойства наночастиц палладия в других реакциях с участием водорода необходимо проводить в двух режимах: с предварительным насыщением и без насыщения. Данный аспект обычно упускается в большинстве работ по наночастицам палладия.

Теоретическая значимость работы связана с выявлением фундаментальных закономерностей, которые лежат в основе протекания реакций восстановления водородом, катализируемых наночастицами палладия. Полученные в работе данные о влиянии предварительного насыщения частиц водородом на их каталитические свойства имеют большое значение для понимания физической природы наблюдаемых явлений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Фотохимический метод синтеза гидрозолей палладия в присутствии стабилизирующего агента полиакрилата натрия без добавления побочных веществ – доноров восстановительных радикалов.
2. Метод синтеза гидрозолей палладия путем каталитического восстановления ионов Pd^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия.
3. Закономерности и особенности протекания реакций в водных растворах с участием водорода и гидрозолей палладия как катализаторов: размерный эффект (на примере реакции восстановления метилвиологена MV^{2+}); стадийность восстановления (на примере реакции восстановления ионов меди Cu^{2+}); лимитирующая стадия (на примере реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$).
4. Различие протекания реакции восстановления водородом в присутствии наночастиц палладия без предварительного насыщения их водородом и с проведением насыщения.

Апробация работы

По результатам диссертации опубликовано 4 статей в высокорейтинговых журналах.

1. Б. Г. Ершов, Р. Д. Соловов, Е. В. Абхалимов Наночастицы палладия в водном растворе: получение, свойства и влияние их размера на каталитическую активность // Коллоидный журнал, 2014, том 76, № 5, С. 601 – 606.

2. Б. Г. Ершов, Р. Д. Соловов Получение наночастиц палладия заданного размера в водных растворах // Коллоидный журнал, 2014, том 76, № 5, С. 645 – 649.
3. Р. Д. Соловов, Е. В. Абхалимов, Б. Г. Ершов Получение и свойства гидрозоля Cu-Pd: восстановление ионов Cu^{2+} водородом, катализируемое наночастицами палладия // Коллоидный журнал, 2016, том 78, № 5, С. 629 – 633.
4. Boris G. Ershov, Roman D. Solovov Hydrosols of Pd and Pd-H₂: Influence of particle nature on the rate of catalytic reduction of hexacyanoferrate(III) ions with hydrogen, Catalysis Communications, V. 103, 2018, P. 34 – 37.

Основные результаты работы были представлены на VII Международном симпозиуме по технецию и рению (Москва, Россия, 2011 г.), VI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2011» (Москва, Россия, 2011 г., присуждено II место среди докладов секционного заседания), VII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2012» (Москва, Россия, 2012 г.), VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, Россия, 2012 г.), II Международной школе конференции по нанотехнологии и нанотоксикологии (Листвянка, Россия, 2013 г.), VIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2013» (Москва, Россия, 2013 г., присуждена премия имени академика В. И. Спицына среди докладов секционного заседания), VIII Европейской летней школе по химии разделения, супрамолекулярной и межмолекулярной химии и межагрегатным взаимодействиям (Бонн, Германия, 2014 г.), X Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2015» (Москва, Россия, 2015 г., присуждено I место среди докладов секционного заседания), VI Российской конференции (с приглашением специалистов стран СНГ) «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, Россия, 2015 г.),

Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, Россия, 2015 г.), XI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2016» (Москва, Россия, 2016 г., присуждена премия имени академика В. И. Спицына среди докладов секционного заседания), IX Международной конференции по наноматериалам – исследования и применение «NANOCON, 2017» (Брно, Чехия, 2017 г.), XII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2017» (Москва, Россия, 2017 г., присуждено I место среди докладов секционного заседания).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Синтез и стабилизация наночастиц

Наноматериалы находят широкое использование в различных сферах промышленности, техники и медицины. При этом в ряде случаев удобно использовать коллоидные металлические частицы, диспергированные в органической или водной среде, или смеси растворителей. Как правило, эти лиозоли должны быть стабилизированы защитными агентами, чтобы предотвратить агрегацию и седиментацию частиц. Однако, одним из серьезных недостатков использования зольей коллоидных металлов является проблема извлечения катализатора из продуктов реакции. Эту проблему решают использованием водно-органических двухфазных систем или других способов иммобилизации, таких как, например, тонкие пленки жидкостей на пористых подложках.

В данной главе приведем основные методы синтеза металлических наночастиц, а также некоторые способы стабилизации микрогетерогенных систем.

1.1.1. Стабилизация коллоидных систем

Металлические наночастицы неустойчивы по отношению к процессам агломерации и агрегации. В большинстве случаев агрегация приводит к потере свойств, связанных с коллоидным состоянием этих металлических частиц. Например, во время катализа коагуляция коллоидных частиц, используемых в качестве катализатора, приводит к значительной потере активности. Стабилизация металлических коллоидов и, следовательно, способ сохранения их высокодисперсного состояния является важным аспектом, который следует учитывать при их синтезе. Вопросы устойчивости коллоидов и нанокластеров и роли факторов, влияющих на неё, обсуждались в ряде публикаций [17 – 25].

При коротких расстояниях между частицами силы Ван-дер-Ваальса будут притягивать две металлические частицы друг к другу. Эти силы изменяются обратно пропорционально шестой степени расстояния между их поверхностями. В отсутствие сил отталкивания коллоидные частицы металла агрегируют. Следовательно, использование стабилизирующего агента, способного порождать силы отталкивания, противоположные силам Ван-дер-Ваальса, необходимо для получения стабильных наночастиц в растворе [26].

Общие аспекты механизма стабилизации коллоидных систем описывает теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (теория ДЛФО) [27]. Стабилизация нанокластеров обычно обсуждается в терминах двух общих категорий: (1) стабилизация зарядом на поверхности и (2) стерическая стабилизация. Однако, на основе применяемых стабилизирующих агентов предлагается выделить четыре вида способов стабилизации: (1) электростатическую стабилизацию поверхностными адсорбированными анионами, (2) стерическую стабилизацию наличием объемных групп, (3) стабилизацию лигандами и (4) сочетание этих двух видов стабилизаций – электростерическую стабилизацию.

1.1.1.1. Электростатическая стабилизация

Ионные соединения, такие как галогениды, карбоксилаты или полиоксоанионы, растворенные в растворе (обычно водном), могут осуществлять электростатическую стабилизацию. Прикрепление таких частиц к поверхности наночастицы происходит из-за наличия небольшого положительного заряда на металлической частице и наличия отрицательного заряда у аниона. Адсорбция данных ионов и их противоионов на металлической поверхности будет создавать электрический двойной слой вокруг частиц. Это приводит к кулоновскому отталкиванию между металлическими частицами. Если электрический потенциал, связанный с двойным слоем, достаточно высок, то электростатическое отталкивание предотвратит агрегацию частиц [17, 18, 23, 28].

Золи металлов, стабилизированные электростатическим отталкиванием, очень чувствительны к любому изменению, способному разрушить двойной слой: повышение ионной силы, интенсивность теплового движения и другие факторы. Поэтому для обеспечения эффективной электростатической стабилизации необходим контроль этих параметров.

1.1.1.2. Стерическая стабилизация

Другой способ, который может обеспечивать образование стабильных золь металлов и предотвращать агрегацию, заключается в использовании макромолекул, таких как полимеры или олигомеры [23, 29]. Закрепление этих молекул на поверхностях наночастиц образует защитный слой. В пространстве между частицами адсорбированные молекулы будут ограничивать движение и сближение, что приводит к уменьшению энтропии и, следовательно, увеличению свободной энергии. Кроме того, стабилизация связана с локальным увеличением концентрации адсорбированных макромолекул, так как два защитных слоя начинают взаимопроникать друг в друга. Это приводит к осмотическому расклиниванию, поскольку растворитель восстанавливает равновесие, разбавляя макромолекулы и тем самым отделяя частицы.

В отличие от электростатической стабилизации, которая в основном используется в водных средах, стерическая стабилизация может быть использована, как в органической, так и в водной фазе. Тем не менее, длина и/или характер адсорбированных макромолекул влияют на толщину защитного слоя и могут таким образом изменять стабильность коллоидных частиц металла.

1.1.1.3. Электростерическая стабилизация

Электростатическая и стерическая типы стабилизации могут быть объединены и реализованы при использовании одного стабилизатора. Такая

стабилизация обычно обеспечивается ионными поверхностно-активными веществами. Эти соединения имеют полярную группу, способную генерировать электрический двойной слой и, как правило, гидрофобную часть, способную обеспечить стерическое отталкивание. Электростатическая стабилизация также может быть получена из поликатионов и полианионов, таких как тетраалкиламмоний (Cu_4N^+) и полиоксоанион ($[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]^{9-}$). Значительное стерическое отталкивание связанных громоздких конъюгатов Cu_4N^+ , связанных с высокозаряженным полиоксоанионом (кулоновское отталкивание), обеспечивает эффективную электростабилизирующую устойчивость к агломерации в растворе полученных нанокластеров [18, 19, 30].

1.1.1.4. Стабилизация лигандом или растворителем

Термин «стабилизация лигандом» был выбран для описания использования традиционных лигандов для стабилизации зольей переходных металлов. Эта стабилизация происходит путем координации металлических наночастиц с лигандами, такими как фосфины, тиолы, амины, или окись углерода. Например, Шмид и коллеги синтезировали наночастицы палладия и других переходных металлов, стабилизированные фосфинами. Фенантролин, его производные и октантиол также использовались для получения наночастиц платины и палладия [31 – 39].

Известно, что наночастицы могут быть стабилизированы также и молекулами растворителя. Таким образом, наночастицы титана и рутения были синтезированы в тетрагидрофуране или тиоэфирах без добавления стерических или электростатических стабилизаторов. Однако, в обоих случаях не установлено, что координация гетероатомов растворителей с металлической поверхностью отсутствует. Кроме того, не приводятся доказательства отсутствия стабилизирующих агентов, таких как анионы или катионы. Иногда элементный анализ показывает, что потенциально

стабилизирующие бромидные или хлоридные анионы могут быть координированы к металлу [40 – 45].

1.1.2. Синтез наночастиц металлов

Дисперсии металлических наночастиц могут быть получены двумя основными методами: механическим измельчением и диспергированием относительно крупных металлических агрегатов (физический метод) или, напротив, нуклеацией металлических атомов, возникающих при восстановлении их ионов в жидкой фазе (химический метод).

Физические методы дают дисперсии с очень широким распределением частиц по размерам. Кроме того, получение таких коллоидов обычно не воспроизводимо, что приводит и к невоспроизводимой каталитической активности. Химические методы, такие как восстановление солей переходных металлов, являются наиболее удобными способами регулирования размера частиц. Ключевой целью получения наночастиц металлов является направленный, легко воспроизводимый синтез частиц определенного размера, формы и состава. Поэтому наиболее подходящим способом получения таких золей является именно химический метод.

Коллоидные суспензии могут быть получены различными способами, приводящими к разным распределениям частиц. Тем не менее, независимо от того, какой метод использовался, всегда необходимо вводить стабилизирующий агент, чтобы предотвратить агрегацию частиц в более крупные частицы. В литературе в основном встречаются следующие химические методы получения наночастиц переходных металлов: (1) химическое восстановление солей, (2) термическое, фотохимическое или сонохимическое разложение, (3) конденсация металла из газовой фазы и (4) электрохимическое восстановление.

Восстановление солей переходных металлов в растворе является наиболее широко используемым способом получения коллоидных суспензий металлов. Этот метод, как правило, очень прост в реализации. Для получения

наноразмерных материалов используется широкий ряд восстановителей: газы (H_2 , CO и др.), гидриды ($NaBH_4$, KBH_4 , $LiAlH_4$), соли (оксалаты, цитраты и др.) или даже окисляемые растворители, такие как спирты.

1.1.2.1. Восстановление спиртами

Некоторые соли переходных металлов могут быть восстановлены в кипящем спирте. В данном случае спирт выступает в роли растворителя и восстанавливающего агента. Способность спирта восстанавливать соли металлов, как правило, определяется наличием α -водорода. Таким образом, метанол, этанол или 2-пропанол являются хорошими восстановителями, тогда как трет-бутиловый спирт не эффективен в данном процессе. Во время восстановления спирты окисляются до соответствующих карбонильных соединений.

Хираи или совсем недавно Делмас широко использовали водные спирты в качестве восстановителей в синтезе зольей переходных металлов. Данные наночастицы стабилизировались органическими полимерами или олигомерами, такими как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, поливиниловый эфир или циклодекстрин [46 – 53]. Кроме того, в качестве стабилизаторов могут использоваться и другие типы полимеров. Широко изучены полиэлектролиты и блок-сополимеры для стабилизации наночастиц палладия, платины и золота [54 – 61].

Также изучалось влияние различных параметров на распределение синтезированных частиц по размерам: количество стабилизирующего агента, структуры и количество спирта, количество вводимой металлической соли, а также добавление основания [63 – 67]. Например, восстановление H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 , или $RhCl_3$ приводит к образованию более мелких частиц при использовании спирта с более высокой температурой кипения, а добавление NaOH при восстановлении H_2PtCl_6 или $PdCl_2$ метанолом позволяет уменьшить размер частиц [65 – 67]. Влияние скорости нагрева также хорошо изучено:

быстрое нагревание микроволнами водно-спиртового раствор H_2PtCl_6 позволяет получать почти монодисперсные наночастицы Pt [68].

1.1.2.2. Водород и оксид углерода(II) как восстановители

Водород является одним из широко используемых восстановителей для получения наночастиц переходных металлов. Водные растворы наночастиц Au, Ag, Ir, Pt, Pd, Rh или Ru, стабилизированные поливиниловым спиртом, получали восстановлением водородом соответствующих солей хлоридов указанных металлов [69].

Бутоннет использовал восстановление водородом для образования различных наночастиц переходных металлов в микроэмульсиях [70, 71]. В другой работе сообщили о крупномасштабном процессе получения наночастиц платины и родия, стабилизированных поливинилпирролидоном или поливиниловым спиртом. Водный раствор металлической соли с полимером лиофилизировали и восстанавливали водородом (40 атм).

Оксид углерода также используется в качестве восстановителя для получения коллоидов. Коппл восстанавливал HAuCl_4 в присутствии поливинилсульфата для получения наночастиц золота [72]. Монооксид углерода также позволяет восстановить PtO_2 с образованием наночастиц платины [73].

1.1.2.3. Восстановление гидридами

Восстановление боргидридами (NaBH_4 или KBH_4) солей переходных металлов является наиболее широко используемым методом получения водных золь металлов. Стабилизирующие агенты, используемые в этих случаях, обычно являются поверхностно-активными веществами или водорастворимыми полимерами. С помощью этого метода восстановления были получены наночастицы меди в присутствии поливинилпирролидоном, поливиниловым эфиром, поливиниловым спиртом и различных

полисахаридов [74 – 76]. Майер и его коллеги широко изучали влияние стабилизирующих полимеров на устойчивость зольей Ag, Au, Pt или Pd, образующихся восстановлением боргидридом калия [54 – 58, 60, 61, 76 – 80]. Они исследовали катионные и анионные полиэлектролиты, неионогенные полимеры и блок-сополимеры.

Кроме того, восстановление боргидридами было использовано для получения наночастиц Au, Ag, Pt, Pd или Cu, стабилизированных дендримерами (полиамидоамином). Подобные макромолекулы позволяют получать почти моодисперсные золи [81 – 90].

Катионные, анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества часто используют в качестве стабилизаторов водных коллоидов палладия и золота, восстановленных боргидридами щелочных металлов: Накао и его сотрудники описали получение наночастиц, стабилизированных четвертичными аммониевыми солями, сульфонатами или полиэтиленгликолем [91].

Применяется также метод получения коллоидных зольей и в органических фазах путем замены водного растворителя органическим или перенос наночастиц в органическую фазу (экстракция). Первый подход заключается в восстановлении металлической соли в водной фазе с помощью боргидрида натрия и выпаривании воды, а полученный порошок наночастиц повторно диспергируется в органическом растворителе. Известен ряд способов фазового переноса частиц, причем большинство исследований сосредоточено на переносе из водной среды в органическую среду [92 – 96]. Однако, используется и классический подход, состоящий в восстановлении солей переходных металлов непосредственно в органической фазе [97 – 101].

Другой перспективный метод, разработанный Карузо, заключается в самопроизвольном переносе наночастиц из органических растворов в водную среду. Соли HAuCl_4 или Na_2PdCl_4 восстанавливались с помощью боргидрида натрия в присутствии бромидов тетраоктиламмония в толуоле, а полный перенос коллоидной фазы металла без признаков дегградации или агрегации

выполняли с использованием водного раствора 4-(диметиламино)пиридина [102].

1.1.2.4. Другие восстановители

Часто для синтеза наночастиц металлов используются и другие вспомогательные вещества, такие как гидразин или цитрат натрия. Гидразин можно использовать во всех его формах для восстановления переходных металлов. Этот метод позволяет получать наночастицы меди в присутствии PVA и PVP, наночастицы палладия в катионных микроэмульсиях и коллоиды золота в присутствии катионных или неионных поверхностно-активных веществ [69, 103 – 107].

В литературе описано успешное использование гидразина в качестве восстановителя и блок-сополимеров в качестве стабилизирующих агентов: Моллер и Антониетти приводят получение наночастиц золота, палладия и других металлов, стабилизированных блок-сополимерами, такими как полистирол-поливинилпиридин, полистирол-бромвинилтрифенилфосфин и поли(этиленоксид)-полиэтиленимин. Некоторые стабилизированные таким образом наночастицы обладают высокой термической стабильностью и могут быть использованы в жестких условиях [108 – 114].

Цитрат натрия также довольно часто используется в качестве восстановителя для получения коллоидной суспензии переходных металлов. Туркевич с сотрудниками разработали классическую методику получения гидрозоль золота восстановлением его соли цитратом натрия и изучили процесс нуклеации металла в зависимости от ряда факторов [115]. Здесь цитрат является не только восстановителем, но и ионным стабилизатором. Однако, цитратный метод восстановления имеет существенный недостаток из-за одновременного образования промежуточной ацетондикарбоновой кислоты. В результате образуются золи, содержащие органические вещества, способные к дальнейшему окислению или другим реакциям.

Фундаментальные исследования этой области были выполнены Финке и сотрудниками [116].

1.1.2.5. Термический способ восстановления

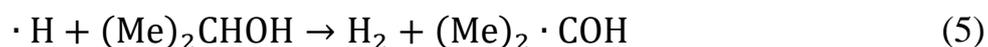
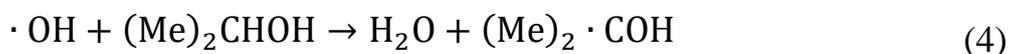
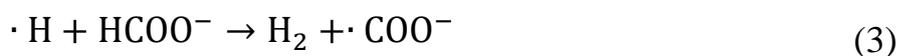
Многие металлоорганические соединения термически разлагаются до их соответствующего металла. Синтезы органоэолой палладия и платины путем термолиза металлсодержащих прекурсоров, таких как ацетат палладия, ацетилацетонат палладия и галогениды платины, были хорошо изучены и описаны в литературе [117 – 120]. Используемые растворители, такие как метилизобутилкетон, имели высокие температуры кипения. Синтезы проводились без стабилизирующих добавок и в результате наблюдались широкие распределения по размерам и большой размер частиц.

1.1.2.6. Фотолиз и радиолит

Синтез металлических наночастиц может быть осуществлен двумя способами: фотохимическим способом (1) – воздействие света инициирует восстановление соли переходного металла посредством генерации восстановительных радикалов из вносимого в раствор вещества, чаще всего органического соединения; радиационно-химическим способом (2) – инициирование радиационно-химического восстановления ионов металлов осуществляется при этом путем радиолит раствора. Особенностью этих приемов является получение атомов металла в объеме раствора и последующая контролируемая нуклеация, позволяющая получать частицы металла заданного размера. Ультрафиолетовое и видимое излучение генерируется ртутной или ксеноновой лампами, а ионизирующее излучение – рентгеновскими трубками или γ -активными источниками. Одним из преимуществ фото- и радиолитических методов является то, что при облучении растворов однородно и мгновенно образуется большое количество атомов, являющихся центрами нуклеации, что создает благоприятные условия

для образования почти монодисперсных частиц (дисперсия < 15%, рассчитанная по изображениям с просвечивающего микроскопа по 300 частицам) [18, 19]. В течение последних 50 лет этим методом был получен широкий спектр наночастиц переходных металлов, таких как Ag, Au, Ir, Pt, Pd и Cu [121 – 131].

Восстановительные частицы при таком методе восстановления образуются непосредственно во время радиолитического разложения различных веществ. Таким образом, в растворе генерируются сольватированные электроны, атомы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$ радикалы, образующиеся при радиоллизе воды. Атомы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$ радикалы могут реагировать с органическими молекулами в растворе с образованием новых радикалов, более мягких восстановителей, способных восстанавливать ионы металлов:



Получаемые органические радикалы обладают достаточно высокими окислительно-восстановительными потенциалами: $E(\cdot\text{COO}^-) = -1.9 \text{ В}$, $E(\text{Me}_2\cdot\text{COH}) = -1.39 \text{ В}$, $E(\cdot\text{CH}_2\text{OH}) = -1.18 \text{ В}$, $E(\text{Me}\cdot\text{CHOH}) = -1.25 \text{ В}$, $E(\bar{e}_{\text{aq}}) = -2.9 \text{ В}$, что обеспечивает возможность восстановления многих ионов переходных металлов.

При облучении раствора перхлората меди, содержащего формиат натрия, наночастицы меди образуются путем восстановления ионов Cu^{2+} как сольватированными электронами, так и радикалами $\cdot\text{COO}^-$, образующимися при радиоллизе. Аналогично, радиолиз водного раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и 2-пропанола также приводит к образованию наночастиц, путем его

восстановления как сольватированными электронами, так и радикалами $\text{Me}_2\cdot\text{COH}$ [131].

В работе по радиолитическому синтезу коллоидов платины, как наночастицы, так и защитный полимер, получают одновременно путем радиоллиза раствора, содержащего мономер (акриламид) и соль металла [132]. Радиолитический способ получения наночастиц переходных металлов также возможен в мицеллах или микроэмульсиях [133].

Фотолиз солей металлов также является эффективным способом получения коллоидов. Таким образом, ультрафиолетовое облучение солей золота, серебра и платины в обратных микроэмульсиях в присутствии поверхностно-активных веществ или полимеров приводит к образованию металлических наночастиц. Были получены коллоиды платины и палладия в присутствии мицелл широкого диапазона поверхностно-активных веществ путем фотолиза раствора и восстановлением водородом. Сообщилось, что применение УФ облучения дает более мелкие и лучше диспергированные наночастицы [134 – 142].

Майер и Эсуми сообщили о фотолитическом синтезе наночастиц золота, стабилизированных блочными сополимерами, полиэлектролитами, или дендримерами (полиамидамином) [61, 78 – 80, 143].

1.1.2.7. Ультразвуковое восстановление

Сонохимический способ получения наночастиц обусловлен явлениями акустической кавитации, вызывающими образование, рост и взрыв пузырьков в жидкой среде. Очень высокая температура ($> 5000 \text{ K}$), давление ($> 20 \text{ МПа}$) и скорость охлаждения ($> 10^7 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$), достигаемые во время кавитации, определяют уникальные возможности сонохимии.

Сонохимическое восстановление солей переходных металлов происходит в три этапа: генерация активных веществ, восстановление металла и рост коллоидной фазы. Эти три стадии протекают локально и в различных областях: в газовой фазе внутри кавитационных пузырьков высокая

температура и давление позволяют протекать пиролизу воды и образовывать $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$; на границе раздела кавитационных пузырьков и раствора происходит восстановление металла; и, наконец, в объеме раствора протекает агрегация и образование коллоидных частиц.

Эта синтетическая методика была применена к коллоидному синтезу, и был сформирован широкий спектр наночастиц переходных металлов, таких как Au, Ag, Pt, Pd, стабилизированных поверхностно-активными веществами или полимерами [144 – 152].

Нагата демонстрировал влияние стабилизирующего агента и добавления спирта на кинетику образования наночастиц [153 – 154]. Геданкен и его сотрудники получали наночастицы палладия, стабилизированные четвертичной аммониевой солью, солюбилизированные в органическом растворителе (тетрагидрофуран) [155].

1.2. Свойства наночастиц палладия

1.2.1. Каталитические свойства наночастиц

Сегодня катализ представляет собой значительную сферу применения наночастиц металлов. Они также используются в таких разнообразных областях, как фотохимия, наноэлектроника или оптика [156 – 162].

Фактически, нанокатализаторы сочетают в себе более высокую реакционную способность и селективность. Это можно связать структурными особенностями коллоидного состояния катализатора: большая удельная поверхность, и, следовательно, более высокий процент атомов металла, которые находятся на поверхности. Немало проведено работ по исследованию структурного состояния металлических нанокатализаторов для определения истинного количества каталитически активных центров на их поверхности [163 – 167].

Благодаря своим уникальным свойствам, коллоидные металлы были использованы как катализаторы в различных реакциях. Золи переходных

металлов широко используются в качестве катализаторов (1) гидросилилирования, (2) окисления, (3) реакций образования С–С связи и (4) гидрирования.

1.2.1.1. Реакции гидросилилирования

Реакции гидросилилирования (присоединение органических производных силана и силоксана по кратной связи) являются важными способами получения кремнийсодержащих полимеров. Для проведения гомогенного катализа используют металлоорганические комплексы Co, Ni, Pd или Pt. Данные комплексы являются предшественниками каталитически активной фазы: коллоидной суспензии металлических частиц, образующихся в течение индукционного периода [168 – 172].

Шмид использовал наноразмерные частицы платины и биметаллические коллоиды Pt/Au или Pt/Pd, нанесенные на оксид алюминия, для каталитического гидросилилирования 1-октена с помощью гептаметилтрисилоксана (HM-TS). Конечный продукт образовывался через 24 часа с хорошей селективностью. При использовании биметаллических наночастиц Pt/Pd, каталитическая активность увеличивалась, а конверсия повышалась до 96% за 12 часов. Коллоиды регенерировали без значительных потерь активности путем фильтрации носителя.

1.2.1.2. Реакции окисления

Большинство реакций, катализируемых металлическими коллоидами, относятся к реакциям восстановления. В литературе было описано лишь несколько примеров реакций окисления с участием металлических наночастиц. Однако, эти реакции представляют собой важные промышленные каталитические процессы, которые могут быть особенно интересны для исследований в области катализа нанокластеров. К примеру, синтез адипиновой кислоты, являющейся основным промежуточным продуктом для

получения нейлона-6 и нейлона-6,6, промышленно может быть осуществлен путем каталитического окисления циклогексана комплексами кобальта.

Изучено также окисление циклоалканов трет-бутилгидропероксидом (t-BHP), катализируемое наночастицами переходных металлов [173, 174]. Эта реакция проводилась в разных условиях: с наночастицами железа в обратных микроэмульсиях или с коллоидами рутения в двухфазной среде (вода/органический растворитель). В качестве органической фазы использовали непосредственно реагент, участвующий в реакции, – циклооктан, тогда как наночастицы рутения диспергировали в водной фазе. Данная двухфазная система позволяла проводить рецикл нанокатализатора в водной фазе без какой-либо потери активности. При этом основным продуктом реакции были циклооктанол и циклооктанон.

В других работах [175, 176] использовались наночастицы золота, стабилизированные поливинилпирролидоном или полиакрилатом натрия для окисления этилена в оксиран. Наилучшие результаты показали катализаторы, стабилизированные полиакрилатом натрия, при 170°C и в атмосфере кислорода/этилена. Фактически, эти наночастицы имеют более высокую термическую стабильность.

Спиро и соавторы описали окисление производных пара-фенилендиамина, таких как N,N,N',N'-тетраметил-пара-фенилендиамина или N,N-диметокси-пара-фенилендиамина хлораминокомплексом кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ в микроэмульсиях «вода/АОТ/н-гептан», катализируемых наночастицами палладия. Изучены кинетические закономерности образования производных пара-семихинондиимина и определены параметры процесса [177, 178].

Обычно окисление D-глюкозы до D-глюконата натрия осуществляется ферментативно. Однако, разработан биметаллический катализатор Pd/Pt, нанесенный на древесный уголь, для проведения этой реакции в атмосфере кислорода в присутствии щелочи. Боннеманн проводил эту реакцию с биметаллическими коллоидами Pt/Pd, стабилизированными солями

тетраалкиламмония. Эти наночастицы были получены путем восстановления солей платины и палладия, а затем полученные наночастицы иммобилизовались на древесном угле [179, 180]. Авторы предполагают, что соль четвертичного аммония, присутствующая на поверхности биметаллических частиц, защищает их от отравления.

1.2.1.3. Реакции С–С-сочетания

Наиболее важным промышленным использованием этих реакций, катализируемых коллоидной фазой, является гидроформилирование олефинов. Это превращение не единственный промышленно используемый случай реакции образования С–С связи. Фактически, синтез витамина Е, разработанный Рон-Пуленсом, включает стадию связывания между β -мирценом и метилацетилацетонатом. Молекулярные комплексы родия катализируют эти реакции связывания [181]. Другие типы реакций образования С-С связи, такие как реакции Хека и Сузуки с использованием комплексов палладия, также оказались полезными для химиков-органиков.

Несколько научных групп исследователей пытались использовать коллоидные суспензии для катализа реакции Хека. Напомним, что реакция Хека – это реакция сочетания аренов и соединений, имеющих терминальную кратную связь. Геррманн первым описал использование наночастиц палладия, стабилизированных тетраоктиламмония бромидом, в каталитической реакции сочетания [182]. Ритц также использовал золи палладия, полученные электрохимическим восстановлением коллоидной суспензии в пропиленкарбонате: данные нанокластеры были эффективны для катализа реакции Хека при высокой температуре (160°C). Кроме того, рассматривались блок-сополимер полистирол-*b*-поли-4-винилпиридин, поливинилпирролидон или фторированные полиэфирполипропилениминовые дендримеры для стабилизации наночастиц палладия в реакциях сочетания [183, 184, 113, 114].

Во всех случаях каталитическая активность коллоидных катализаторов зависела от изучаемого субстрата: как правило, более высокая активность

наблюдалась при участии арен с электроноакцепторной группой, такой как нитрогруппа или карбонильная группа. Эти наблюдения согласуются с полученными ранее данным для молекулярных комплексов палладия.

Ритц и сотрудники описали использование наночастиц палладия и биметаллических частиц Pd/Ni в качестве катализаторов для реакции сочетания Сузуки [185]. Реакция Сузуки отличается от реакций сочетания Хека использованием борсодержащих производных. Коллоидные суспензии, стабилизированные бромидом тетрабутиламмония, использовались в качестве катализатора этих реакций. Причем бромзамещенные арены показали большую активность и выход, чем хлорпроизводные, а использование субстратов с электронно-акцепторными заместителями увеличивает активность. Биметаллические наночастицы Pd/Ni приводят к лучшей скорости конверсии.

Полученные электрохимическим методом и нанесенные на оксид алюминия наноразмерные частицы никеля, стабилизированные тетрадециламмония бромидом, использовались для циклоприсоединения по типу «3 + 2»: в присоединении к метиленциклопропану метилакрилата. Однако, каталитически активными частицами оказались только нанесенные на твердый носитель. При этом их активность оказалась значительно ниже по сравнению с классическим катализатором, используемым для этой реакции – бис-(1,5-циклооктадиенил)никель [186].

1.2.1.4. Реакции гидрирования

Широко изучено использование дисперсных или нанесенных наночастиц переходных металлов в качестве катализаторов для реакций гидрирования терминальных, внутренних или циклических алкенов [83 – 85]. Коллоиды переходных металлов показали себя как хорошие хемо-, регио-, стерео- и энантиоселективные катализаторы в реакциях гидрирования различных субстратов.

Селективное гидрирование непредельных альдегидов с образованием непредельных спиртов является одной из важных стадий при получении некоторых соединений, используемых в тонкой химии, к примеру, ароматизаторов. Тем не менее, восстановление карбонильной группы в присутствии двойной связи не является легкой задачей, поскольку большинство обычных катализаторов предпочтительно гидрируют двойную связь с получением насыщенного альдегида. Однако, удалось восстановить циннамальдегид в коричный спирт на наночастицах платины, стабилизированных поливинилпирролидоном [188 – 194]. Реакцию проводили при давлении водорода равном 40 атмосферам и селективность образования коричневого спирта составила 12% при конверсии в 38%. Селективность 98.5% или 98.8% при 83%-ной конверсии может быть достигнута путем добавления различных катионов, таких как Fe^{3+} или Co^{2+} . Авторы предположили, что взаимодействие между катионом и кислородом карбонильной группы может способствовать адсорбции двойной связи на металлической поверхности, тем самым и определяя активность и селективность с наночастицами платины. При использовании биметаллических коллоидов Pt-Co, стабилизированных PVP, для катализа этой реакции селективность коричневого спирта выросла почти до 100% при конверсии – 93%. Аналогичные результаты были получены с использованием коллоидов платины, иммобилизованных на различных носителях, таких как полистирол, оксид алюминия, титана или магния.

Наночастицы рутения и платины, стабилизированные PVP, могут быть использованы также в качестве катализатора гидрирования цитронелала в цитронеллол с селективностью 95% [195, 196].

Галогенпроизводные ароматических аминов являются важными прекурсорами получения гербицидов и пестицидов. Классический подход к синтезу этих соединений основан на использовании соляной кислоты. Альтернативной реакцией является проведение селективного гидрирования хлорнитробензола с гетерогенными катализаторами. В таком процессе необходимо восстановить нитрогруппу до аминогруппы без побочного

дегалогенирования. Несколько исследовательских групп пытались провести эту реакцию, используя в качестве катализаторов коллоиды переходных металлов. Было изучено каталитическое гидрирование при атмосферном давлении о-хлорнитробензола в о-хлоранилин, катализируемое различными коллоидными металлами, такими как платина и рутений, или биметаллическими наночастицами [197 – 201]. Наилучшие результаты с точки зрения селективности, активности и стабильности показали наночастицы рутения и биметаллические частицы Ru/Pt. Аналогичные результаты были получены и для пара-изомера, который гидрировали водородом в присутствии биметаллических частиц Pd/Ru и Pd/Pt, стабилизированных поливинилпирролидоном [202, 203].

Также удалось гидрировать 3,4-дихлорнитробензол на наночастицах платины, иммобилизованных на угле и стабилизированных бетаинами [165]. Эти катализаторы показали высокую активность и стабильность в довольно жестких реакционных условиях (150°C, 100 атм H₂). Пал сообщил о каталитическом восстановлении нескольких ароматических нитросоединений до соответствующих аминопроизводных с использованием NaBH₄ на смешанных металлических наночастицах Cu/Ag/Au. Каталитическая эффективность этих коллоидов в переносе электронов связывается с их окислительно-восстановительными свойствами, зависящими от размера частиц [204].

Каталитические свойства коллоидов переходных металлов были изучены в различных региоселективных реакциях гидрирования: гидрирование алкадиенов до алкенов; гидрирование ацетиленовых соединений с двойной связью в алкадиены и другие.

Хираи изучал использование наноразмерных катализаторов для селективного гидрирования диенов с образованием алкенов. Гидрирование циклопентадиена в циклопентен проводилось в присутствии коллоидной суспензии частиц палладия, стабилизированных поливинилпирролидоном [205, 206]. Циклооктен также получали селективным гидрированием 1,5-

циклооктадиена с коллоидами палладия [207]. Причем гидрирование 1,3-изомера происходит быстрее, чем гидрирование 1,5- и 1,4-изомеров: последние изомеризуются с образованием сопряженных диенов с последующим гидрированием до циклооктена. Селективность выхода циклического алкена возрастает с уменьшением размера наночастиц палладия. Биметаллические наночастицы Pd/Pt, Au/Pd, и Cu/Pt, стабилизированные поливинилпирролидоном, также могут быть использованы в качестве катализаторов этой реакции [208 – 212].

За последнее десятилетие были предприняты попытки проведения стерео- и особенно энантиоселективных реакций с участием коллоидов переходных металлов. Различные исследования показали важность защитного агента для селективности этих реакций. В работах представлено несколько примеров стереоселективного восстановления, катализируемого металлическими наночастицами. Например, селективное гидрирование алкинов в цис-алкены: Шмид сообщил о неожиданном результате гидрировании 2-гексина в цис-2-гексен с 90 – 99% селективностью. Данная реакция катализировалась различными частицами: наночастицами палладия, иммобилизованными на TiO_2 , наночастицами палладия, стабилизированными фенантролином, и биметаллическими частицами Au/Pd. Использование частиц платины, стабилизированных PVP, нанесенных на мезопористые твердые вещества, дало те же результаты. Аналогично, Боннеманн провел гидрирование 3-гексин-1-ола в цис-3-гексен-1-ол на наночастицах палладия, нанесенных на $CaCO_3$, с селективностью около 98% [37, 38, 213 – 216].

Лемер использовал металлические коллоиды для проведения стереоселективного гидрирования дибензо-18-краун-6-эфира до дициклогексан-18-краун-6-эфира в мягких условиях (комнатная температура, 1 атм водорода) с использованием наночастиц родия, стабилизированных несколькими аминами (триоктиламин, метилтриоктиламмонийхлорид). При этом образовались продукты в формах «цис-син-цис». Тем не менее, стереоселективность реакции зависит от давления и от используемого

стабилизатора. Таким образом, соотношение продуктов «син» : «анти» = 95 : 5 может быть получено, если реакция происходит при 50 бар водорода с триоктиламином в качестве стабилизатора [217, 218].

Первый пример реакции с образованием хирального центра, катализируемой металлическими наночастицами, был описан Лемером и сотрудниками. Асимметричное гидрирование 2-метиланизола или триметилсилилового эфира о-крезола индуцировали хиральным амином ((R)-диоктилциклогексил-1-этиламин), который также выступал в роли стабилизатора частиц родия. Но полученные выходы в данной реакции были незначительными (~5%) [219]. Однако, эта концепция хирального стабилизирующего агента была использована Боннеманом для гидрирования этилпирувата в этиллактат на наночастицах платины. Наночастицы стабилизировались солями дигидроцинхонидина и использовались либо в жидкой фазе, либо иммобилизовались на древесном угле или диоксиде кремния. Эта система позволяет гидрировать этилпируват в (R)-этиллактат с энантиомерным избытком 75 – 80% [216, 220]. Кроме того, в литературе встречаются и другие условия протекания данной реакции. Иные значения энантиомерного избытка были получены при процессе гидрирования этилпирувата, катализируемого коллоидами платины, стабилизированными PVP и модифицированными цинхонидином (энантиомерный избыток: 95 – 98%) или катализируемыми наночастицами платины и палладия, стабилизированными растворителем (энантиомерный избыток до 30%) [221 – 224].

Гидрирование замещенных аренов также является областью активных исследований [219, 225 – 231]. Гидрирование бензола с образованием циклогексана представляет собой промышленно значимую каталитическую реакцию. Однако, известно, что гидрирование аренов протекает значительно труднее, чем гидрирование простых олефинов. Как правило, данная реакция проводится с гетерогенными катализаторами [232 – 239], но сообщается и о проведении реакции в гомогенных системах [229, 240 – 244]. Однако, в

некоторых случаях эти гомогенные катализаторы, оказываются микрогетерогенными катализаторами [245 – 250]. Несколько примеров описывают использование коллоидов Pd, Pt и Ni [218, 251, 252]. Основные используемые стабилизаторы для гидрирования производных аренов – соли тетраалкиламмония, полимеры, поверхностно-активные вещества или полиоксоанионы.

1.2.2. Состояние водорода в палладии и других металлах

Особенностью палладия является его способность растворять в себе значительные объемы водорода. Высокая каталитическая активность этого металла в реакциях гидрирования вызвана, как высокой концентрацией газа в металле, так и его способностью атомизировать молекулу водорода с образованием атомов H, т.е. активировать водород и катализировать протекание реакций с его участием. В определенном смысле, по-видимому, можно говорить об аналогичном действии металла и в случае других каталитических реакций органического синтеза с участием палладия. В связи с этим рассмотрим проблему состояния водорода в палладии и в других металлах.

Большая часть ранних работ по поглощению водорода переходными металлами была выполнена Зивертсом в 1910-х годах [253 – 255]. Зивертс заметил, что в широком диапазоне температур и давления концентрация поглощенного водорода во многих металлах $C(H)$ пропорциональна квадратному корню из давления водорода $P(H_2)$. Данное выражение известно, как закон Зивертса, где коэффициент пропорциональности K_S известен как коэффициент Зивертса:

$$C(H) = K_S \cdot \sqrt{P(H_2)} \quad (6)$$

То есть, растворение водорода в металле осуществляется по диссоциативному механизму с образованием атомов водорода H.

Если предположить, что водород растворяется в металле в форме диссоциированного на атомы водорода ($H_{\text{abs.}}$), то данным уравнением будет описываться химическая реакция.



При равновесии химические потенциалы каждого состояния будут равны, а константа равновесия $K_{eq.}$ для реакции будет описываться следующим уравнением, где $a(H)$ – термодинамическая активность растворенного водорода, а $f(H_2)$ – фугитивность газообразного водорода:

$$K_{eq.} = \frac{a(H)}{\sqrt{f(H_2)}} \quad (8)$$

При низких концентрациях растворенного водорода термодинамическая активность пропорциональна концентрации, $a(H) = k_1 \cdot C(H)$ (с произвольной константой k_1). Поскольку критическая температура и давление для водорода составляют соответственно 33 К и 1,3 МПа, можно с уверенностью полагать, что при любых условиях, представляющих интерес в этом исследовании, водород будет вести себя как идеальный газ, и поэтому летучесть просто пропорциональна давлению, $f(H_2) = k_2 \cdot P(H_2)$ (с произвольной постоянной k_2). Включение этих преобразований в уравнение (8) приводит к следующим результатам:

$$K_{eq.} = \frac{k_1 \cdot C(H)}{\sqrt{k_2 \cdot P(H_2)}} \quad (9)$$

$$C(H) = \left(\frac{K_{eq.} \cdot \sqrt{k_2}}{k_1} \right) \cdot \sqrt{P(H_2)} \quad (10)$$

Эквивалентность закона Зивертса (уравнение (1) с уравнением (5) подтверждает предположение о том, что поглощение водорода металлами, подчиняющимися закону Зивертса, протекает через диссоциативную адсорбцию. Простая химическая реакция (7) для описания процесса растворения подразумевает, что взаимодействие между поглощенными атомами водорода отсутствует, то есть поглощенный водород ведет себя как

идеальный раствор. Поэтому закон Зивертса применим только при низких концентрациях водорода в металле.

Кроме того, при поглощении водорода наблюдается расширение металла, что дает дополнительную информацию о состоянии растворенного газа в металле. Объем, занимаемый атомом водорода, существенно меньше объема, занимаемого атомом металла-хозяина, поэтому расширение металла указывает на то, что водород занимает междоузлия внутри решетки. Этот вывод подтвержден рентгеновскими, нейтронными и дифракционными исследованиями [256, 257].

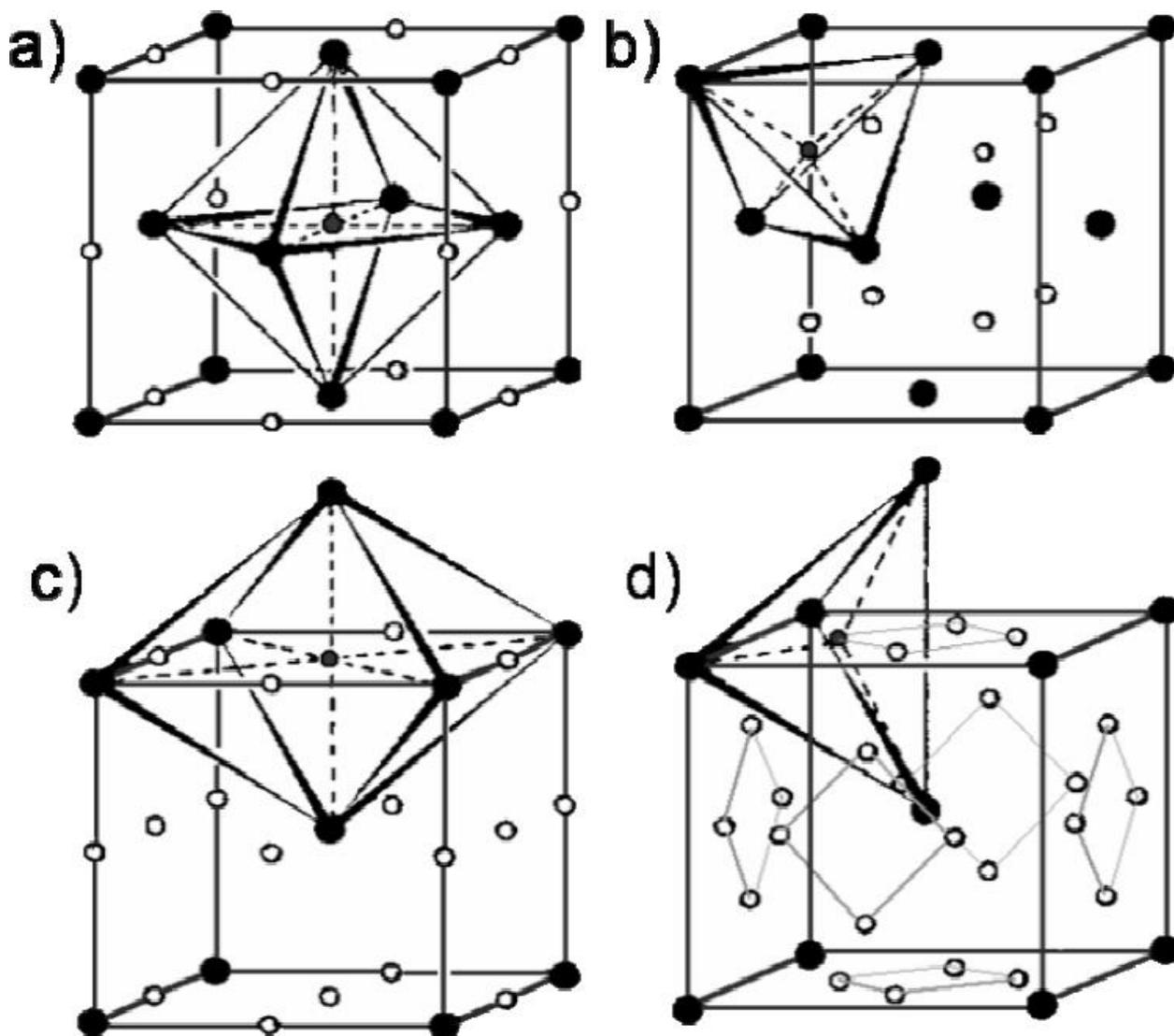


Рис. 1. Октаэдрические (а) и тетраэдрические (б) междоузлия в решетке FCC и октаэдрические (с) и тетраэдрические (д) междоузлия в решетке BCC. Узлы решетки обозначены темными шарами, междоузлия – белыми.

В структурах с гранцентрированной кубической («*face-centered cubic structure*») и гексагональной плотнейшей («*hexagonal close packed structure*») упаковками имеются две тетраэдрических полости и одна октаэдрическая полость на один атом металла (Рис. 1 а, б). В объемцентрированной кубической («*body-centered cubic structure*») решетке присутствуют три октаэдрических и шесть тетраэдрических полостей на атом хозяина (Рис. 1 с, d). Различие между этими вакантными полостями заключается в том, что тетраэдрическая пустота располагается между четырьмя соседними атомами (вершинами правильного тетраэдра), а октаэдрическое – между шестью соседними атомами (вершинами восьмигранного октаэдра) (Рис. 1 а, б). Какие из междоузлий будет занимать водород можно определить путем сравнения размеров этих вакантных полостей. Водород будет преимущественно занимать участки с большим свободным объемом, так как это локальные минимумы потенциальной энергии взаимодействия «водород-металл». Размер же пустот можно оценить, вычислив длину вектора от ближайшего соседнего атома до промежуточного местоположения: длина этого вектора за вычетом радиуса атома металла ($R_{latt.}$) дает представление о приблизительном размере междоузлия. В структурах с гранцентрированной кубической и гексагональной плотнейшей упаковками размер октаэдрической пустоты – $\sim 0.41R_{latt.}$, а тетраэдрической – $\sim 0.22R_{latt.}$. В структуре с объемцентрированной кубической решеткой тетраэдрическая пустота – $\sim 0.29R_{latt.}$, а октаэдрическая – $\sim 0.15R_{latt.}$. Исходя из этих значений можно сделать вывод, что поглощенный водород будет занимать октаэдрические пустоты в металлах с гранцентрированной кубической и гексагональной плотнейшей упаковками, а в металлах с объемцентрированной кубической решеткой будет занимать тетраэдрические участки [256, 257].

1.2.3. Диффузия водорода в металлах

На кинетику каталитических реакций с участием молекулярного водорода влияет способность проникновения газа в металл, которая в свою

очередь зависит от диффузии водорода в металле. Общая тенденция изменения коэффициента диффузии – экспоненциальный рост с повышением температуры, отражающий активационный характер диффузионного процесса. Диффузия хорошо описывается экспоненциальным уравнением с предэкспоненциальным множителем D_0 и энергией активации E_{diff} :

$$D = D_0 \cdot e\left(-\frac{E_{diff}}{R \cdot T}\right) \quad (11)$$

Для металлического палладия величина коэффициента диффузии колеблется между $10^{-10} \div 10^{-8}$ м²/с. Для сравнения, коэффициент диффузии метанола в разбавленной системе «метанол-вода», при 25 °С составляет $\sim 10^{-9}$ м²/с: это значение близко к значениям коэффициента диффузии большинства жидкостей. С другой стороны, самодиффузия атомов палладия составляет $\sim 10^{-30}$ м²/с при 300°С [258], и согласно общим наблюдениям, диффузия замещающих примесей находится в пределах ± 100 значений самодиффузий в металле [259]. Из-за чрезвычайно малых массы и размера атомов водорода, их значение коэффициента диффузия в металлах значительно превышает почти все другие коэффициенты диффузии водорода в твердых растворах. Коэффициент диффузии близок к коэффициенту диффузии в жидкостях и даже превышает эти значения при повышенных температурах.

Зависимость коэффициентов диффузии водорода в различных переходных металлах от обратной температуры приведено на графике (**Рис. 2**) [256]. Наблюдается заметное изменение наклона диффузионных кривых между первыми четырьмя элементами (V, α -Fe, Nb и Ta) и двумя последними (Pd и Ni). Этот наклон пропорционален энергии активации диффузионного процесса, и это изменение объясняется различием в структуре атомов между двумя группами. Все металлы в первой группе с меньшим наклоном, чем палладия, являются металлами со структурами ВСС, в отличие от структуры FCC у палладия и никеля. Меньшая энергия активации для диффузии в металлах ВСС обусловлена меньшим коэффициентом атомной упаковки: 0.68

в материалах ВСС и 0.74 в материалах FCC. Менее плотно упакованная ВСС решетка имеет большие пустоты для проникновения водорода, что приводит к снижению энергии активации диффузионного процесса.

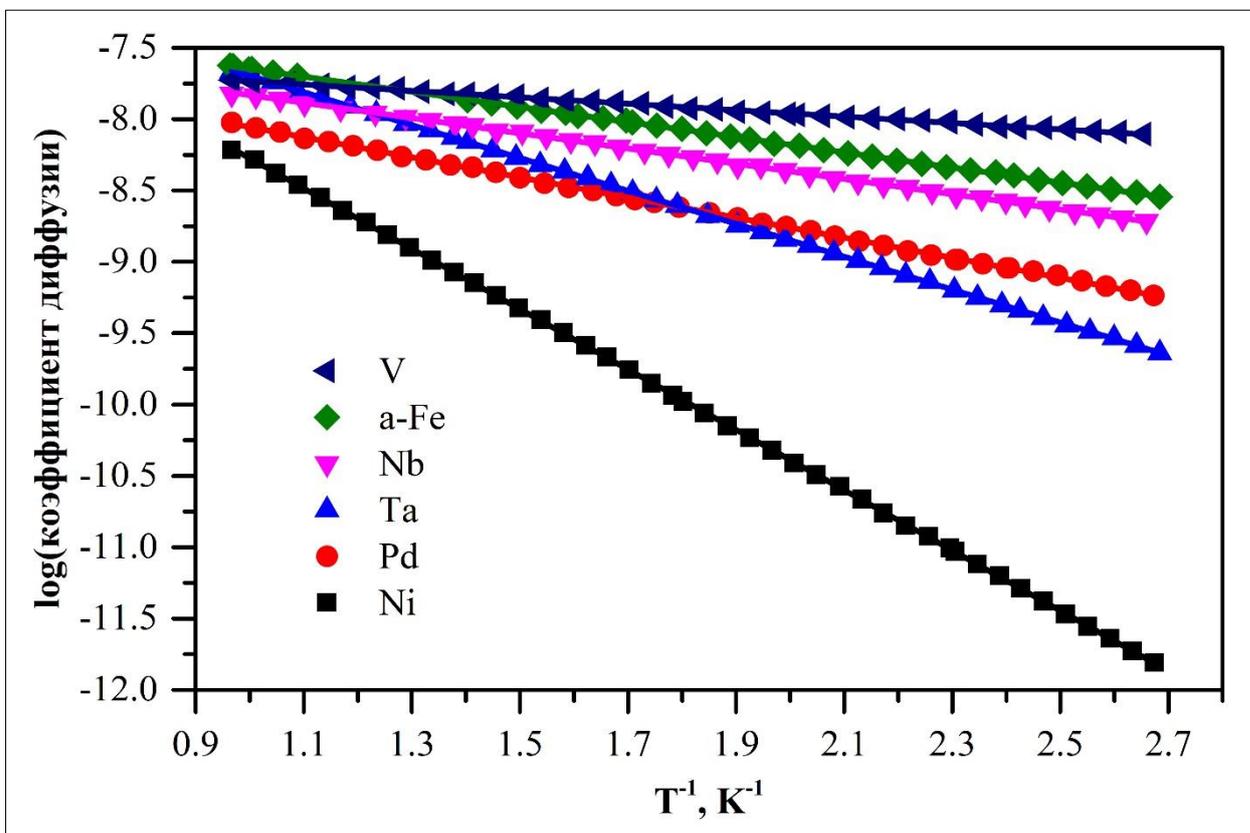


Рис. 2. Коэффициенты диффузии водорода в различных переходных металлах.

1.2.4. Поверхностные взаимодействия водорода с металлами

Предполагалось, что диффузия через объемный материал намного медленнее, чем любые процессы, происходящие на ее поверхности. Это предположение позволило использовать легко измеренные объемные и термодинамические свойства для прогнозирования поведения водорода в металле. Было также отмечено, что адсорбция/поглощение водорода является диссоциативным процессом. Диссоциация молекулы на поверхности и проникновение внутрь металла атомов водорода значительно облегчает процессы растворимости и диффузии, поскольку уменьшает сложность

встраивания и перемещения по междоузлиям металлической решетки. Однако, процесс диссоциации имеет важные последствия для взаимодействия молекулярного водорода с металлическими поверхностями.

Энергия диссоциации для молекулярного водорода составляет 432 кДж/моль [260], а энергия активации для диффузии водорода в палладии составляет примерно 22 кДж/моль [260]. Величина энергии диссоциации водорода позволяет предположить, что вероятность этого процесса в газовой фазе при обычных температурах практически равна нулю, и что предварительная диссоциация молекул водорода до достижения поверхности металла не является энергетически выгодной. В 1932 году Леннард-Джонс предложил простую модель потенциального ящика для объяснения кажущегося аномального результата, состоящим в том, что диссоциативная адсорбция водорода на чистой поверхности палладия и других переходных металлов является безактивационным процессом [261]. Данная модель приведена на **Рис. 3**.

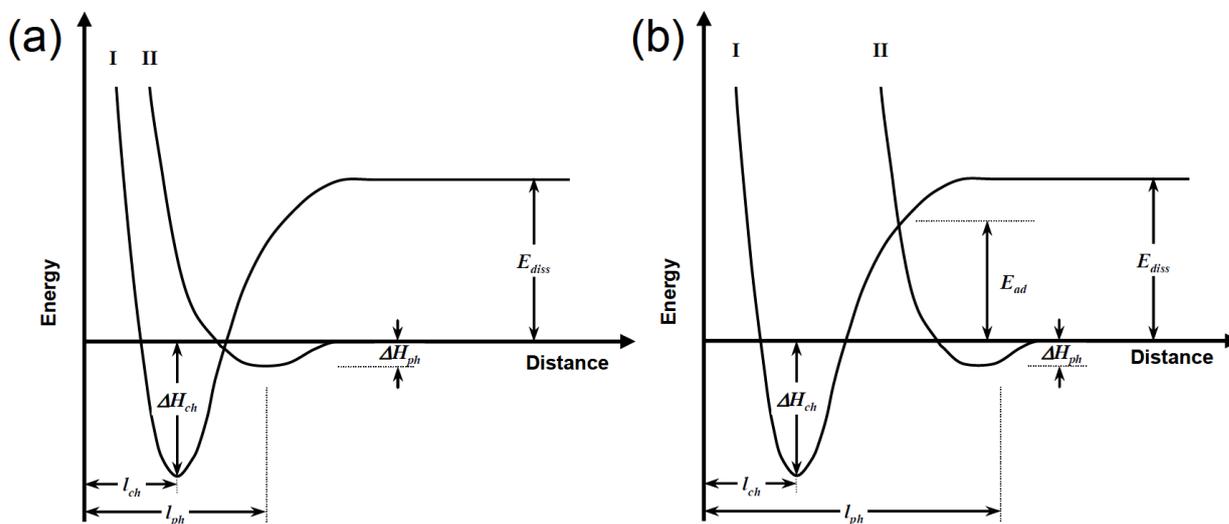


Рис. 3. Одномерный потенциальный ящик для атома водорода (кривые I) и молекулы водорода (кривые II), приближающейся к поверхности металла. В (a) близкий контакт с поверхностью достигается, а в (b) этот контакт затруднен.

Кривая II представляет потенциальную энергию молекулярного водорода как функцию расстояния от поверхности металла. Исходная точка нулевой энергии принимается за энергию молекулы на бесконечно большом расстоянии от поверхности, поэтому кривая II опирается на ось на больших расстояниях. Следуя по этой кривой к поверхности металла (уменьшая значения расстояния), видно, что вблизи поверхности имеется небольшая «потенциальная яма», отвечающая за физическую адсорбцию молекулы на поверхности. Физическая адсорбция вызвана силами Ван-дер-Ваальса между молекулой и поверхностью и характеризуется низкой теплотой адсорбции ($\Delta H_{ph.}$). Для молекулярного водорода равновесное расстояние для этого взаимодействия ($l_{ph.}$) составляет от 2 до 3 Å, а теплота адсорбции составляет менее 8 кДж/моль [262]. Кривая I отвечает за химическую адсорбцию или хемосорбцию атомарного водорода на поверхности. Хемосорбция определяется как связывание молекул или атомов с поверхностью посредством обмена или делокализации электронов и, следовательно, является химическим процессом по своей природе. Теплота хемосорбции ($\Delta H_{ch.}$) намного больше, чем для физической адсорбции, и может варьироваться от 25 до 50 кДж/моль для водорода на переходных металлах, а расстояние от атома водорода до поверхности ($l_{ch.}$) соответствует расстоянию химической связи – между 0.5 и 1.0 Å.

Молекула, приближаясь к поверхности металла (вдоль кривой II, **Рис. 3, а**), первоначально физически адсорбируется на поверхности. Если молекула будет обладать достаточным запасом энергии, она может «подняться» по задней поверхности потенциальной ямы физической адсорбции, приближаясь к поверхности металла и достигнуть пересечения кривых I и II. На этом расстоянии валентные электроны молекулы могут взаимодействовать с электронами проводимости в металле и вызывать диссоциацию молекулы водорода, образуя более энергетически выгодную связь атом-металл, не преодолевая барьер составляющий значение энергии связи H-H. Результатом этого служит безактивационный процесс – диссоциативная адсорбция,

которая, как было показано, протекает для адсорбции водорода на палладии и на почти всех чистых поверхностях других переходных металлов [263].

Рис. 3б иллюстрирует влияние поверхностного загрязнения на адсорбционные процессы. Кривые I и II те же, что и на **Рис. 3а**, с небольшим изменением, что кривая II, отвечающая за физическую адсорбцию, сдвинута вправо, что означает наличие некоторого барьера между молекулой водорода и поверхностью металла. Этот барьер может быть любым: от адсорбированного какого-либо атома до стабильного химического соединения (поверхностный оксид). В результате оказывается, что, хотя молекула может быть адсорбирована на поверхности загрязняющего вещества, процесс физической адсорбции не подводит молекулу достаточно близко к поверхности металла, чтобы обеспечить взаимодействие электронов. В таком случае оказывается существенным энергетический барьер (E_{ad}), который необходимо преодолеть, чтобы молекула диссоциировала и хемосорбировалась на поверхности металла.

1.3. Выводы

Таким образом, анализ имеющейся литературы показал, что к настоящему времени разработано и оптимизировано множество способов получения наночастиц металлов разных размеров различными методами. Однако, практически нигде системно не изучены направленные методы синтеза наночастиц заданных размеров в водных растворах с использованием восстановителей, не приводящих к большому числу продуктов восстановления. В связи с этим, исследование фотохимического способа получения гидрозолей металлов, а также способ «доразщивания» полученных частиц до необходимого размера, посредством восстановления ионов металла водородом, является интересным и перспективным направлением исследований в данной области.

Кроме того, к настоящему времени известны многочисленные данные о высокой каталитической активности палладия в разнообразных реакциях

органического синтеза, включая и имеющих важное промышленное значение. Особый интерес к этому металлу вызван его высокой каталитической активностью и возможностью замены им дорогой платины. Каталитическая активность, в первую очередь, определяется размером удельной поверхности и состоянием самой поверхности. Также, способность палладия поглощать большое количество водорода позволяет проводить множество каталитических реакций в особом «режиме» – с предварительной обработкой палладиевых катализаторов водородом. Поэтому возможность применения наноструктурированных частиц палладия заданного размера и модифицирования их путем насыщения водородом, открывает новые перспективы для этого металла. Развитие данных направлений и определили цели и задачи настоящей диссертационной работы.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы и реактивы

В работе использовались материалы и реактивы, приведённые в таблице (Таблица 1). Здесь же указаны некоторые характеристики данных веществ, такие как молярный вес, квалификация реактива (или чистота) и поставщик (или фирма производитель).

Таблица 1. Реактивы, используемые в работе.

Наименование	M, г/моль	Квалификация	Фирма
Хлорид тетрааминпалладия (II), моногидрат [Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ ·H ₂ O	245.43	99.9%	Sigma Aldrich
Тетрахлороаурат (III) натрия, моногидрат Na[AuCl ₄]·H ₂ O	397.80	99.999%	Sigma Aldrich
Перхлорат серебра, моногидрат AgClO ₄	225.33	99.99%	Alfa
Сульфат меди (II), пентагидрат CuSO ₄ ·5H ₂ O	249.69	98%	Acros Organics
Дихлорид метилвиологена моногидрат (дихлорид N,N'-диметил-4,4'- бипиридила моногидрат), MVCl ₂ ·H ₂ O (C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Cl ₂ ·H ₂ O)	275.18	98%	Acros Organics
Гексацианоферрат(III) калия, K ₃ [Fe(CN) ₆]	329.24	99.0%	Sigma Aldrich
Гидроксид натрия NaOH	40.00	ос.ч	—

Наименование	M, г/моль	Квалификация	Фирма
Хлорная кислота HClO ₄	100.46	99.99%	Fluka
Водород ГОСТ 3022-80 H ₂	–	хч	–
Натрий полиакрилат (M _w = 2100 Да; n = 20 ÷ 25), PANa, (CH ₂ CHCOONa) _n	94.10	ос.ч	–

2.2. Приготовление исходных растворов

Все растворы для синтеза наночастиц были приготовлены на бидистиллированной деионизированной воде. Бидистиллят был получен повторной дистилляцией дистиллированной воды. Деионизация воды для приготовления всех растворов была проведена на установке «Водолей» с контролем проводимости деионизированной воды. Очистка воды (деионизация) в приборе «Водолей» производилась путем пропускания ее через композицию деионизационных смол и сорбентов. Деионизованная вода, используемая для приготовления растворов, имела удельную электропроводность, не превышающую 0.20 мкСм·см⁻¹, и pH = 6.30 ÷ 7.20.

2.3. Синтез гидрозолей палладия

Наночастицы палладия, используемые в дальнейших синтезах и каталитических реакциях, были получены методом фотохимического восстановления в водном растворе в присутствии стабилизирующего агента полиакрилата натрия. Синтез производился как в относительно больших объемах (около 250 мл), так и в малых (5 мл).

Для синтеза малого количества наночастиц палладия (~ 5 мл), раствор комплекса палладия Pd²⁺ в количестве V = 1.000 мл (1.0×10⁻⁶ моль) вносился в реакционную ячейку (Рис. 4 (а – в)). К нему добавлялся раствор

стабилизирующего агента в количестве $V = 0.500$ мл (5.0×10^{-5} моль) и общий объём доводился до 5.00 мл. Затем раствор деаэрировался до давления равного давлению насыщенного водяного пара при комнатной температуре (~ 20 мм. Hg ст., контроль при помощи ртутного барометра, порядка 1 мин). Приготовленный раствор облучался ультрафиолетовой установкой в течение 20 мин.

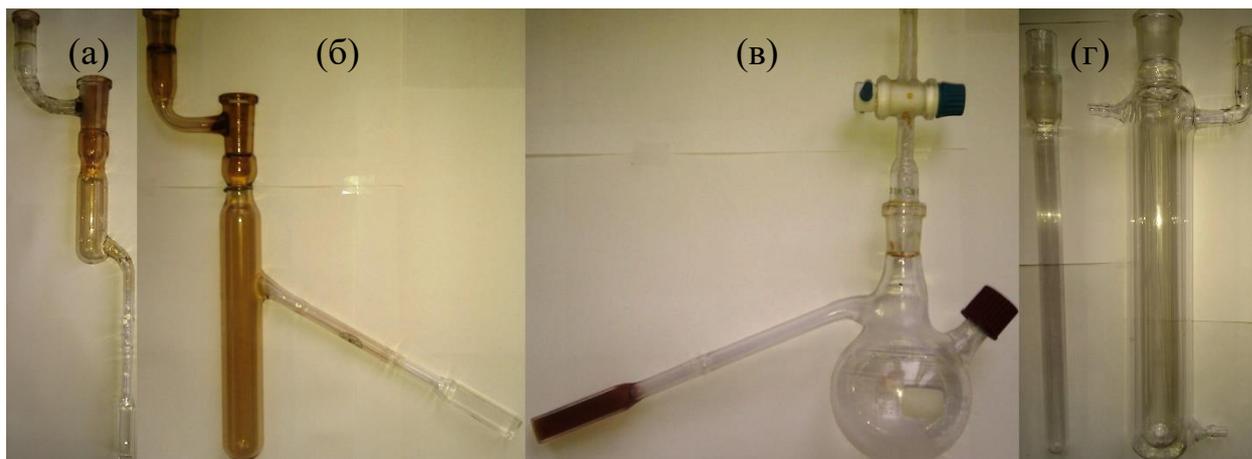


Рис. 4. Ячейки для проведения синтезов: (а), (б), (в) – реакторы малого объёма (не более 5 мл); (с) – реактор большого объёма (~ 250 мл).

Ячейка для проведения синтезов биметаллических частиц представляет собой стеклянный сосуд объёмом от 30 до 80 мл, оборудованный отводом со шлифом для присоединения к насосу и создания внутри ячейки вакуума (**Рис. 4**). Она имеет специальную пришлифованную к горлу стеклянную пробку, закрытием которой можно обеспечить полную герметичность ячейки. Для снятия оптических электронных спектров поглощения к ячейке припаяна кварцевая кювета, с длиной оптического пути – 1.00 см. Также возможно использование таких ячеек для получения наночастиц палладия в малых количествах (до 5 мл), ввиду наличия кварцевой кюветы, через которую возможно облучение раствора лампой. Для получения большого количества наночастиц палладия (порядка 100 мл) использовался другой реактор (**Рис. 4** (г)). Данный реакционный сосуд также оборудован Г-образным отводом для вакуумирования; однако, вместо стеклянной пробки имеется кварцевая

трубка, запаянная с одного конца и имеющая керн на другом конце. Такое строение ячейки позволяет поместить ксеноновую лампу внутрь данной запаянной кварцевой трубки, пропускающей ультрафиолетовое излучение к раствору. Также для наилучших условий синтеза, данный реактор оснащен водяной рубашкой, подключаемой к холодной проточной воде. Преимуществом такого реактора является возможность перемешивания реакционной смеси непосредственно во время облучения и охлаждения для предотвращения вскипания раствора возле стенок, граничащих с лампой.

Для удаления растворённого кислорода (деаэрирование), мешающего процессу восстановления палладия, из раствора использовался вакуумный пластинчато-роторный насос НВР-4,5Д «Вакма» с остаточным давлением $P_{\text{ост}} = 1.5 \times 10^{-2}$ Торр, оснащённый азотной ловушкой. Азотная ловушка, помещённая в системе перед насосом, была предназначена для охлаждения паров и газов, поступающих в насос, для конденсации паров воды и их кристаллизации во избежание попадания их в насос.

Для генерации восстановительных радикалов раствор облучали ксеноновой импульсной лампой низкого давления, имеющей сплошной спектр (**Рис. 5**), с суммарной интенсивностью ультрафиолетового света порядка $I_{\text{УФ}} = 3.6 \times 10^{20}$ квант·с⁻¹ = 6.0×10^{-4} эйнштейн·с⁻¹ и частотой импульсов $\nu = 3.3$ Гц. Совместно с блоком питания и удобным креплением ксеноновая импульсная лампа располагается в приборе для обеззараживания биологически опасных помещений «Альфа – 01». Интенсивность ультрафиолетового света, излучаемого ксеноновой лампой, измерялась с помощью ферриоксалатного актинометра, устройство и принцип работы которого подробно описан в [264, 265].

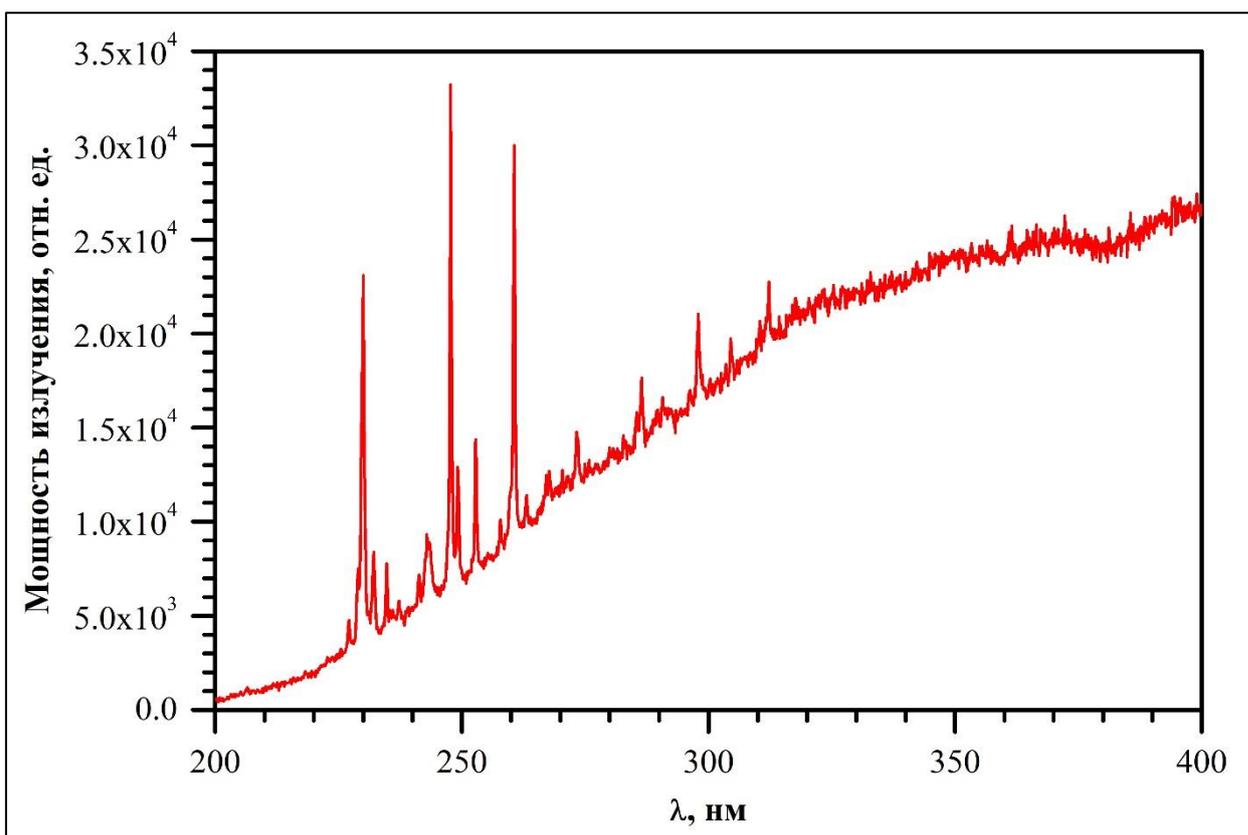


Рис. 5. Спектр ксеноновой лампы установки для обеззараживания биологически опасных помещений «Альфа – 01».

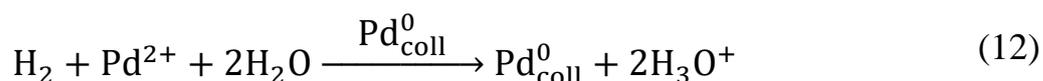
Для синтеза большего количества наночастиц палладия (~ 250 мл), раствор комплекса палладия Pd^{2+} в количестве $V = 50.0$ мл (5.0×10^{-5} моль) вносился мерную колбу объёмом $V_{\text{МК}} = 250.0$ мл. Туда же добавлялся раствор стабилизирующего агента в количестве $V = 25.00$ мл (2.5×10^{-3} моль) и общий объём доводился до метки дистиллированной деионизированной водой. Затем раствор переносился в реактор (**Рис. 4 (г)**) и деаэрировался в течение $2 \div 3$ мин. Благодаря специфическому строению данного реактора, ультрафиолетовая лампа, подключенная кабелем к источнику питания, помещалась непосредственно в кварцевую трубку. Также в раствор помещалась магнитная мешалка, а реактор подсоединялся к подаче холодной воды, для охлаждения реакционной смеси водяной рубашкой. Таким образом, раствор облучался в течение часа при интенсивном перемешивании и охлаждении, что оптимизировало процесс путем предотвращения локального перегрева возле стенок внутренней трубки и гомогенизации смеси. Полученные таким образом

гидрозоли наночастиц незначительно отличались от гидрозолей, полученных в малом количестве (5 мл) и характеризовались узким унимодальным распределением по размерам и большей агрегативной устойчивостью.

2.4. Исследование каталитической активности гидрозолей палладия

2.4.1. Каталитическое восстановление Pd^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия

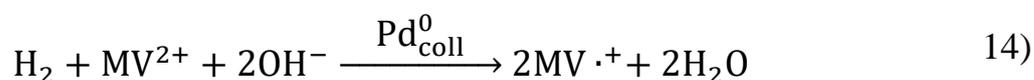
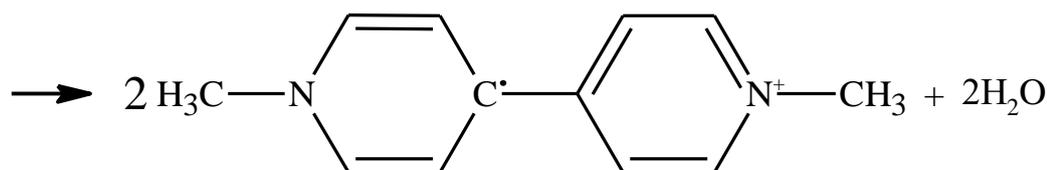
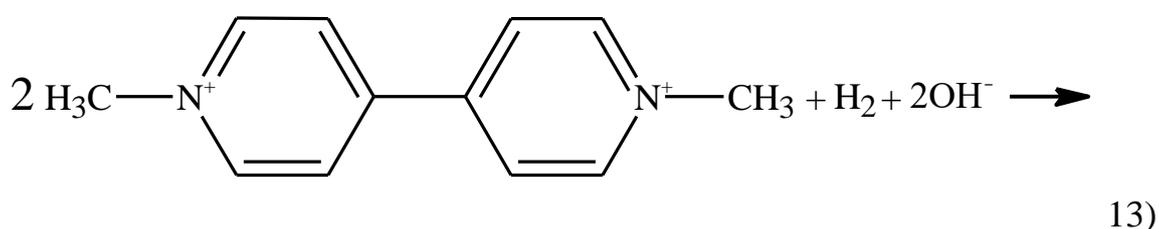
Каталитическое восстановление Pd^{2+} водородом проводился в присутствии каталитических количеств затравочных наночастиц палладия, полученных фотохимическим методом. Для этого в ячейку для синтеза добавлялись в необходимом количестве наночастицы Pd^0 , раствор полиакрилата натрия до суммарной концентрации 1.0 мМ и раствор Pd^{2+} в зависимости от выбранного соотношения « $[\text{Pd}^{2+}]:[\text{Pd}^0_{\text{coll}}]$ ». Такие соотношения (соответственно и концентрации) были выбраны на основании теоретических расчетов количества слоев образующегося металла на уже имеющихся в растворе наночастицах. Таким образом, полученный раствор содержал: $[\text{Pd}^0_{\text{coll}}] = 0.10$ мМ; $[\text{PANa}] = 1.0$ мМ; $C(\text{Pd}^{2+}) = 0.10 \div 0.40$ мМ. Стехиометрию процесса можно отразить следующим уравнением:



После приготовления раствора для синтеза ячейка деаэрировалась в течение 1 – 2 мин, затем по вакуумированной линии вводился в ячейку газообразный водород под атмосферным давлением, при этом раствор энергично встряхивался порядка 20 сек. Раствор, насыщенный водородом ($k_H = 0.78$ мМ·атм⁻¹, [266]), переливался в кювету через отвод для снятия оптических спектров и устанавливался в кюветодержатель спектрофотометра, оснащенный Пельтье-элементами для термостатирования раствора.

2.4.2. Каталитическое восстановление метилвиологена водородом в присутствии наночастиц палладия

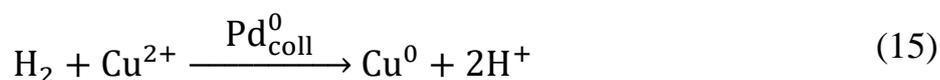
Для изучения каталитической активности наночастиц палладия разного размера изучалась модельная реакция восстановления метилвиологена (дихлорид N,N'-диметил-4,4'-бипиридила) MV^{2+} водородом в щелочной среде, которая катализируется наночастицами палладия и протекает с образованием ярко окрашенного катион-радикала $MV^{\cdot+}$, имеющего максимум поглощения при 600 нм ($\epsilon_{600} = 1.10 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):



Кинетические исследования проводились в идентичных условиях при 20.0 °С. Раствор, содержащий метилвиологен MV^{2+} с концентрацией $[MV^{2+}] = 5.00 \text{ mM}$, гидроксид натрия $[\text{NaOH}] = 1.00 \text{ mM}$ и наночастицы палладия ($[\text{Pd}_{\text{coll}}^0] = 0.010 \text{ mM}$), деаэрировался и затем энергично встряхивался для насыщения раствора водородом. Таким образом, избыток метилвиологена позволяет считать процесс восстановления метилвиологена на начальном этапе реакцией первого порядка, что и подтверждается экспоненциальными зависимостями кинетических кривых.

2.4.3. Восстановление ионов меди Cu^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия

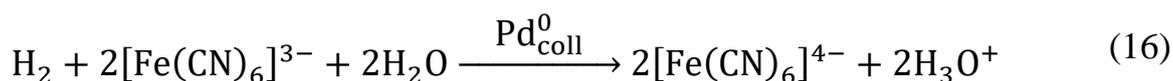
Каталитическое восстановление ионов меди Cu^{2+} в водном растворе в присутствии затравочных наночастиц проводили насыщением водородом предварительно деаэрированного раствора, содержащего затравочные наночастицы палладия $[\text{Pd}^0_{\text{coll}}] = 0.10$ мМ, стабилизатор полиакрилат натрия $[\text{PANa}] = 1.0$ мМ и соль меди $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в необходимом количестве. Обычно $[\text{Cu}^{2+}]$ составляла от 0.10 мМ до 0.50 мМ. Стехиометрию процесса можно отразить следующим уравнением:



Восстановление ионов меди Cu^{2+} водородом проводили в специальной ячейке, снабженной кварцевой кюветой для оптических измерений, а объем исследуемых растворов находился в интервале от 5.0 до 20.0 мл.

2.4.4. Восстановление гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ водородом в присутствии наночастиц палладия

Каталитическое восстановление гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в водном растворе в присутствии затравочных наночастиц проводили насыщением водородом предварительно деаэрированного раствора, содержащего необходимые количества затравочных наночастиц палладия и соль гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Стехиометрию реакции можно отразить следующим уравнением:



Данный процесс проводили в специальной ячейке, снабженной кварцевой кюветой для оптических измерений, а объем исследуемых растворов составлял 4.0 – 5.0 мл.

Изучение каталитической активности гидрозолей палладия в процессе восстановления гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ водородом проводили в двух режимах: без предварительного насыщения водородом и с проведением насыщения. В первом случае (без насыщения) гидрозоль палладия без предварительной обработки смешивался в необходимом количестве с раствором гексацианоферрат(III)-ионов; полученная система деаэрировалась, и изучалась кинетика процесса. В случае с предварительным насыщением водородом гидрозоль в течение нескольких часов (около 24 часов) выдерживался в атмосфере водорода. Таким образом, водород насыщал наночастицы палладия, изменяя их структуру и, соответственно, каталитическую активность. (При изучении влияния времени насыщения палладиевых частиц водородом насыщение проводилось в течение меньшего времени.)

Было изучено влияние и других характеристик на скорость данного процесса: концентрации гексацианоферрат(III)-ионов, концентрации водорода в растворе, содержание наночастиц палладия, ионной силы раствора (концентрации KCl), кислотности раствора, перемешивания и температуры. Необходимую концентрацию водорода в растворе создавали путем насыщения его газом при различном давлении. Кислотность раствора изменяли путем дотитрования его растворами хлорной кислоты HClO_4 или гидроксида натрия NaOH до необходимого pH, согласно показаниям pH-метра. Ионную силу в исследуемой системе изменяли добавлением индифферентного электролита KCl. Данная соль не вступает ни в какие химические реакции с находящимися в растворе веществами и изменяет лишь ионную силу раствора. Температуру варьировали в узком интервале от 10.0 до 25.0°C. Во всех вариантах проведения реакции восстановления концентрации веществ находились в следующих диапазонах: $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0.20 \div 3.00$ mM; $[\text{Pd}^0_{\text{coll}}] = 0.0050 \div 0.025$ mM; $[\text{H}_2] = 0.17 \div 0.80$ mM; $[\text{KCl}] = 5.0 \div 100.0$ mM.

Наблюдение за кинетикой восстановления гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в водном растворе проводили по исчезновению их полосы

поглощения при длине волны $\lambda = 420$ нм ($\varepsilon_{420}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). При одноэлектронном восстановлении гексацианоферрат(III)-ионов происходит образование гексацианоферрат(II)-иона, который в виду своего низкоспинового и диамагнитного состояния, не поглощает свет в видимой области спектра.

2.5. Методы исследования

2.5.1. Потенциометрические измерения (рН-метрия)

Для определения рН растворов был использован рН-метр «Экотест-2000». рН-электрод представлял из себя стеклянный электрод EXTECH 6015WC, комбинированный хлоридсеребряным электродом сравнения с загущенным 3.0 М электролитом KCl. Калибровку рН-метра проводили не реже одного раза в две недели по стандартным растворам, приготовленным из фиксаналов, с известными значениями рН: 1.65, 4.01, 6.56, 9.21 и 12.45.

2.5.2. Электронная спектроскопия поглощения

Поточные измерения проводились с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan UV-Visible Spectrophotometer, оснащённым термостатируемым кюветным отделением, вмещающим в себя кюветы с длиной оптического пути, не превышающего 1.000 см. Охлаждение или нагревание кюветы происходило при помощи встроенных элементов Пельтье, позволяющих варьировать температуру оптической ячейки с раствором от 5.0⁰С до 85.0⁰С. Все оптические спектры записывались при температуре $t = 20.0^0\text{C}$.

2.5.3. Измерение размеров наночастиц методом динамического рассеяния света

За размером образующихся мицелл и величиной ζ -потенциала следили с помощью прибора динамического рассеяния света. Исследования проводили на приборе Delsa Nano C (Beckman Coulter, Inc.) при длине волны рассеиваемого излучения лазера $\lambda_0 = 658$ нм, используя программный пакет Delsa Nano Software. Указанный метод позволяет определять средний размер частиц исходя из их распределения по размерам, получаемого из временных корреляционных функций интенсивности рассеяния света. Для измерений размеров частиц (гидродинамического радиуса) использовалась ячейка «Size Cell».

2.5.4. Измерение дзета-потенциала наночастиц методом динамического рассеяния света

На основании этого же принципа измеряется электрофоретическая подвижность частиц, которая с использованием теории Смолуховского и применением поправок для различной толщины двойного электрического слоя затем пересчитывается в дзета-потенциал по следующей формуле:

$$\mu_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta}{3 \cdot \eta} \quad (17)$$

где ζ – дзета-потенциал; μ_E – электрофоретическая подвижность; ε – диэлектрическая проницаемость; η – динамическая вязкость. В отличие от анализатора размеров частиц, где измеряется среднее время релаксации флуктуаций концентрации частиц, в анализаторе дзета-потенциала измеряется скорость направленного движения частиц в электрическом поле, которое создается парой платиновых электродов, погруженных в исследуемую дисперсную систему.

Перед началом измерений исследуемые растворы термостатировались при температуре $t = 20.0^{\circ}\text{C}$. Для измерений дзета-потенциала использовалась ячейка «Flow Cell».

2.5.5. Измерение размеров наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии

Анализ размеров и формы наночастиц после получения коллоидных растворов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Leo-912 AB Omega (C. Zeiss, Германия). Для этого каплю коллоидного раствора помещали на медную сеточку (100 mesh), покрытую формваром, а затем, удалив излишек фильтровальной бумагой, дожидались полного высыхания жидкости.

2.5.6. Компьютерное моделирование

Работу по компьютерному моделированию кинетических зависимостей процесса восстановления ионов меди Cu^{2+} в присутствии наночастиц палладия водородом консультировал ведущий научный сотрудник к.х.н. Гордеев А. В. Для расчетов была использована программа с открытой лицензией для некоммерческого использования «MAKSIMA-CHEMIST» (авторы-разработчики: Carver, M. B., Hanley, D. V., Chaplin, K. R.).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Получение наночастиц палладия

Гидрозоли палладия, используемые далее в различных каталитических реакциях, были синтезированы фотохимическим методом. Методика фотохимического получения ультрамалых частиц легко повторяема и даёт устойчивые гидрозоли со следующими физико-химическими характеристиками: дзета-потенциал $\zeta = -(55.0 \pm 7.0)$ мВ, гидродинамический диаметр $d_{\text{дин.}} = (12.4 \pm 6.2)$ нм и размер частиц $d_{\text{ПЭМ}} = (2.5 \pm 0.6)$ нм (**Рис. 6**, **Рис. 7**).

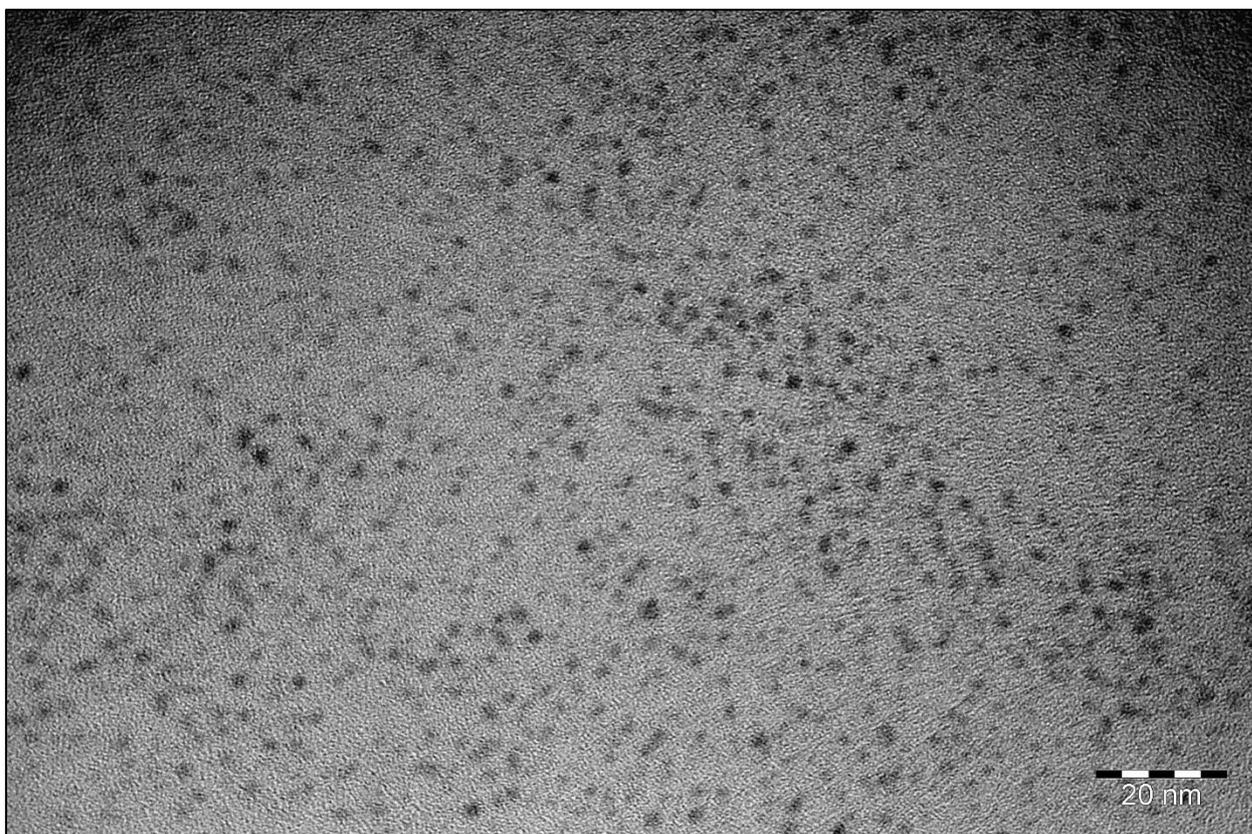


Рис. 6. Микрофотография ПЭМ наночастиц, полученных фотохимическим методом. Раствор: $[Pd^0_{\text{coll}}] = 0.20$ мМ, $[PANA] = 10.0$ мМ.

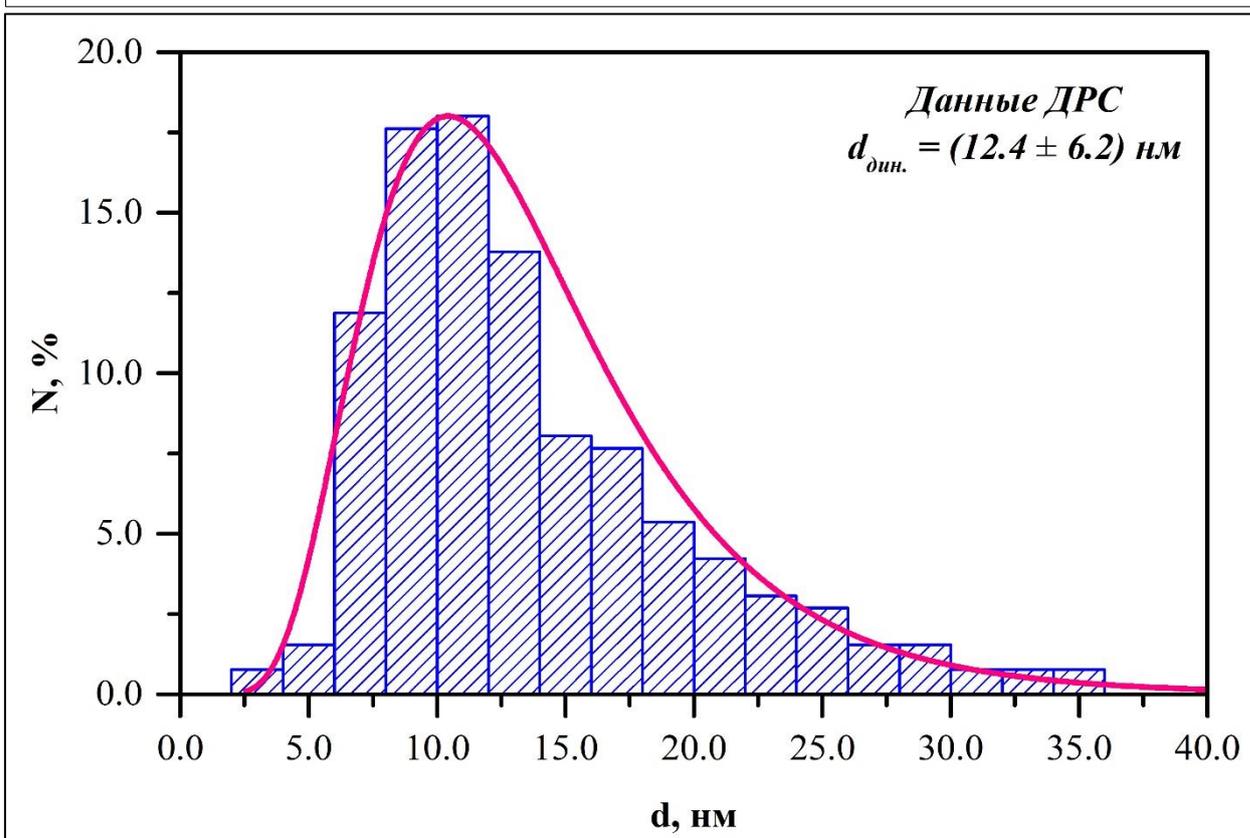
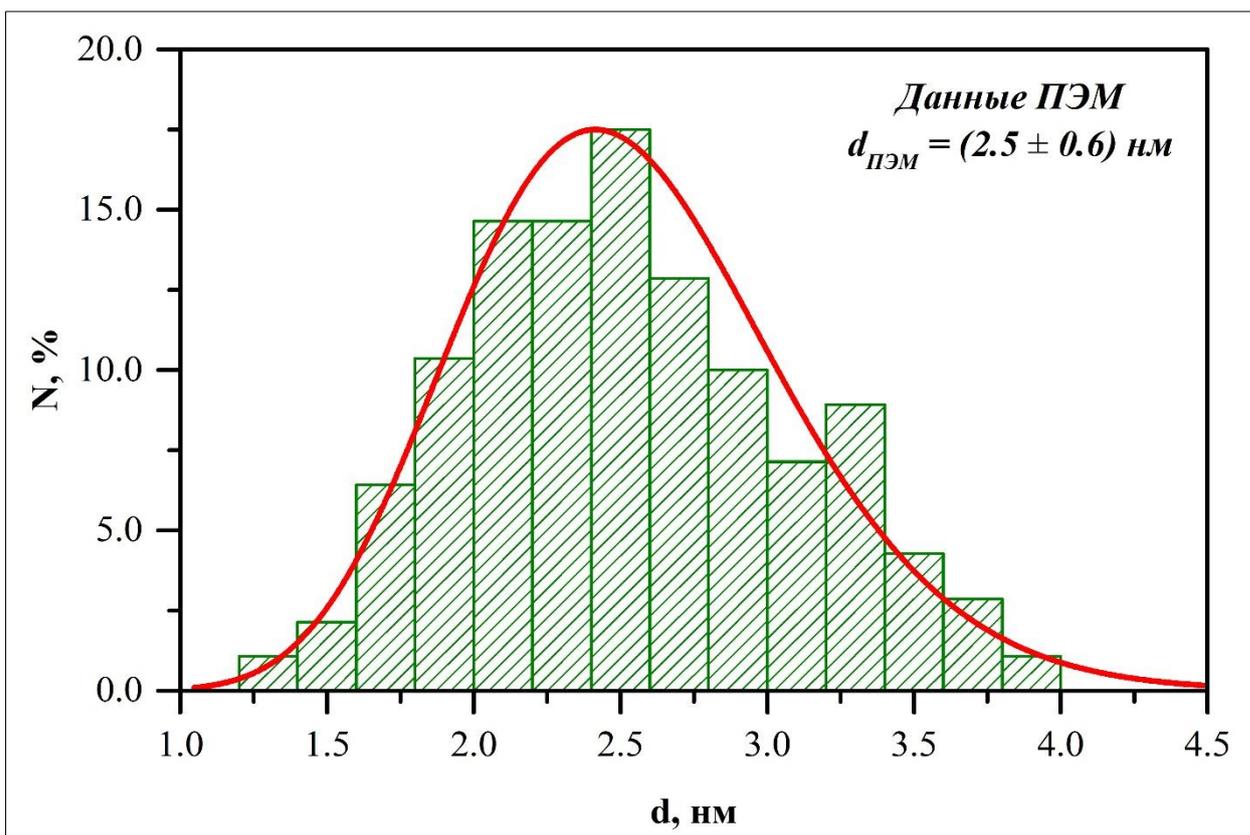


Рис. 7. Гистограммы распределений по размерам, полученные разными методами: просвечивающей электронной микроскопией (сверху) и динамическим рассеянием света (снизу). Раствор: $[Pd^0_{\text{coll}}] = 0.20 \text{ мМ}$, $[PANA] = 10.0 \text{ мМ}$.

Следует отметить, что метод фотохимического восстановления ионов металлов до наночастиц путем облучения их мощным потоком ультрафиолетового света не является оригинальным. Однако, в подавляющем большинстве работ имеет место использование специальных добавок (кроме стабилизирующих агентов), которые образуют под действием излучения свободные радикалы, обладающие высоким восстановительным потенциалом. В методике, разработанной в данной работе, напротив, используется только полиакрилат натрия, который, как было нами установлено, является и стабилизатором для образующихся наночастиц и восстановителем – «поставщиком» восстановительных радикалов. При облучении растворов, содержащих полиакрилат натрия, происходит деструкция последнего и образование радикалов $\text{CO}_2^- \cdot$. Образование центров нуклеации при восстановлении ионов Pd^{2+} протекает быстро и равномерно во всем объеме раствора. В дальнейшем происходит рост наночастиц в условиях постоянной относительно высокой концентрации образующихся восстановительных радикалов. После проведения исследований было установлено, что оптимальной концентрацией полиакрилата натрия $(\text{CH}_2\text{CHCOONa})_n$ является $[\text{PANA}] = 10.0 \text{ мМ}$.

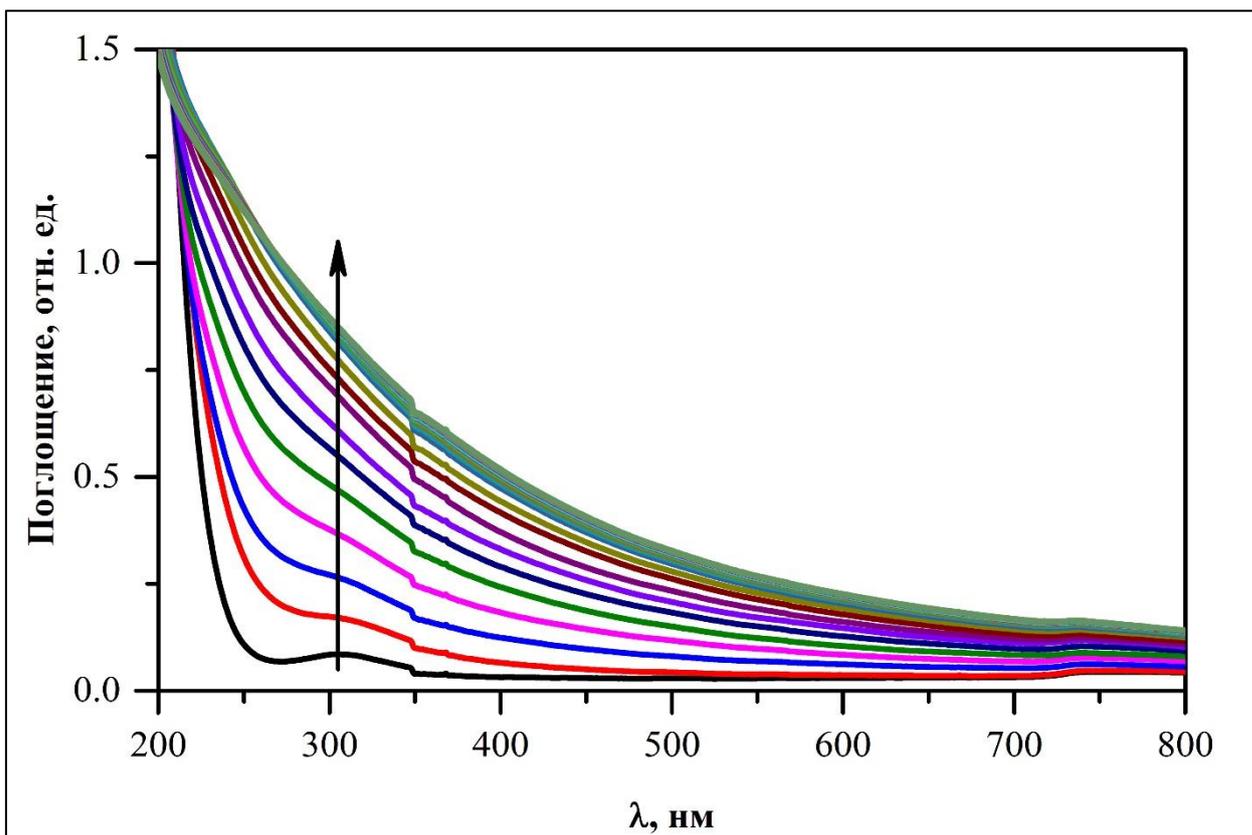


Рис. 8. Эволюция оптического спектра раствора, содержащего $[Pd^{2+}] = 0.20$ мМ, $[PANA] = 10.0$ мМ при облучении УФ-светом ксеноновой лампы установки «Альфа-01». Спектр измерялся через каждые 10 с облучения. Стрелкой указано направление изменения спектров с увеличением времени облучения.

При облучении раствора наблюдается рост оптической плотности раствора во всем интервале длин волн видимого и УФ-диапазона (200 ÷ 800 нм) (**Рис. 8**). В спектре появляется типичное для наночастиц палладия оптическое поглощение, плавно ниспадающее из УФ-области в видимую.

Также было установлено, что «критическая» концентрация ионов палладия, при которой наночастицы практически полностью подвергаются седиментации за первые 3 часа после получения, составляет 0.75 мМ. Наночастицы, полученные восстановлением $[Pd^{2+}] = 0.50$ мМ, устойчивы к седиментации в течение как минимум двух суток. С уменьшением исходной концентрации ионов палладия устойчивость гидрозоля повышается. Так, гидрозоль, полученный восстановлением 0.20 мМ ионов Pd^{2+} стабилен более

четырёх месяцев. Значение дзета-потенциала по абсолютной величине для данного гидрозоля превышает 40 мВ, что указывает на высокую агрегативную устойчивость.

3.2. Восстановление ионов Pd²⁺ водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия

Спектры палладиевых наночастиц обладают слабо выраженным локализованным поверхностным плазмонным резонансом. Его расположение по теоретическим расчетам предполагается в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda = 215$ нм) и его полоса обладает очень невысоким коэффициентом экстинкции $\varepsilon_{215} = 6.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Однако, наночастицы палладия, насыщенные водородом, обладают уже более заметным поглощением в ультрафиолетовой области и обладают полосой плазмонного резонанса при $\lambda = 265$ нм ($\varepsilon_{265} = 4.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), появление которой и наблюдается в спектрах при образовании наночастиц.

Восстановление ионов Pd²⁺ водородом в водном растворе в присутствии затравочных наночастиц палладия, полученных методом фотохимического восстановления, протекает практически мгновенно: сразу после насыщения раствора водородом, содержащего затравочные наночастицы палладия, спектрофотометрически фиксируется оптическая полоса наводороженного палладия с $\lambda_{max} = 265$ нм (**Рис. 9**). Исследовать кинетические зависимости данной реакции практически не представляется возможным из-за высокой скорости протекания процесса.

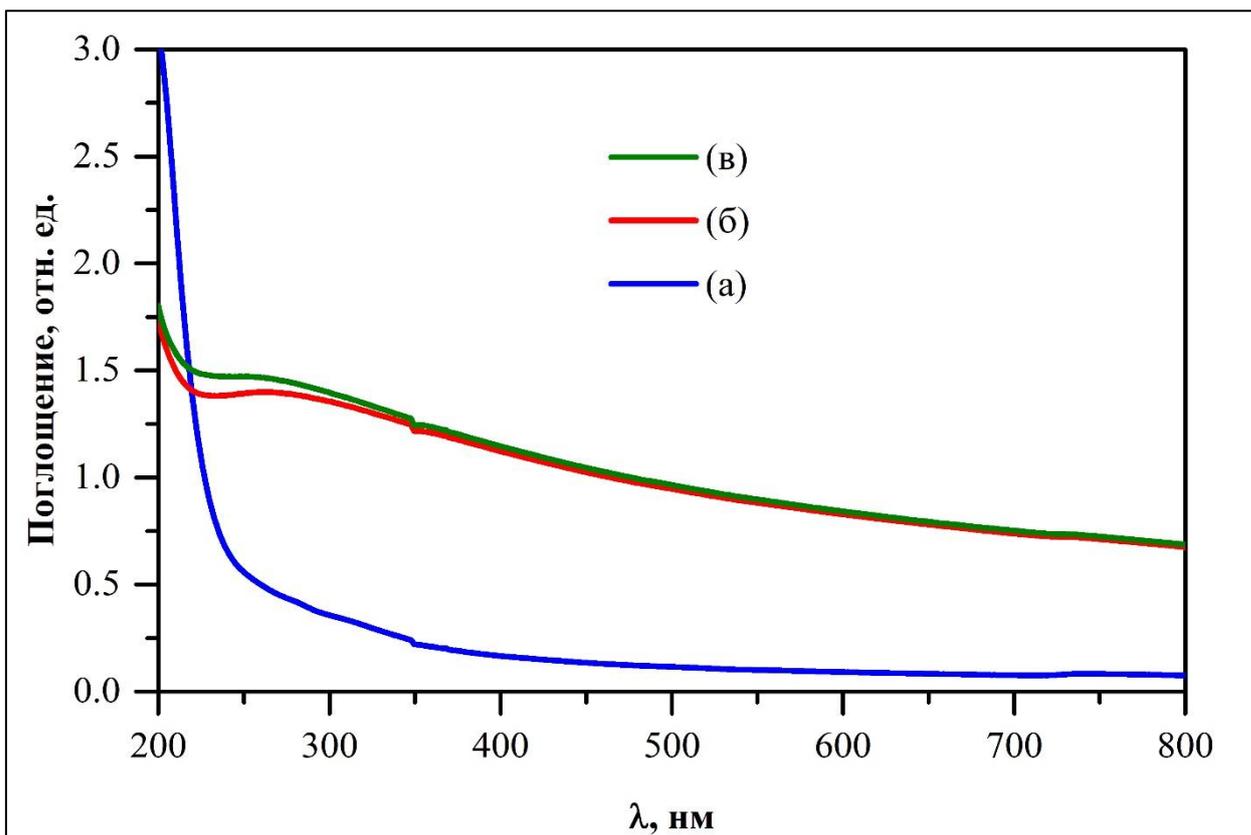


Рис. 9. Изменение электронного спектра поглощения при насыщении водородом смеси ионов Pd^{2+} и затравочных наночастиц палладия с соотношением $[Pd^{2+}]:[Pd^0_{coll}] = 4 : 1$: (а) – $[Pd^{2+}] = 0.40$ мМ, $[Pd^0_{coll}] = 0.10$ мМ, $[PANA] = 1.0$ мМ, деаэрированный; (б) – сразу после насыщения водородом; (в) – откачанный через 100 минут после насыщения водородом.

Данная реакция протекает в автокаталитическом режиме. При смешивании гидрозоля палладия и ионов Pd^{2+} , образуется ион-стабилизированная мицелла и тип стабилизации с преимущественно электростерического изменяется на электростатический. Происходит это согласно с правилом Фаянса-Панета-Пескова, благодаря возможности достройки кристаллической решетки кристаллита наночастицы палладия ионами Pd^{2+} и образования ими слоя потенциалопределяющих ионов.

Известно, что палладий растворяет до 800 объемов водорода. И хотя нет однозначного мнения по поводу состояния водорода в металле, принято считать, что внутри металла и сквозь металлические палладиевые пленки диффундирует водород в атомарном состоянии. На поверхности металла

молекулярный водород претерпевает диссоциативную адсорбцию. При этом образующиеся атомы водорода образуют связь с поверхностными атомами металла. Данное взаимодействие $1s$ -электрона водорода с электронным газом палладия может приводить к потере этого электрона атомом водорода и передаче «в металл», что значительно облегчает восстановительные процессы, протекающие с участием палладия и молекулярного водорода. Таким образом, при протекании каталитического процесса на поверхности наночастиц палладия имеют место такие стадии как диссоциативная адсорбция водорода на поверхности наночастиц палладия и электрохимический разряд-ионизация водорода. Поскольку ионы Pd^{2+} образуют слой потенциалопределяющих ионов на поверхности, то их восстановление разряжающимся водородом облегчено и протекает практически мгновенно.

При анализе микрофотографий, полученных методом просвечивающей микроскопии, (**Рис. 10**) видно, что с ростом исходной концентрации ионов Pd^{2+} размер образующихся наночастиц также увеличивается для растворов с мольным отношением $[Pd^{2+}]:[Pd^0_{coll}] = 1 : 1, 2 : 1$ и $4 : 1$ при $[Pd^0_{coll}] = 0.10$ мМ. Причём, размер кристаллитов в полученных гидрозолях составил (4.4 ± 0.9) , (5.2 ± 0.9) и (6.6 ± 1.6) нм соответственно, а гистограмма демонстрирует достаточно узкое гауссово распределение частиц по размеру.

В отсутствие затравочных частиц восстановление ионов Pd^{2+} водородом протекает в течение значительного времени (от нескольких десятков минут до нескольких часов), и приводит к образованию значительно более крупных частиц (примерно $20 \div 50$ нм).

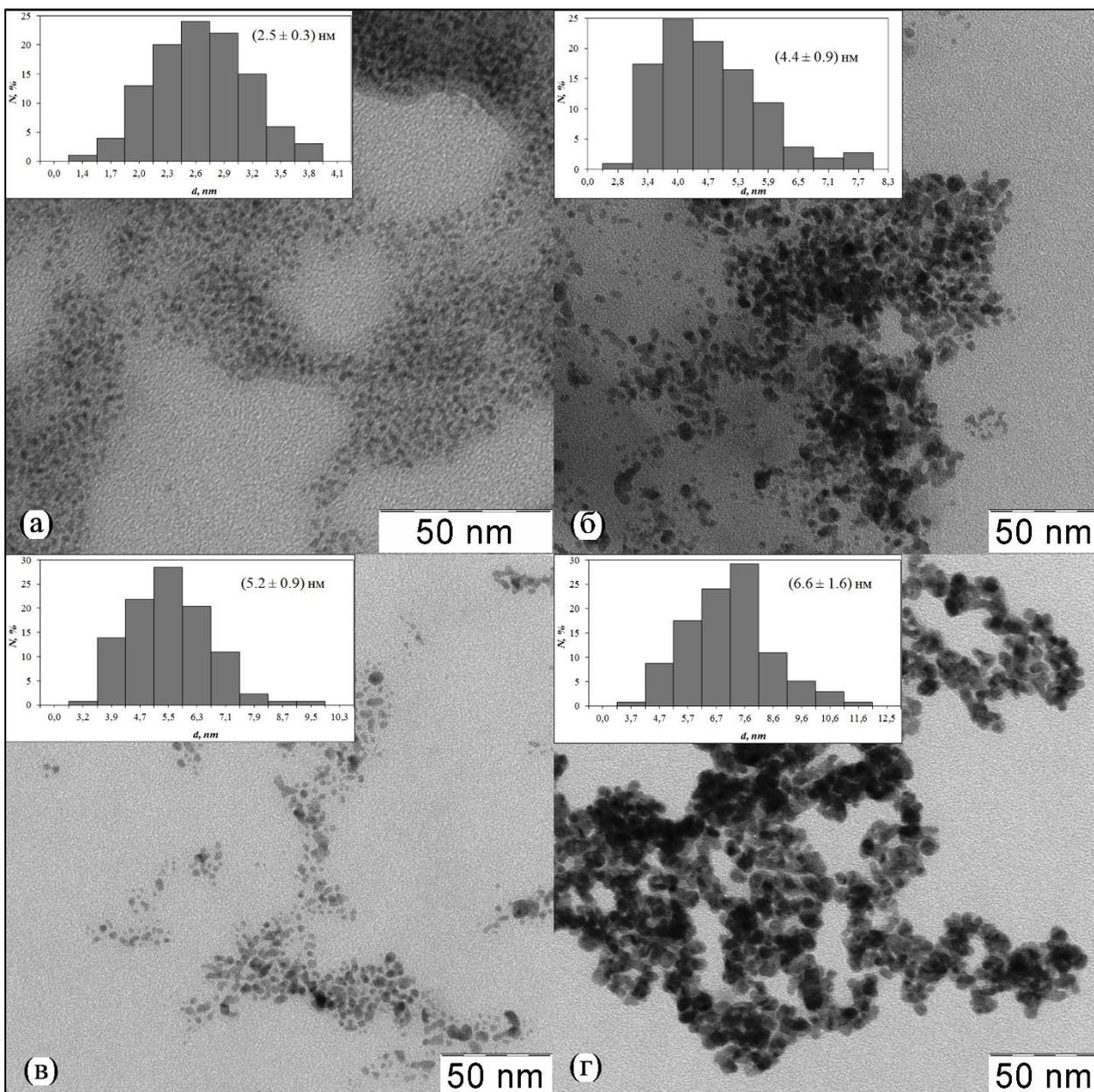


Рис. 10. Микрофотографии, полученные с просвечивающей электронной микроскопии, и распределение частиц по размерам: (а) – затравочные наночастицы палладия; (б) – (г) – наночастицы, полученные путем каталитического восстановления палладия в растворах с разным отношением $[Pd^{2+}]:[Pd^0_{coll}] = 1:1, 2:1$ и $4:1$, соответственно ($[Pd^0_{coll}] = 0.10$ мМ).

Гистограммы распределения наночастиц палладия в водном растворе, полученные методом динамического рассеяния света, демонстрируют мономодальное и достаточно узкое распределение для всех отношений

$[Pd^{2+}]:[Pd^0_{coll}]$. Однако, данные, полученные разными методами динамического рассеяния и просвечивающей микроскопией, не согласуются, и значения гидродинамического размера наночастиц превышают значения размера кристаллитов, измеренных просвечивающей микроскопией (Таблица 2).

Таблица 2. Физико-химические характеристики наночастиц палладия с различным мольным отношением $[Pd^{2+}]:[Pd^0_{coll}]$ ($[Pd^0_{coll}] = 0.10$ мМ).

Отношение $[Pd^{2+}]:[Pd^0_{coll}]$	$D_{ПЭМ}$, нм	$D_{ДРС}$, нм	ζ , мВ
(исходные НЧ)	2.5 ± 0.6	12.4 ± 6.5	- 55.0
1 : 1	4.4 ± 0.9	18.1 ± 6.7	- 59.9
2 : 1	5.2 ± 0.9	22.8 ± 8.0	- 68.1
4 : 1	6.6 ± 1.2	35.6 ± 7.5	- 31.0

Данное различие вызвано в первую очередь тем, что метод динамического рассеяния света измеряет усредненный размер всех рассеивающих частиц, которыми в растворе являются мицеллы и агрегаты с полимерной стабилизирующей оболочкой. В свою очередь просвечивающая электронная микроскопия даёт микрофотографии кристаллитов частиц, то есть её ядра без защитной полимерной «шубы». Таким образом факт, что гидродинамический размер превышает размер кристаллитов вполне понятен. Однако, в условиях данной реакции восстановления с участием затравочных частиц для всех соотношений $[Pd^{2+}]:[Pd^0_{coll}]$ концентрация стабилизатора (полиакрилата натрия) остается неизменной ($[PANa] = 1.0$ мМ), а концентрация восстанавливаемых ионов Pd^{2+} увеличивается. Поэтому можно было предполагать, что гидродинамический размер золь не должен был увеличиться, в виду неизменности толщины сольватного защитного слоя. Тем не менее при сравнительно малом росте размера кристаллита, от 4.4 до 6.6 нм при отношениях $[Pd^{2+}]:[Pd^0_{coll}] = 1 : 1$ и $4 : 1$ ($[Pd^0_{coll}] = 0.10$ мМ), гидродинамический размер увеличивается от 18.1 до 35.6 нм. По-видимому, при росте концентрации восстанавливаемых ионов происходит значительное

изменение состава раствора, вызывающее агрегацию и ассоциацию мицелл. К примеру, восстановление ионного палладия протекает согласно реакции:



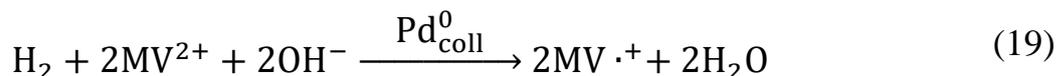
При этом из раствора уходят ионы палладия Pd^{2+} и образуются катионы оксония H_3O^+ . В соответствии вышеприведенной реакцией восстановление 0.10 – 0.40 мМ ионов Pd^{2+} вызывает образование 0.20 – 0.80 мМ катионов оксония H_3O^+ , что должно было бы привести к понижению рН раствора на 3 – 4 единицы. Однако, полиакрилат натрия оказывает буферирующее действие: при концентрации $[\text{PANA}] = 1.0$ мМ происходит частичное протонирование полимерной соли слабой кислоты. Это приводит к изменению эффективного заряда стабилизирующей молекулы полиэлектролита и снижение вклада электростатического типа стабилизации. Кроме того, в виду протонирования может изменяться и форма полимерной молекулы (сворачивание полимера в клубок). Всё это приводит к изменению заряда и структуры защитного диффузионного слоя мицеллы. Таким образом, метод динамического рассеяния света определяет размер от укрупняющихся мицелл с увеличением концентраций восстановленных ионов Pd^{2+} и происходящем при этом подкислении раствора.

Также обратим внимание, что дзета-потенциал образующихся в результате восстановления на поверхности затравочных частиц ионов палладия по абсолютной величине для любого мольного отношения превышает 40 мВ (**Таблица 2**), что является показателем высокой агрегативной устойчивости образующегося гидрозоля палладия.

3.3. Исследование каталитической активности наночастиц палладия в реакции восстановления метилвиологена водородом

Каталитическая активность наночастиц палладия изучалась на модельной реакции восстановления метилвиологена водородом в щелочной

среде. Восстановление метилвиологена MV^{2+} водородом в водном растворе протекает согласно следующей реакции:



Однако, без катализатора данная реакция не протекает. В качестве катализаторов могут использоваться платина и палладий. Кроме того, стандартный потенциал для окислительно-восстановительной пары $MV^{2+}/MV^{\cdot+}$ составляет 400 мВ [267], то есть является значительно более отрицательным, чем стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары $2H^+/H_2$, равный 0 мВ. Действительно, в водных средах с рН близким к нейтральным растворам, а также в кислотных растворах катион-радикал $MV^{\cdot+}$ окисляется в присутствии катализаторов, восстанавливая водород из воды. Вследствие этого, коллоидные частицы платины и метилвиологен используются в фоточувствительных системах для получения водорода из воды [268]. В щелочной среде потенциал водородной системы снижается и становится более отрицательным, нежели потенциал метилвиологена, достигая значения около – 690 мВ при рН = 11.70. Таким образом, в щелочной среде реакция протекает в направлении восстановления метилвиологена водородом с образованием катион-радикала метилвиологена.

Предварительное насыщение наночастиц палладия водородом, используемое в наших экспериментах, предполагает, что реакция восстановления метилвиологена происходит с участием гидрированных наночастиц палладия. В данном каталитическом процессе можно выделить условно несколько стадий:

1. внешняя диффузия ионов MV^{2+} к поверхности наночастицы (диффузия сквозь защитный стерический слой к поверхности наночастицы палладия);
2. реакцию разряда-ионизации на поверхности наночастиц
3. десорбцию продуктов реакции
4. внешнюю диффузию продуктов реакции от поверхности катализатора.

В данной реакции каталитический эффект наночастиц палладия определяется его способностью снижать энергию активации диссоциации водорода и, тем самым, облегчать высвобождение электрона и перенос его к окислителю. Поэтому в таких условиях протекания реакции наночастица палладия выступает как микроэлектрод, на котором протекает реакция разряда-ионизации молекулярного водорода.

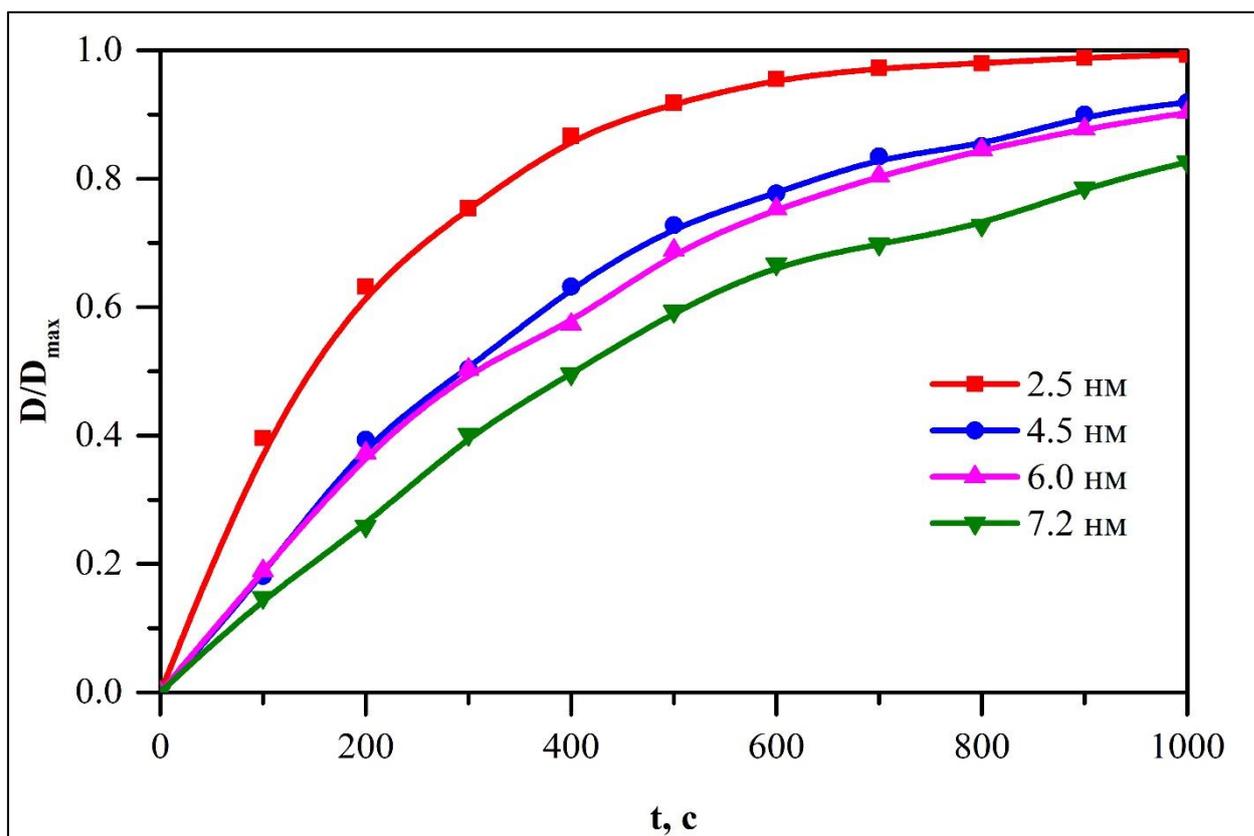


Рис. 11. Кинетические кривые восстановления метилвиологена в присутствии наночастиц палладия разного размера. Раствор: $[MV^{2+}] = 5.0 \text{ mM}$; $[OH^-] = 1.00 \text{ mM}$; $[Pd^0_{coll}] = 0.010 \text{ mM}$.

Кинетические кривые данного процесса и соответствующие им кривые в спрямляющих полулогарифмических координатах приведены на **Рис. 11** и **Рис. 12**.

Наблюдаемые константы скорости данной реакции для наночастиц палладия уменьшаются с ростом размера кристаллита: для частиц с размерами

2.5, 4.5, 6.0 и 7.2 нм значения наблюдаемых констант скоростей составили 5.0×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 2.3×10^{-3} и $1.7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, соответственно.

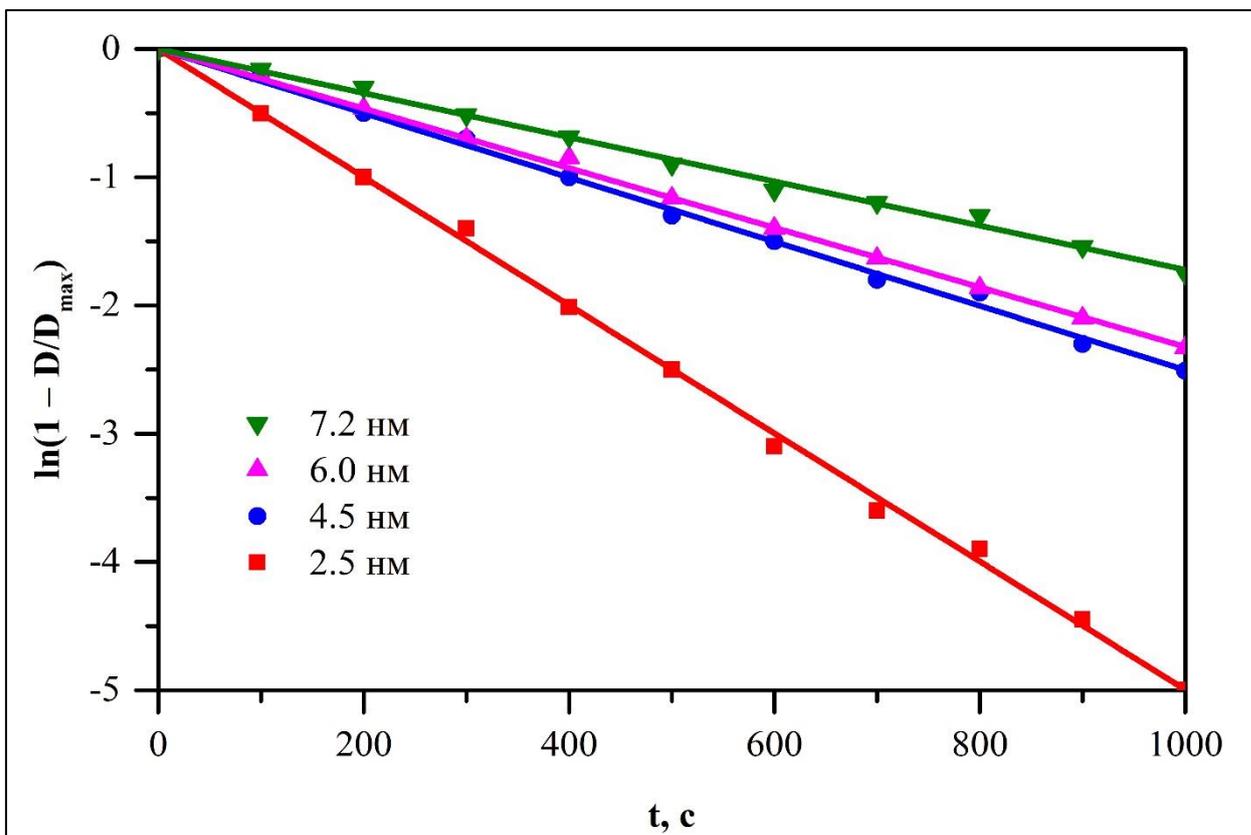


Рис. 12. Линейные анаморфозы кинетических кривых восстановления метилвиологена в присутствии наночастиц палладия разного размера. Раствор: $[MV^{2+}] = 5.0 \text{ mM}$; $[OH^-] = 1.00 \text{ mM}$; $[Pd^0_{coll}] = 0.010 \text{ mM}$.

На скорость гетерогенной реакции, протекающей на поверхности, влияет суммарная площадь поверхности золя, присутствующего в качестве катализатора. Данная модельная реакция проводилась в присутствии постоянного количества наночастиц палладия – $n(Pd^0_{coll}) = const$. В приближении, что все наночастицы имеют сферическую форму можно оценить общую поверхность всего золя:

$$S_{\text{общ.}} = S_i \cdot N_i \quad (20)$$

где S_i – площадь поверхности одной наночастицы, а N_i – их количество. Тогда:

$$S_i = \pi \cdot d_i^2 \quad (21)$$

где d_i – средний диаметр наночастицы, а

$$N_i = \frac{n(Pd_{coll}^0) \cdot V_{Pd}}{k \cdot V_i} = \frac{n(Pd_{coll}^0) \cdot V_{Pd}}{k \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_i^3} = \frac{6 \cdot n(Pd_{coll}^0) \cdot V_{Pd}}{k \cdot \pi \cdot d_i^3} \quad (22)$$

где V_i – объём одной наночастицы, V_{Pd} – объём атома палладия, а k – поправочный коэффициент, учитывающий свободный объём в упаковке наночастицы атомами палладия. В результате получим, следующее выражение:

$$S_{\text{общ.}} = S_i \cdot N_i = \pi \cdot d_i^2 \cdot \frac{6 \cdot n(Pd_{coll}^0) \cdot V_{Pd}}{k \cdot \pi \cdot d_i^3} = \frac{6 \cdot n(Pd_{coll}^0) \cdot V_{Pd}}{k} \cdot \frac{1}{d_i} = \alpha \cdot \frac{1}{d_i} \quad (23)$$

Из вышеприведенных зависимостей видно, что суммарная площадь поверхности, в приближении сферических наночастиц разного размера при постоянном содержании палладия в растворе обратно пропорциональна размеру этих частиц. На **Рис. 13** приведена экспериментально полученная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции восстановления метилвиологена от обратного диаметра наночастиц палладия. Видно, что данная зависимость имеет линейный характер. Более того, аппроксимация данной прямой к значению $d_i^{-1} = 0$, условно соответствующей объемному металлу («bulk metal») даёт значение константы скорости реакции равной нулю. Это означает, что константа скорости реакции восстановления метилвиологена водородом увеличивается с уменьшением размера каталитических наночастиц палладия. Угловым коэффициентом наклона данной зависимости равен относительной удельной константе скорости реакции, отнесенной к единице площади поверхности, которая остается постоянной.

При учёте протекания каталитической реакции на поверхности, как на микроэлектроде, очевидно, что константа, отнесенной к единице площади поверхности, не будет зависеть от дисперсности золя. Тогда, наблюдаемую константу скорости реакции можно представить, как произведение удельной константы скорости на суммарную площадь поверхности всех:

$$k_{\text{набл.}} = k_{\text{уд.}} \cdot S_{\text{общ.}} = k_{\text{уд.}} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{d_i} = k'_{\text{уд.}} \cdot \frac{1}{d_i} \quad (24)$$

Именно такая зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от обратного диаметра и была получена из экспериментальных данных. Таким образом было установлено, что удельная каталитическая активность наночастиц палладия не зависит от их размера в диапазоне размеров от 2.5 до 7.2 нм.

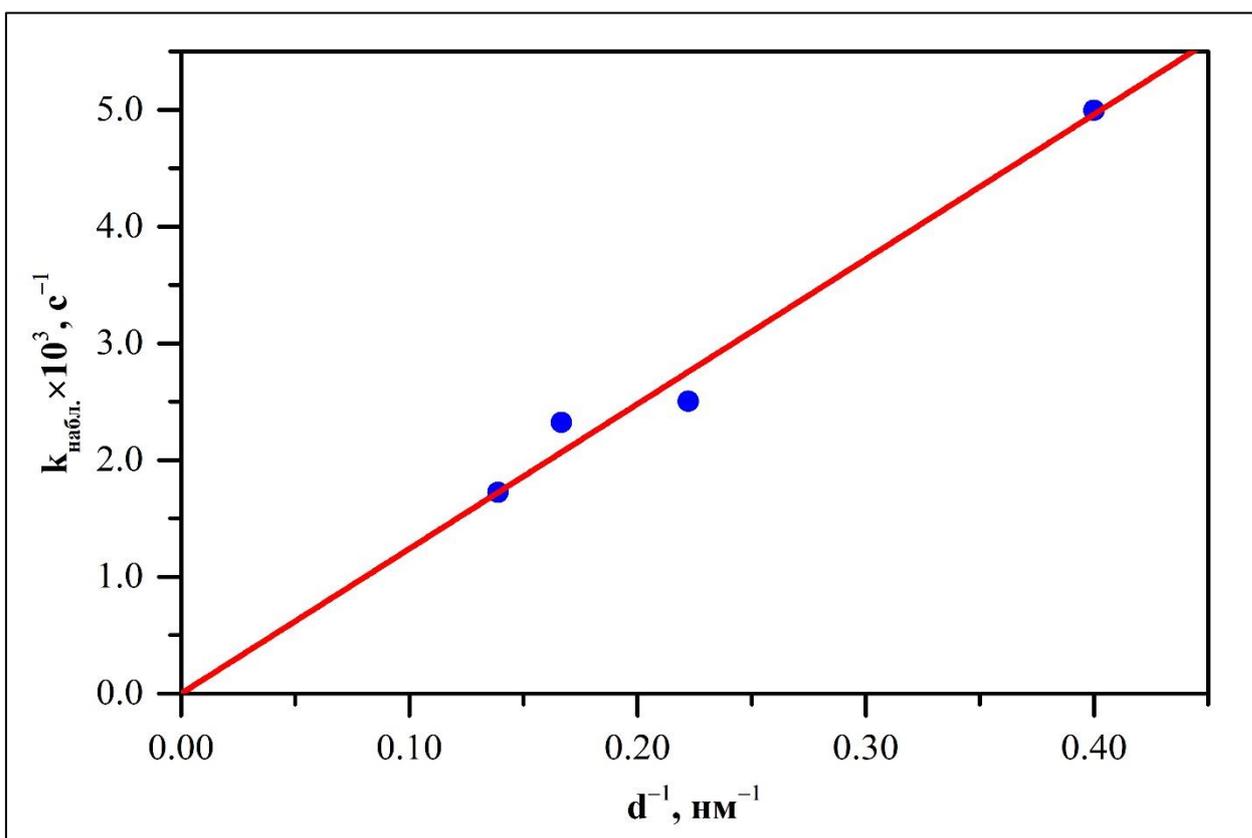


Рис. 13. Зависимость наблюдаемой константы скорости восстановления метилвиологена от обратного диаметра наночастиц палладия. Раствор: $[MV^{2+}] = 5.0 \text{ mM}$; $[OH^-] = 1.00 \text{ mM}$; $[Pd^0_{\text{coll}}] = 0.010 \text{ mM}$.

Следует отметить, что некоторые приближения, используемые в данных рассуждениях (к примеру, отсутствие строгого учета реальной упаковки наночастиц) принципиально не искажает полученных теоретических зависимостей S_i от d_i^{-1} . В итоге, при введении различных поправок в полученное выражение все изменения сведутся к дополнительному множителю, который никак не изменяет сам характер зависимости.

В подтверждение полученной зависимости говорит тот факт, что увеличение гидродинамического размера и изменение дзета-потенциала при увеличении размера зольей никак не сказывается на каталитической активности наночастиц палладия. Это указывает на то, что процесс одноэлектронного восстановления метилвиологена водородом в присутствии наночастиц лимитируется процессом на их поверхности, который по всей видимости является диссоциативной адсорбцией водорода.

3.4. Восстановление ионов Cu^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия

В отсутствие затравочных наночастиц палладия ионы Cu^{2+} не восстанавливаются водородом в водном растворе, из-за низкого стандартного электрохимического потенциала, который не позволяет восстанавливаться ионам металла до атомного состояния в объеме раствора с последующей агрегацией до металлических наночастиц. При pH раствора 6.0 – 8.0 стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $2\text{H}^+/\text{H}_2$ находится в диапазоне от –360 мВ до –480 мВ, а потенциал пары Cu^+/Cu^0 составляет –2560 мВ. Наночастицы палладия катализируют восстановление ионов Cu^{2+} на своей поверхности. Потенциал восстановления ионов на твердой поверхности рассчитывается с учётом энергии сублимации. В этом случае энергия сублимации образующихся атомов Cu^0 значительно увеличивает окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{ТВ.}}$, до величины +520 мВ [269]. Гидрированные наночастицы палладия выполняют функцию водородных наноразмерных электродов, на поверхности которых происходит восстановление металла с последующим осаждением его и образованием частиц Cu-Pd. Химизм и стехиометрию данного процесса можно описать следующим уравнением:



На рисунке 1 наглядно представлена схема данного каталитического процесса.

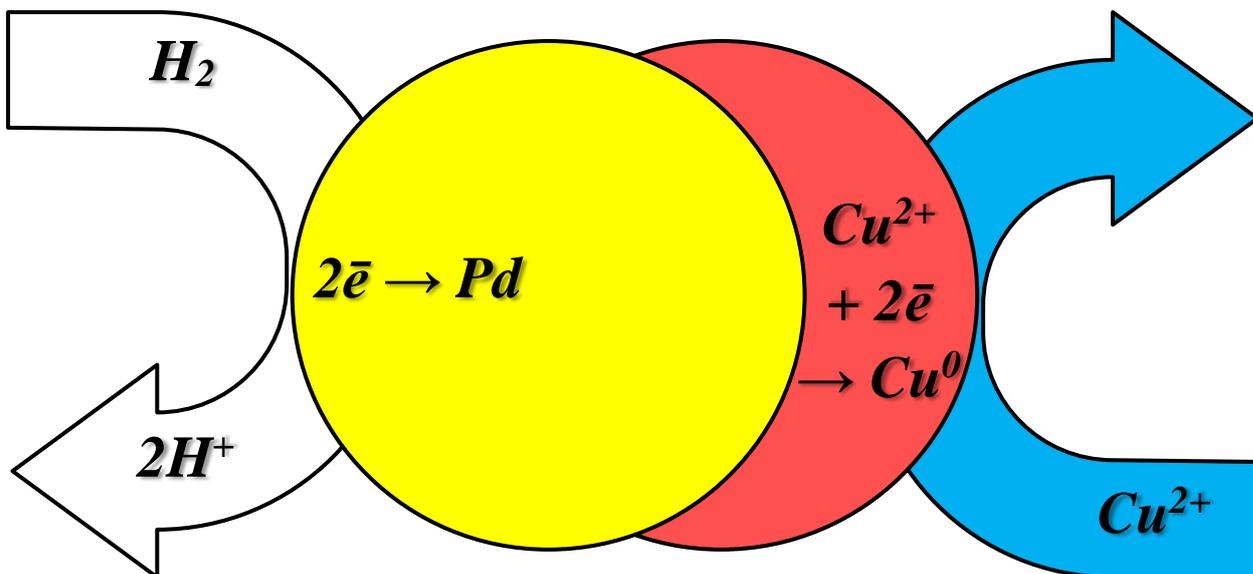


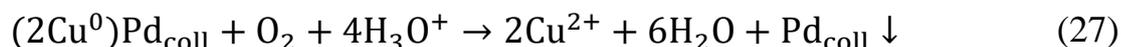
Рис. 14. Схема процесса каталитического восстановления ионов меди Cu^{2+} в водном растворе водородом в присутствии наночастиц палладия.

Процесс восстановления ионов меди Cu^{2+} на поверхности наночастиц палладия исследовался методом электронной спектроскопии по возникновению оптической полосы, характерной гидрозолью Cu-Pd, и увеличению её интенсивности (Рис. 15). Коллоидный раствор медь-палладиевых частиц имеет поглощение с максимумом при 570 нм [270, 271] (Рис. 15).

Гидрозоль Cu-Pd, находящийся в деаэрированном состоянии, имеет высокую устойчивость к агрегации и седиментации в течение продолжительного времени (около 20 суток). Наночастицы меди крайне неустойчивы в водной среде при доступе кислорода или воздуха. В наноразмерном состоянии металл обладают высокой реакционной способностью и окисляются кислородом с образованием ионов Cu^{2+} . Известно, что при добавлении к наночастицам меди ионов более благородного металла, например, серебра [271], происходит их восстановление до устойчивых гидрозолей наночастиц:



Поэтому при насыщении коллоидных растворов, содержащих медь $\text{Cu}_{\text{coll}}^0$ кислородом (или воздухом) наблюдается практически мгновенное пропадание красно-коричневой окраски золя из-за процесса окисления меди в соответствии с реакцией:



Кроме этого, происходит также выпадение осадка. Вероятно, в осадок выпадают агломераты и агрегаты наночастиц палладия, подвергшихся процессу коагуляции из-за сильного и резкого увеличения ионной силы раствора.

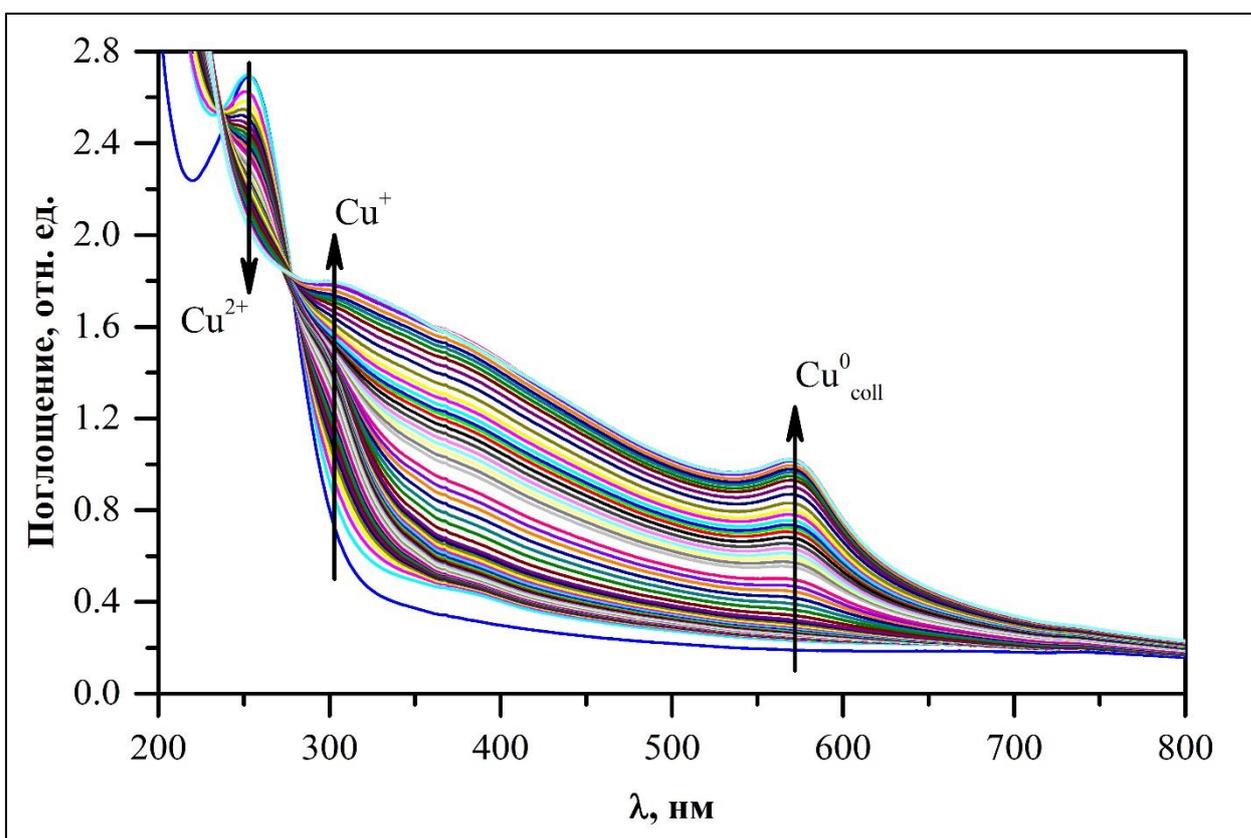
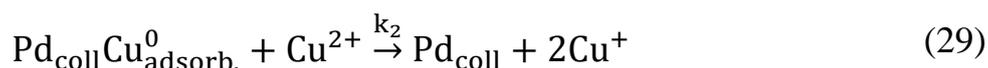
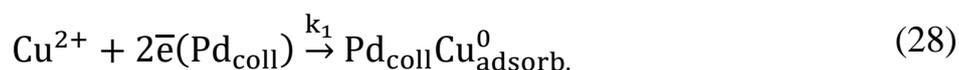


Рис. 15. Изменение спектра поглощения раствора в процессе образования наночастиц *Cu-Pd* в присутствии затравочных наночастиц палладия. Измерения проводились в течение 320 мин (до завершения процесса) через каждые 2 мин после накачки водородом. наночастиц палладия. Стрелками указано направление изменения спектров во времени. Раствор: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.50 \text{ мМ}$, $[\text{Pd}_{\text{coll}}^0] = 0.10 \text{ мМ}$, $[\text{PANA}] = 1.0 \text{ мМ}$.

Было установлено, что процессу формирования коллоидной меди на наночастицах палладия предшествует одноэлектронное восстановление ионов меди Cu^{2+} до Cu^+ . Ионы меди Cu^{2+} с полиакрилат-ионом, присутствующим также в растворе интенсивно поглощают свет в УФ-области ($\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ нм}$, $\varepsilon_{252} = 1.2 \times 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$), из-за возбуждения ультрафиолетом электронов 3d-подуровня. При насыщении водородом системы состоящей из полиакрилата натрия, наночастиц палладия и ионов Cu^{2+} , происходит уменьшение интенсивности поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ нм}$, обусловленное восстановлением ионов Cu^{2+} до Cu^+ (**Рис. 16**). Также появляется полоса поглощения при $\lambda_{\text{max}} \approx 310 \text{ нм}$ и увеличивается со временем её интенсивность. Таким образом, фиксируется образование одновалентной меди, поскольку данная полоса поглощения отвечает за поглощение ионов Cu^+ в комплексе с полиакрилат-ионами. Оптический спектр этого комплекса представляет собой полосу поглощения с максимумом при $310 \pm 10 \text{ нм}$ и $\varepsilon_{310} = 1.1 \times 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Полное восстановления ионов двухвалентной меди Cu^{2+} в концентрации 0.50 мМ до ионов одновалентной меди Cu^+ происходит примерно за 50 – 60 мин (**Рис. 16**), после чего начинается восстановление ионов Cu^+ и образование металлической фазы на поверхности наночастиц. Данный процесс фиксируется по появлению полосы поглощения коллоидной меди. Коллоидная медь обладает поглощением в видимой области спектра с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ нм}$ из-за возникновения локализованного поверхностного плазмонного резонанса [272]. Суммарно, процесс восстановления меди можно отразить следующими стадиями:



Причина, по которой коллоидная медь не образуется на начальных этапах, заключается в её склонности к реакции конмутации, которой благоприятствуют близкие по величине окислительно-восстановительные

потенциалы пар $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{тв}}$ и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, составляющие +520 мВ и +150 мВ, соответственно [269].

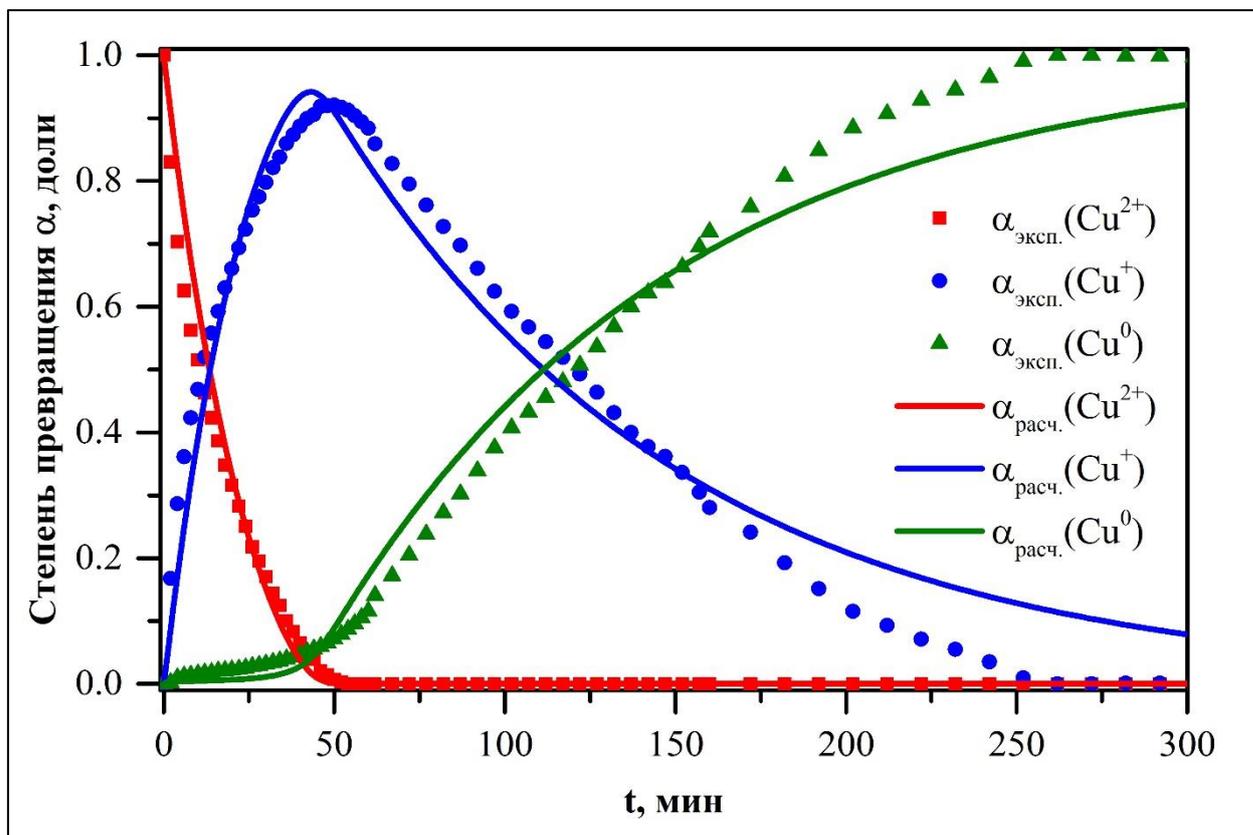


Рис. 16. Кинетические кривые, иллюстрирующие исчезновение в растворе ионов Cu^{2+} и появление ионов Cu^+ и образование коллоидной меди в гидрозоле Cu-Pd . Точки – экспериментальные данные, кривые – расчётные значения. Раствор: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.50 \text{ мМ}$, $[\text{Pd}^0_{\text{coll}}] = 0.10 \text{ мМ}$, $[\text{PANA}] = 1.0 \text{ мМ}$.

Компьютерное моделирование кинетических зависимостей данного процесса, согласно механизму последовательного одноэлектронного восстановления меди, позволило рассчитать численные значения наблюдаемых констант скоростей отдельных стадий. Константы скорости исчезновения ионов Cu^{2+} , появления ионов Cu^+ и образования коллоидной меди оказались равными $k_1 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2.2 \times 10^2 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_3 = 1.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, соответственно.

Стадийное восстановление ионов Cu^{2+} в водном растворе, через образование ионов одновалентной меди ранее было уже изучено в работах

[271, 273, 274]. Однако, данный процесс во всех случаях проводился посредством радиолитического восстановления в присутствии доноров радикалов (чаще всего спиртов).

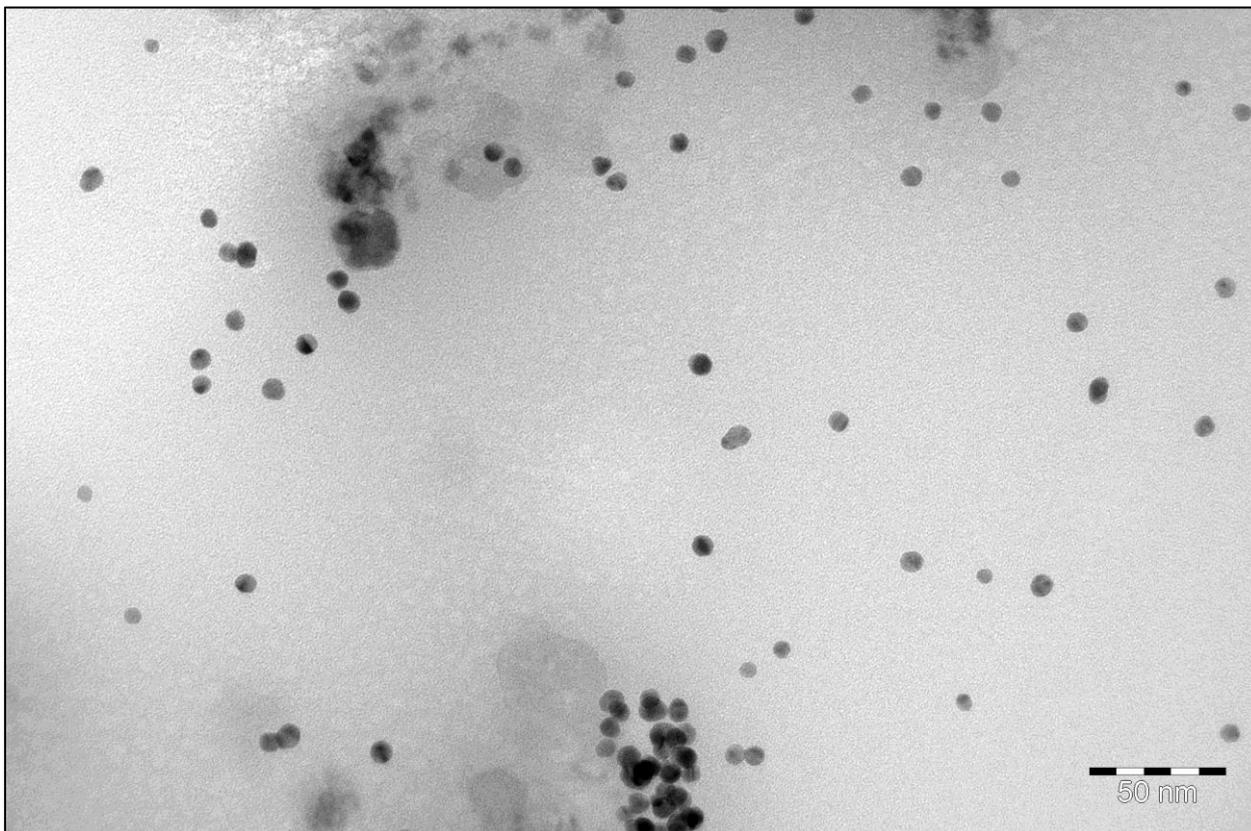


Рис. 17. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, биметаллических наночастиц Cu-Pd, образованных в растворе с $[Cu^{2+}] = 0.50$ мМ, $[Pd^0_{coll}] = 0.10$ мМ, $[PANA] = 1.0$ мМ.

После протекания процесса восстановления ионов меди Cu^{2+} методом просвечивающей электронной микроскопии было зафиксировано увеличение кристаллитов от размеров затравочных наночастиц (от 2.5 нм, **Рис. 6**) до размеров образующихся биметаллических частиц, образованных при разных соотношениях $[Cu^{2+}]:[Pd^0]$: для молярных отношений равных 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1, значения размеров биметаллических частиц оказались равными (4.7 ± 0.7) , (5.6 ± 1.1) и (7.4 ± 1.2) нм, соответственно. То есть размер биметаллического коллоида увеличивался с ростом концентрации восстанавливаемых ионов меди Cu^{2+} . При этом их форма была близкой к сферической.

Было также исследовано изменение гидродинамического размера с ростом молярного отношения $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Pd}^0]$, и установлено, что с ростом отношения возрастал и размер, измеренный методом динамического рассеяния света. Повышение количества меди в наночастицах гидрозоля Cu-Pd (увеличение отношения $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Pd}^0]$) приводит к увеличению гидродинамического размера частиц (**Рис. 18**). Заметно, что гидродинамический размер медь-палладиевого коллоида значительно превосходит размера кристаллита образующихся частиц, полученного методом просвечивающей электронной микроскопии. Этот факт находится в согласии с основами методов: напомним, метод динамического рассеяния света фиксирует изменение интенсивности рассеянного света частицами с сольватной оболочкой и их агрегатами и агломератами, то есть лишь косвенно связан с размером кристаллитов. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследуется «истинный» размер биметаллической частицы. Кроме того, стоит отметить, что гидродинамический размер образующихся медь-палладиевых частиц возрастает практически пропорционально молярному отношению $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Pd}^0]$. Можно было предполагать, что размер частиц Cu-Pd будет пропорционален $([\text{Cu}^{2+}]:[\text{Pd}^0])^{1/3}$. Однако, этого не наблюдается. Подобная зависимость может предположительно трактоваться коагуляцией палладиевых частиц, протекающей в растворе при введении ионов Cu^{2+} , что вызывает повышение ионной силы раствора. Следует упомянуть, что поскольку стабилизирующей добавкой является водорастворимый полиэлектролит, то реализуется электростатический механизм стабилизации гидрозоля. В связи с этим, нельзя также исключить вероятность сцепления агрегатов в глобулы и клубки, вызванного образованием ионов H^+ согласно стехиометрии протекания реакции восстановления. Зависимость, приведенная на **Рис. 18**, демонстрирует увеличение гидродинамического размера зародышевых частиц палладия от концентрации HClO_4 . При добавлении кислоты в количестве, эквивалентном концентрации ионов H^+ , возникающих при протекании реакции (в 2 раза

большей концентрации ионов Cu^{2+}), вид зависимости гидродинамического размера золя $\text{Pd}^0_{\text{coll}}$ от $[\text{HClO}_4]$ практически совпадает с зависимостью размера частиц Cu-Pd от $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Pd}^0]$. Отсюда следует, что значительное возрастание гидродинамического размера наночастиц Cu-Pd с увеличением $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Pd}^0]$, скорее вызвано образованием H^+ в результате протекания каталитической реакции восстановления ионов Cu^{2+} водородом. Это некоторым образом изменяет как химическое, так и структурное состояния полиэлектролитного стабилизатора – полиакрилат-иона, и приводит к увеличению размеров наночастиц гидрозоля Cu-Pd.

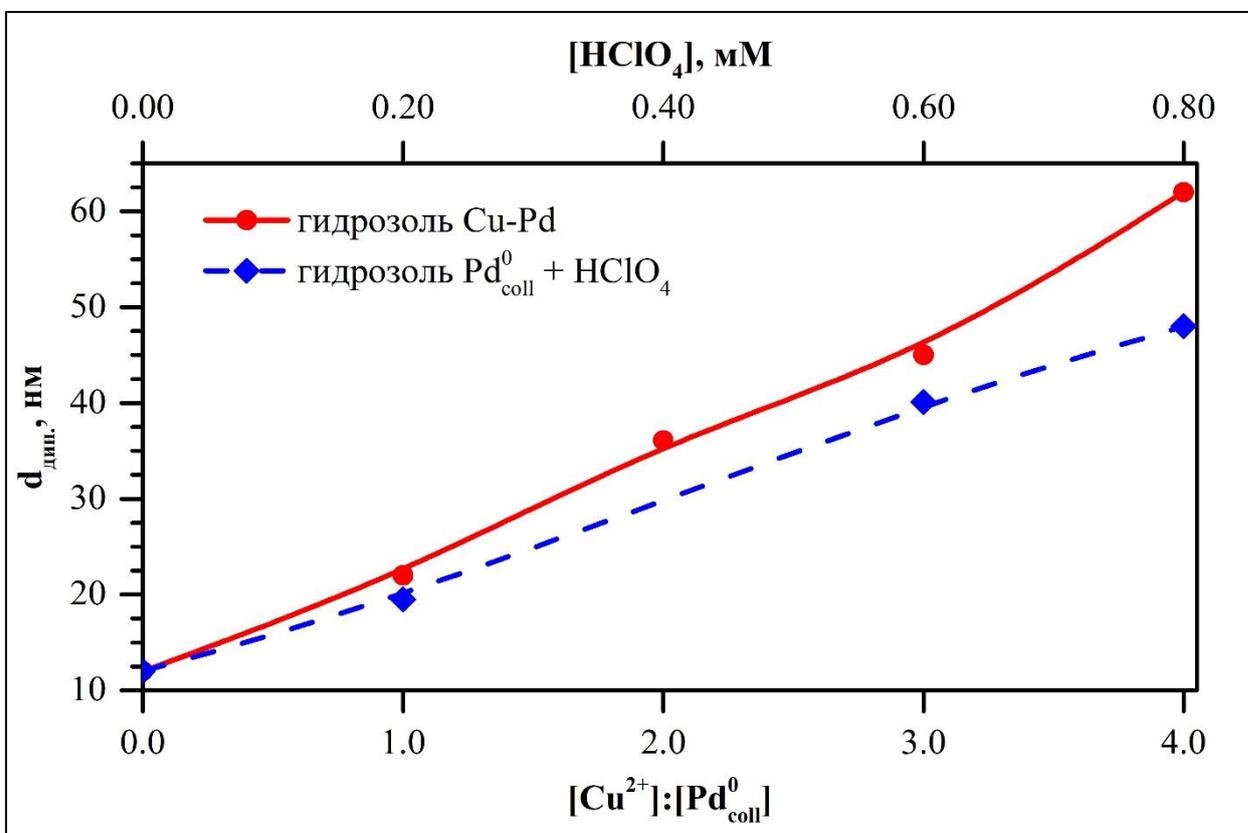


Рис. 18. Зависимость гидродинамического размера наночастиц Cu-Pd в зависимости от молярного отношения $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Pd}^0]$ (сплошная линия) и гидродинамический размер золя палладиевых частиц при эквивалентном добавлении HClO_4 . Раствор: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.50 \text{ мМ}$, $[\text{Pd}^0_{\text{coll}}] = 0.10 \text{ мМ}$, $[\text{PANA}] = 1.0 \text{ мМ}$.

Таким образом, исследованы кинетические характеристики процесса и описан механизм каталитического восстановления ионов меди Cu^{2+} водородом в водном растворе в присутствии затравочных частиц $\text{Pd}^0_{\text{coll}}$, играющих роль водородных микроэлектродов, на которых происходит диссоциативная адсорбция водорода и электроосаждение меди. Данную реакцию можно использовать как новый подход к получению биметаллических гидрозолей Cu-Pd.

3.5. Исследование каталитической активности наночастиц палладия и кинетических особенностей протекания реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом

В числе прочих каталитических реакций был также изучен процесс восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе в присутствии наночастиц палладия. Разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов гексацианоферрат(III)-ионов и водорода (при pH близком к нейтральному) указывает на самопроизвольное протекание данного процесса:

$$E^0 \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \right) = +360 \text{ мВ}; E^0 \left(\text{H}^+ / \text{H}_2 \right) = 0 \text{ мВ} \quad (31)$$

$$\Delta E = E^0 \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \right) - E^0 \left(\text{H}^+ / \text{H}_2 \right) = +360 \text{ мВ} \quad (32)$$

Однако, в отсутствие катализатора процесс протекает крайне медленно (около суток). Кроме того, наиболее распространенным и изученным вариантом данной модельной каталитической реакции является использование в качестве восстановителя боргидрида натрия [275]. Но применение молекулярного водорода наиболее интересно из-за его высокого химического сродства к палладию. Кроме того, водород является наиболее «химически чистым» восстановителем, поскольку в процессе реакции не привносит в систему сложных продуктов. В случае же боргидрида натрия, образующийся борат-ион является активным каталитическим ядом.

Уменьшение оптической плотности гексацианоферрат(III)-ионов в ходе реакции имеет экспоненциальный характер зависимости от времени, что указывает на первый порядок реакции по данному реагенту (Рис. 19).

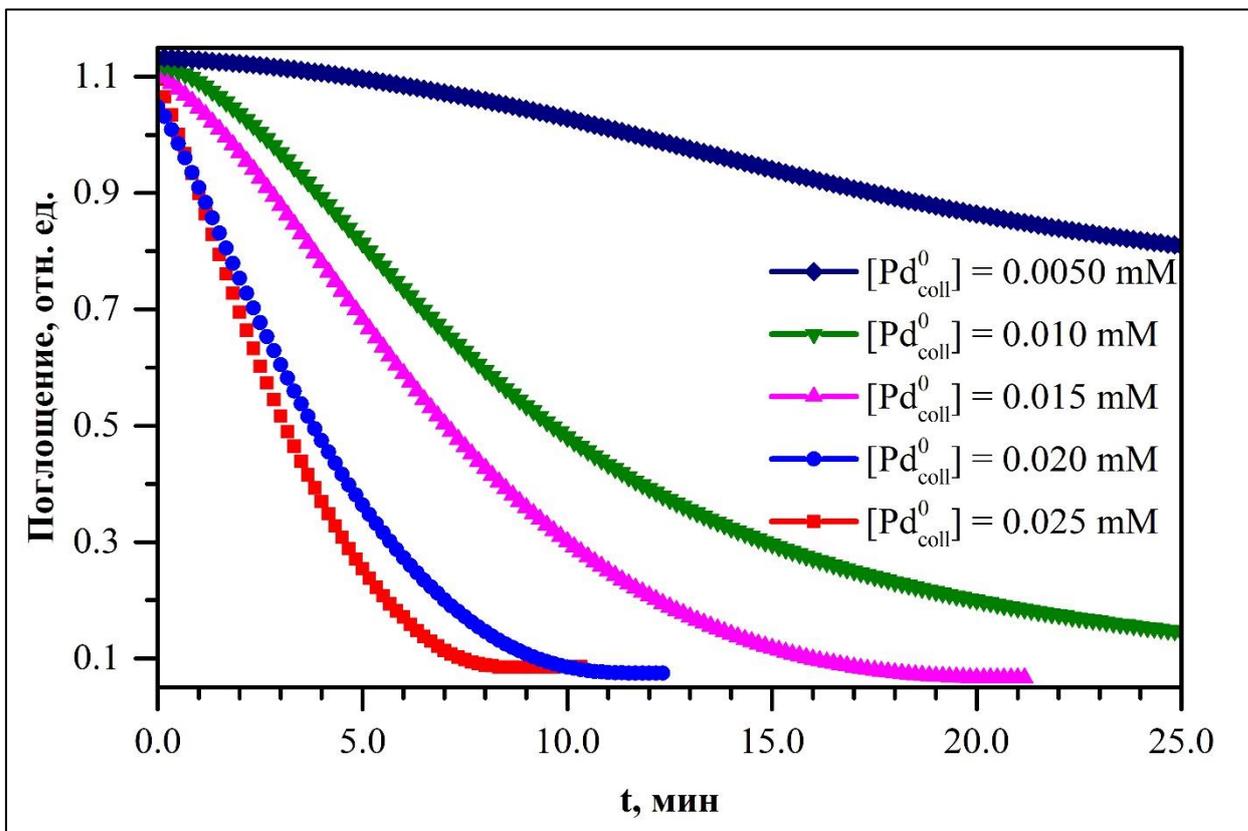


Рис. 19. Кинетические кривые процесса восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе в присутствии различных количеств гидрозоля палладия: от 0.0050 мМ до 0.025 мМ. $[Fe(CN)_6^{3-}] = 1.0$ мМ, $[H_2] = 0.80$ мМ ($p(H_2) = 1.025$ атм).

Каталитическое действие палладия в реакциях с участием водорода, как ранее уже отмечалось в разделе 3.2, объясняется растворением молекулярного водорода в металле и протеканием диссоциативной адсорбции на его поверхности. При «стекании» электронов водорода «в металл», значительно облегчается весь восстановительный процесс, то есть перенос электрона от наночастицы к гексацианоферрат(III)-ионам.

Как было установлено ранее, в главе 3.3, при протекании гетерогенной каталитической реакции, подобно реакции разряда-ионизации на

микроэлектроде, наблюдается линейная зависимость скорости данного процесса от суммарной площади поверхности катализатора. В данном случае, суммарная поверхность катализатора может варьироваться путём добавления больших количеств гидрозоль палладия при проведении каталитической реакции. Была отмечена линейная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе от концентрации наночастиц палладия (Рис. 20).

Следует отметить, что линейная зависимость константы скорости каталитической реакции аппроксимируется «в ноль» при нулевой концентрации гидрозоль палладия. Это указывает практически на отсутствие протекания реакции без катализатора, что и установлено экспериментально.

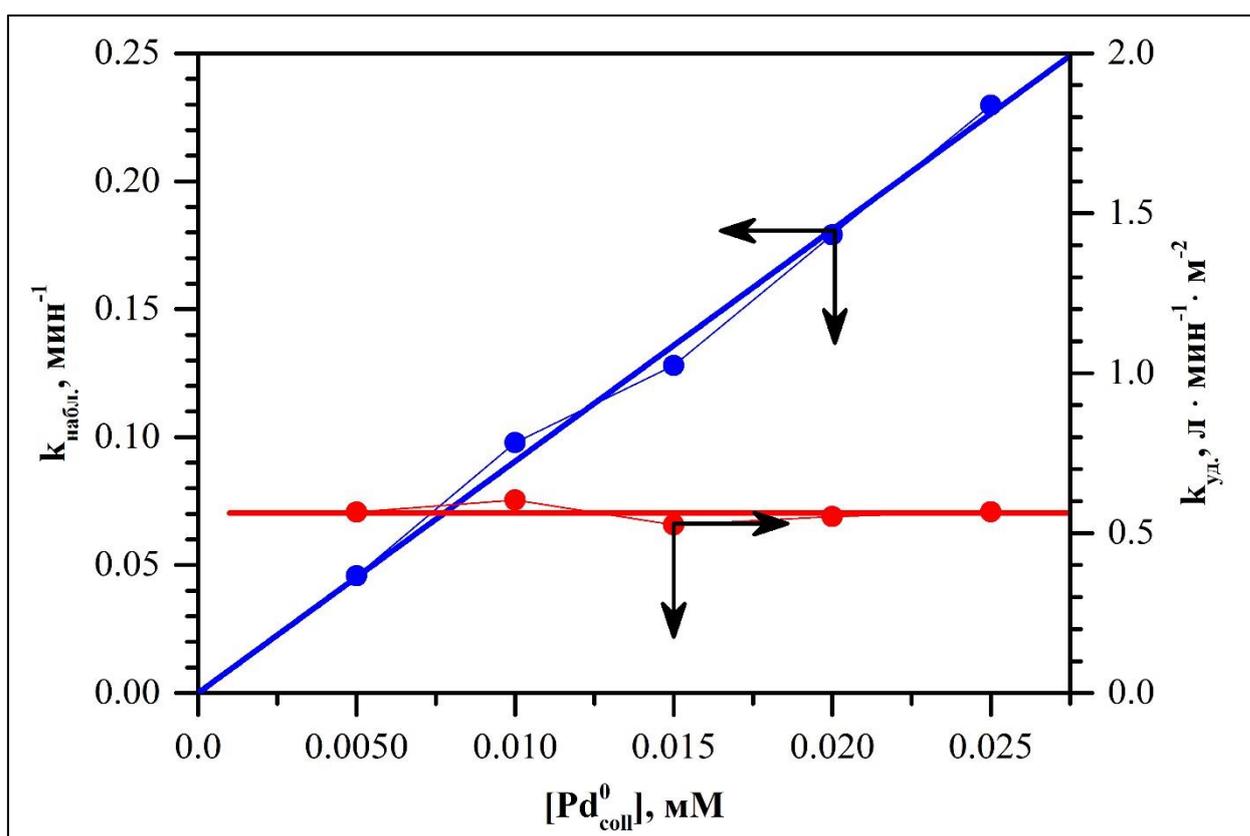


Рис. 20. Зависимость удельной и наблюдаемой констант скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе от концентрации наночастиц палладия. $[Fe(CN)_6^{3-}] = 1.00$ мМ, $[H_2] = 0.80$ мМ ($p(H_2) = 1.025$ атм).

Пересчет наблюдаемой константы скорости $k_{набл. i}$ на единицу суммарной поверхности всех наночастиц $S_{общ.}$ приводит к следующему результату:

$$\frac{k_{набл.i}}{S_{общ.}} = \frac{k_{набл.i}}{[Pd_{coll}^0]_i \cdot N_{ат.в НЧ} \cdot N_A \cdot S_{НЧ}} = \frac{k_{набл.i}}{[Pd_{coll}^0]_i \cdot \left(\frac{d_{атом}}{d_{НЧ}}\right)^3 \cdot N_A \cdot \pi \cdot d_{НЧ}^2} = \quad (33)$$

$$= k_{уд.i}$$

где $[Pd_{coll}^0]_i$ – концентрация наночастиц палладия, М; $N_{ат. в НЧ}$ – число атомов в одной наночастице; N_A – число Авогадро $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹; $d_{атом}$ – диаметр атома, м; $d_{НЧ}$ – диаметр наночастицы, м; $k_{уд. i}$ – удельная константа скорости на единицу суммарной поверхности наночастиц, л·мин⁻¹·м⁻². Тогда, согласно пропорциональной экспериментальной зависимости константы скорости от содержания наночастиц палладия в растворе:

$$k_{набл.i} = \alpha \cdot [Pd_{coll}^0]_i \quad (34)$$

где α – экспериментальный коэффициент пропорциональности.

А рассчитанная наблюдаемая константа скорости $k_{набл. i}$ на единицу суммарной поверхности всех наночастиц, то есть удельная константа скорости, не будет зависеть от их содержания:

$$k_{уд.i} = \frac{k_{набл.i}}{S_{общ.}} = \frac{k_{набл.i}}{[Pd_{coll}^0]_i \cdot \left(\frac{d_{атом}}{d_{НЧ}}\right)^3 \cdot N_A \cdot \pi \cdot d_{НЧ}^2} \cdot [Pd_{coll}^0]_i = \quad (35)$$

$$= \frac{k_{набл.i}}{\left(\frac{d_{атом}}{d_{НЧ}}\right)^3 \cdot N_A \cdot \pi \cdot d_{НЧ}^2}$$

На **Рис. 20** приведены значения удельной скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе для каждой концентрации гидрозоля палладия. Зависимость от концентрации отсутствует, что указывает на правильность выводов относительно природы протекания процесса.

В классическом гетерогенном каталитическом процессе выделяют несколько стадий, связанных с массопереносом. Это внешняя диффузия, то есть диффузия реагентов к поверхности частицы, и внутренняя диффузия –

диффузия от поверхности частицы внутрь ее. Чтобы установить, протекает ли каталитический процесс во внешнедиффузионной области, процесс восстановления на наночастицах палладия был изучен при различной кислотности растворов. Кислотность раствора изменяли путем дотитрования его растворами хлорной кислоты HClO_4 или гидроксида натрия NaOH до необходимого pH.

В начальные моменты времени, в которые и исследовалась скорость процесса от pH, выделяется в виде продуктов реакции слишком мало катионов водорода H^+ , чтобы значительно изменить pH раствора. В связи с этим буферные растворы не применялись, из-за их высокой ионной силы. При снижении концентрации буферного раствора до значений, формирующих приемлемую ионную силу в растворе, буферная ёмкость раствора становится слишком малой, и использование буферных растворов становится бессмысленным.

При протекании разряда-ионизации молекулярного водорода на поверхности наночастицы происходит образование катионов водорода H^+ . Их десорбция и диффузия от поверхности, согласно закону Фика, пропорциональна градиенту концентрации данных катионов в направлении «поверхность наночастицы» → «объем раствора». Увеличение в объеме раствора концентрации H^+ уменьшает данный градиент и приводит к замедлению оттока катионов H^+ от поверхности и, соответственно, к замедлению десорбции их с поверхности. Это, в свою очередь, вызывает смещение равновесия в сторону молекулярного водорода, замедляя тем самым процесс разряда-ионизации. Таким образом, лимитирующей стадией становится внешняя диффузия продуктов реакции от поверхности. При подщелачивании картина, как предполагалось, будет обратной: при увеличении градиента концентраций катионов H^+ должна была бы в итоге увеличиться скорость всего процесса.

Влияние кислотности среды было исследовано путем дотитрования исходного раствора хлорной кислотой (в кислотную область) или

гидроксидом натрия (в щелочную область). Как демонстрирует **Рис. 21**, зависимости скорости процесса от рН в растворе никакой не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод, что ни десорбция протонов с поверхности наночастицы палладия, ни диффузия их от поверхности в глубину раствора не являются лимитирующей стадией, поскольку, в противном случае, имела бы зависимость от кислотности среды. Являясь классическим водородным микроэлектродом, наночастица палладия не имеет выраженной водородной функции.

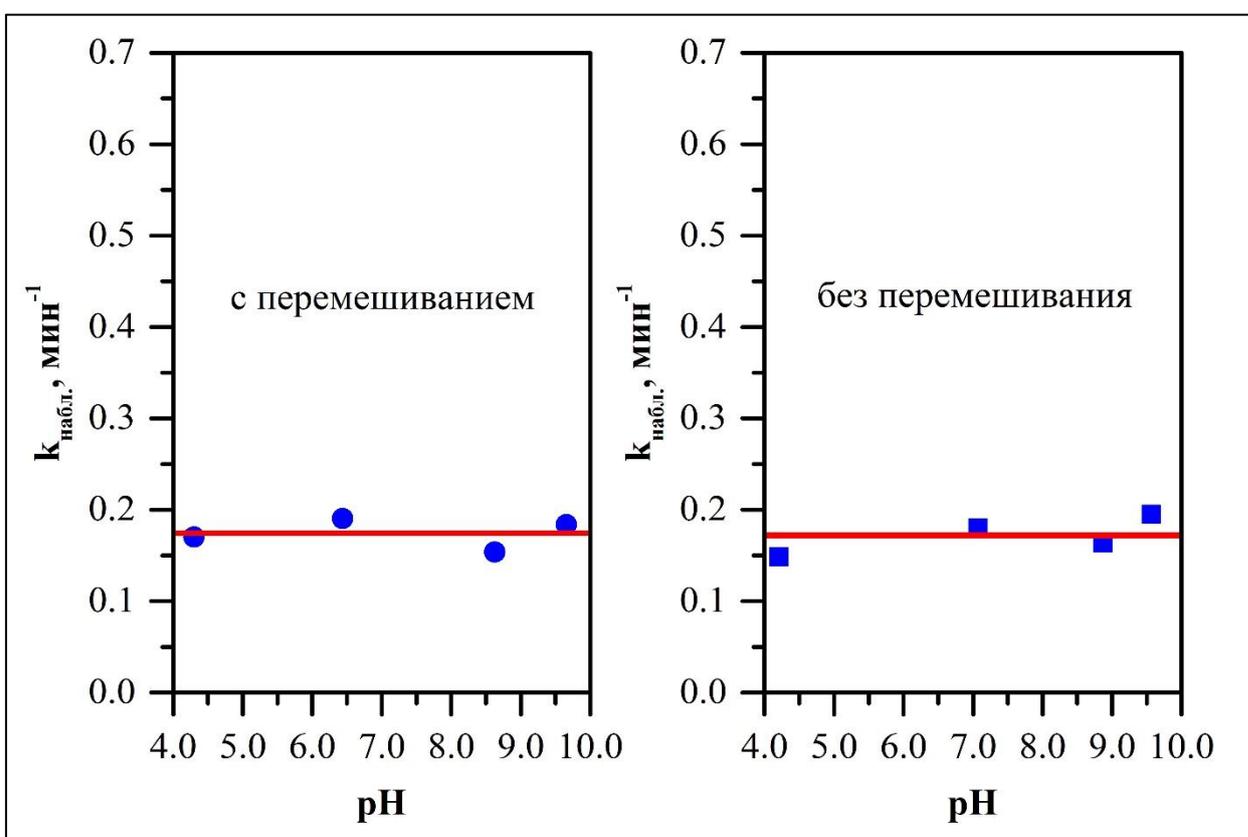


Рис. 21. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе от кислотности раствора в режиме с перемешиванием и без перемешивания. Раствор: $[Fe(CN)_6^{3-}] = 1.00 \text{ мМ}$, $[Pd^0_{\text{coll}}] = 0.020 \text{ мМ}$, $[H_2] = 0.80 \text{ мМ}$ ($p(H_2) = 1.025 \text{ атм}$).

Следует отметить, что в случае большой степени покрытия поверхности наночастицы полиэлектролитом и/или другими реагентами, а также

продуктами реакции, усиление или ослабление градиента концентрации каких-либо из ионов может не повлиять существенно на скорость всего процесса. Поэтому зависимость от pH изучалось в двух режимах: с перемешиванием и без перемешивания раствора. Перемешивание проводилось непосредственно в оптической ячейке, и, хотя измерить точное число оборотов якоря мешалки не представлялось возможным, тем не менее было установлено, что при включении перемешивания формируется быстро перемешиваемый турбулентный поток.

Абсолютное совпадение констант скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе, как с перемешиванием, так и в отсутствие перемешивания однозначно указывает на «нелимитирование» скорости всей реакции какими-либо диффузионными процессами. Кроме того, в работе с золотым микроэлектродом [276] было установлено, что скорость реакции разряда зависит от кислотности раствора, поскольку данный микроэлектрод имеет выраженную pH-функцию. Данные экспериментов (**Рис. 21**) говорят об отсутствии такой pH-функции у микроэлектродов (наночастиц палладия), следовательно, скорость разряда и переноса электрона к гексацианоферрат(III)-ионам не является лимитирующей стадией всего процесса восстановления.

Для установления кинетических характеристик данного процесса было также исследовано влияние концентрации водорода в растворе на скорость процесса восстановления. При изменении давления над раствором, согласно закону Генри, изменялась и концентрация растворённого молекулярного водорода, а поскольку никаких иных газообразных ни реагентов, ни продуктов в реакции не было, то пониженное давление над раствором не оказывало никакого влияния на процесс, кроме как изменяя концентрацию водорода. Данное исследование проводилось в двух разных «режимах». В первом режиме, готовый раствор, содержащий гексацианоферрат(III)-ионы и гидрозоль палладия насыщался водородом и сразу же проводились кинетические измерения. Во втором режиме, перед проведением реакции золь

палладия выдерживался в среде водорода в течение 5 суток, затем смешивался с остальными компонентами и проводились кинетические измерения. В течение 5 суток под небольшим избыточным давлением водорода при перемешивании гидрозоль палладия насыщался водородом и наночастицы металла растворяли в себе водород. Таким образом, при проведении реакции в двух данных «режимах» (с насыщением и без насыщения) в качестве катализатора выступали два различных материала – наночастицы палладия и гидрированные наночастицы палладия.

Небольшое изменение значения дзета-потенциала относительно начальной его величины (до гидрирования: $\zeta = - (55.0 \pm 7.0)$ мВ; после гидрирования: $\zeta = - (47.3 \pm 9.0)$ мВ) указывает на процессы, протекающие на поверхности металла. Однако, сохранившаяся его относительно большая абсолютная величина (более 40 мВ) подразумевает, что данные процессы и изменения не повлияли на высокую агрегативную и седиментационную устойчивость гидрозоля. Размер и распределение наночастиц палладия после гидрирования, согласно данным просвечивающей микроскопии, остается прежним. Метод динамического рассеяния света также подтверждает это. Таким образом, гидрирование золя палладия в водном растворе не сопровождается какими-либо заметными изменениями размеров как коллоидных частиц металла, так мицелл и агрегатов.

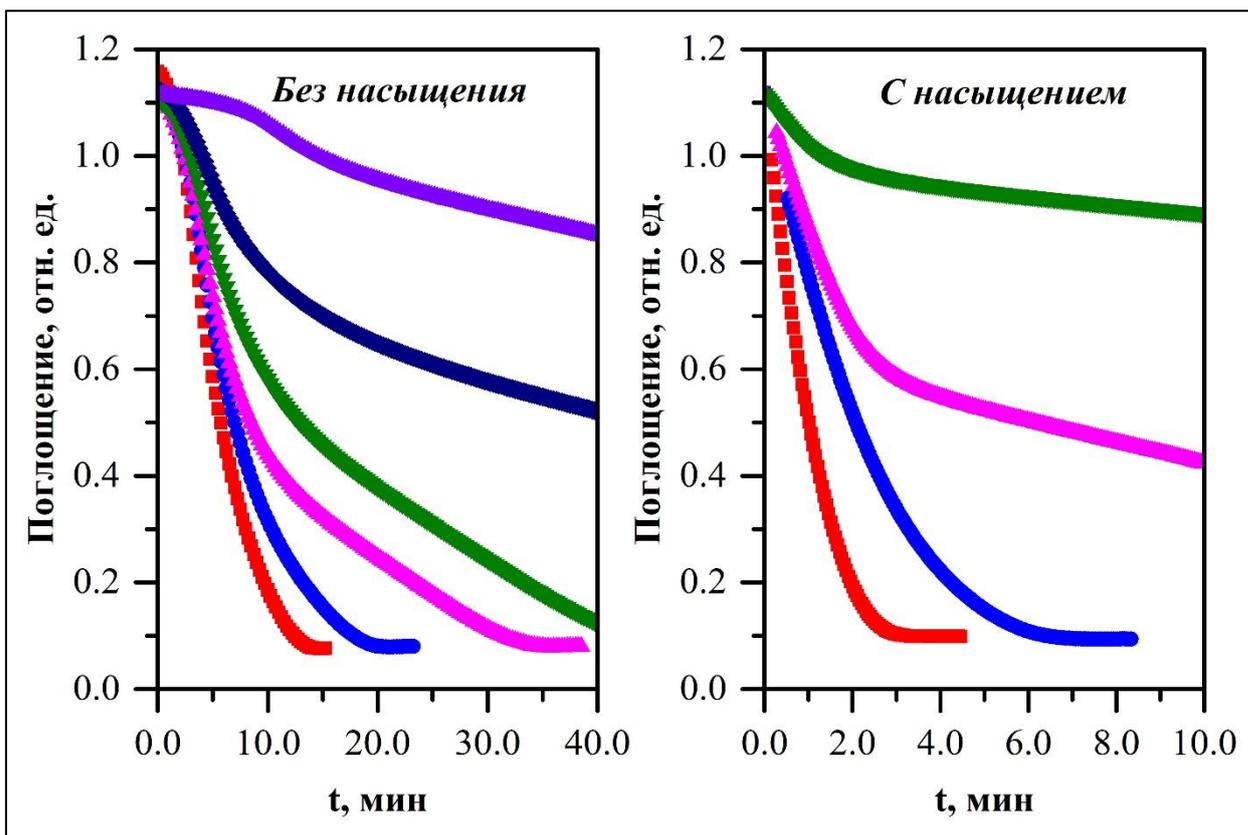


Рис. 22. Кинетические кривые процесса каталитического восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом с различными его концентрациями в растворе, регулируемым изменением давления водорода над раствором. Приведены кинетические кривые полученные в двух режимах: без предварительного насыщения гидрозоль палладия водородом (слева) и с насыщением (справа). Растворы: $[Fe(CN)_6^{3-}] = 1.00 \text{ мМ}$, $[Pd^0_{coll}] = 0.020 \text{ мМ}$.

На **Рис. 22** приведены кинетические кривые процесса восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в зависимости от давления водорода над раствором в двух режимах: слева – без предварительного насыщения водородом золя, справа – с насыщением. На кривых, отвечающих случаю «без насыщения», отчетливо наблюдается наличие индукционного периода различной продолжительности. Однако, он полностью отсутствует на кинетических кривых с предварительным насыщением золя водородом. Данный факт позволяет предполагать наличие равновесия, устанавливающегося за индукционный период. Данное равновесие, по-видимому, соответствует процессу диссоциативной адсорбции, протекающей

на поверхности наночастиц палладия. Несмотря на то, что диссоциативная адсорбция считается процессом с нулевой энергией активацией [263], при затрудненном контакте водорода с поверхностью металла требуется избыток энергии на преодоление некоторого энергетического барьера. В случае золя палладия, используемого в данной работе, затрудненный контакт может быть вызван покрытием поверхности наночастицы полимерным стабилизирующим электролитом, а также необходимостью проникновения водорода сквозь сформировавшийся двойной электрический слой. Кроме того, избыток сильного многозарядного электролита гексацианоферрата(III) калия может вызывать значительную перестройку двойного электрического слоя и перезарядку ион-стабилизированной мицеллы в растворе. Все эти факторы осложняют процессы, протекающие на поверхности частицы и затрудняют контакт с ней.

Подтверждением предположения о диссоциативной адсорбции, служит исчезновение индукционного периода при переходе к кинетическим кривым полученным в режиме «с насыщением». За время предварительного насыщения в палладии уже растворено максимальное количество водорода, и равновесие уже установилось. В связи с этим, можно предполагать, что совокупность всех процессов, в том числе и диссоциативной адсорбции, протекающих за время индукционного периода (**Рис. 22**), приводит к частичной трансформации «негидрированного» гидрозоль палладия в «гидрированное» состояния. При проведении предварительного насыщения наночастиц водородом, данная трансформация уже полностью завершена, в связи с чем индукционный период на кинетических кривых «с насыщением» отсутствует. Это подтверждает, что процесс диссоциативной адсорбции и ассоциативной десорбции являются медленно устанавливающимися равновесными процессами.

Ранее, в разделе 3.2, было отмечено, что при насыщении гидрозоль палладия водородом его оптические свойства существенно изменяются. Полоса поглощения наноразмерных частиц металла с максимумом при 215 –

220 нм преобразуется в новую более широкую полосу с максимумом при 265 нм. Такое изменение оптических свойств гидрозоль палладия обратимо. При откачке водорода и выдерживании раствора под вакуумом наблюдается медленное постепенное восстановление исходной полосы поглощения наночастиц палладия. Кинетика данного процесса представлена на **Рис. 23**.

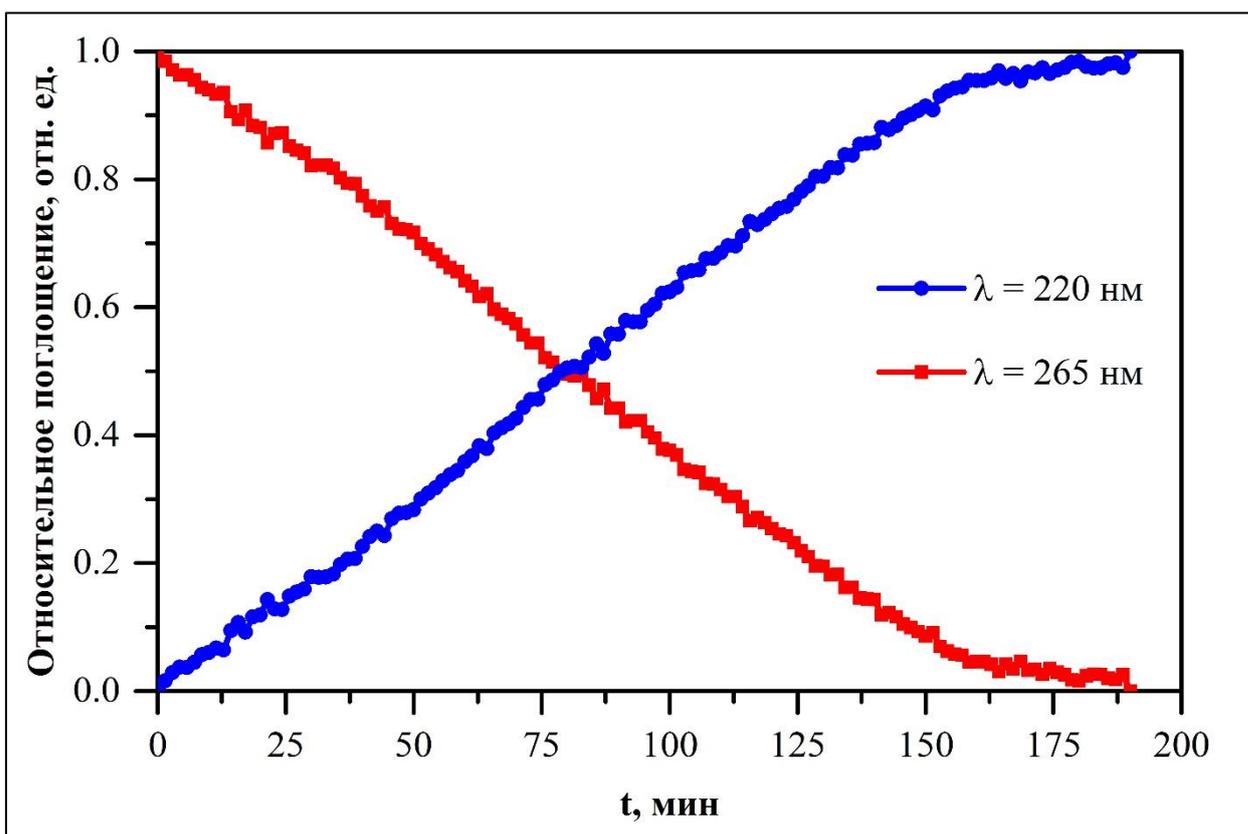


Рис. 23. Изменение поглощения гидрозоля гидрированного палладия при длинах волн 265 нм и 220 нм после вакуумирования раствора. Раствор: $[Pd^0_{coll}] = 0.20$ мМ; $[PANA] = 1.0$ мМ, размер частиц — (2.5 ± 0.6) нм.

Следует отметить, что процесс удаления водорода из наночастиц в растворе протекает за времена значительно большие, нежели процесс насыщения частиц. Кинетические характеристики «прямого» процесса гидрирования частиц палладия исследовать достаточно сложно, поэтому для оценки скорости данного процесса был использован метод относительных констант скоростей. Данный метод заключался в измерении наблюдаемой константы скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов

водородом в присутствии наночастиц палладия, насыщенных водородом в течение различного времени (Рис. 24) при интенсивном перемешивании.

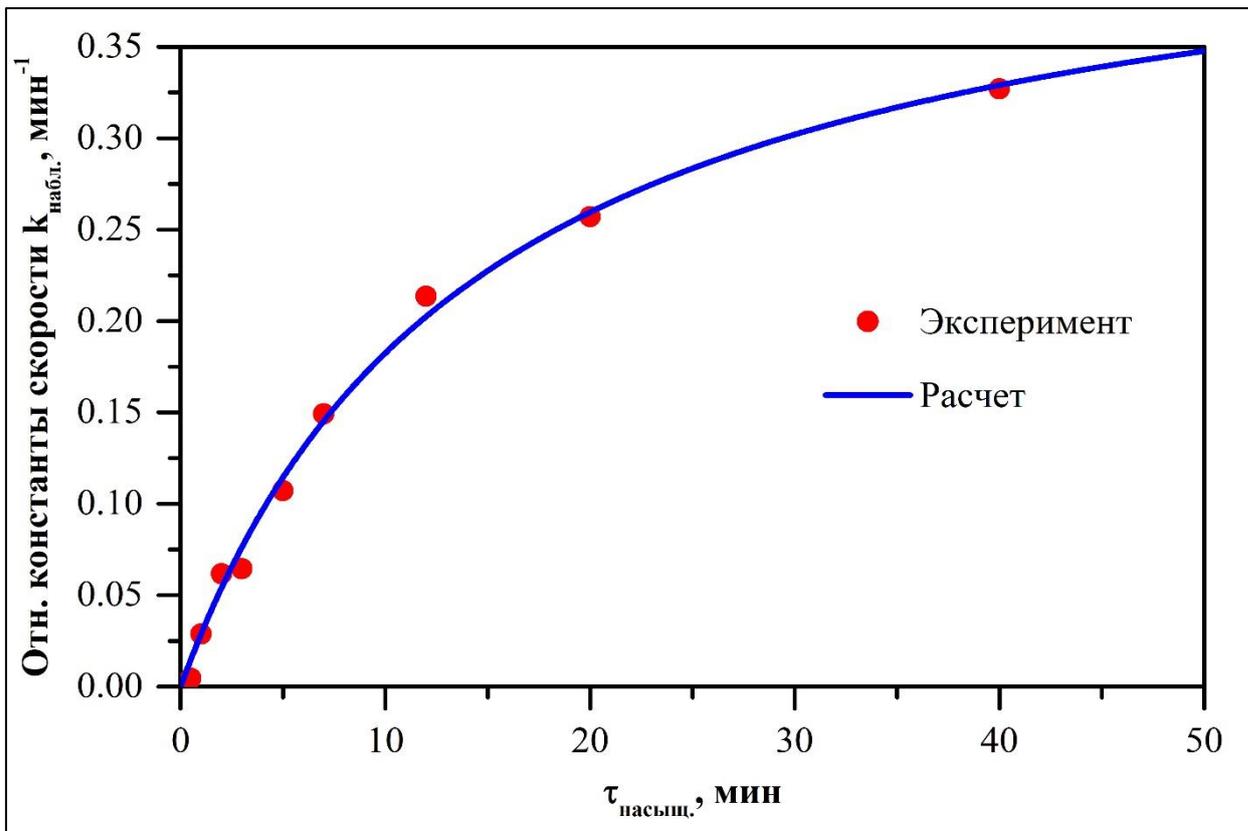
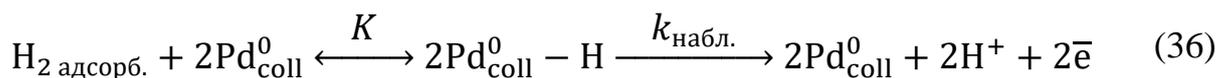


Рис. 24. Изменение наблюдаемой относительной константы скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в присутствии гидрозоля палладия от времени предварительного насыщения его водородом. Раствор: $[Fe(CN)_6^{3-}] = 1.00 \text{ мМ}$, $[Pd^0_{\text{coll}}] = 0.020 \text{ мМ}$, $[H_2] = 0.80 \text{ мМ}$ ($p(H_2) = 1.025 \text{ атм}$).

Процесс насыщения водородом частицы и последующую реакцию разряда водорода на ней можно представить следующим образом:



где K – константа равновесия диссоциативной адсорбции; $k_{\text{набл.}}$ – наблюдаемая константа скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов. Исходя из экспериментально установленных зависимостей, можно утверждать, что процесс переноса электронов к гексацианоферрат(III)-ионам является сравнительно быстрыми процессами. Лимитирующей стадией всего

процесса является диссоциативная адсорбция. Тогда наблюдаемая константа реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов запишется так:

$$k_{\text{набл.}} = \alpha \cdot \theta_H \quad (37)$$

где α – произвольный коэффициент пропорциональности, θ_H – степень заполнения поверхности наночастиц атомами водорода (степень протекания диссоциативной адсорбции), которая может быть выражена следующим образом:

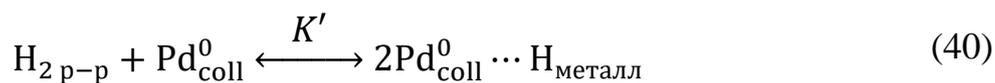
$$\theta_H = \frac{K \cdot [H_2 \text{ адсорб.}]}{1 + K \cdot [H_2 \text{ адсорб.}]} \quad (38)$$

Концентрация адсорбированного водорода на поверхности частицы $[H_2 \text{ адсорб.}]$ пропорциональна времени насыщения гидрозоля водородом ($\tau_{\text{насыщ.}}$). Тогда выражения для наблюдаемой константы скорости реакции $k_{\text{набл.}}$ и степени протекания диссоциативной адсорбции θ_H можно преобразовать:

$$k_{\text{набл.}} = \alpha \cdot \theta_H = \alpha \cdot \frac{K \cdot [H_2 \text{ адсорб.}]}{1 + K \cdot [H_2 \text{ адсорб.}]} = \alpha \cdot \frac{K \cdot \beta \cdot \tau_{\text{насыщ.}}}{1 + K \cdot \beta \cdot \tau_{\text{насыщ.}}} \quad (39)$$

Полученная экспериментальная зависимость (**Рис. 24**), хорошо описывается данным уравнением. Следует отметить, что данное выражение имеет удивительное сходство с формулой Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. В действительности же, данный процесс адсорбции осложняется её полимолекулярным характером, неравноценностью центров адсорбции (наночастица имеет анизотропную поверхность), а также диффузией водорода с поверхности внутрь металлических ядер.

Влияние на скорость реакции концентрации водорода в растворе изучалось, используя закон Генри, путем изменения давления водорода над раствором. Согласно уравнению Зивертса, при растворении газа в металле, концентрация атомарного водорода должна быть прямо пропорциональна корню квадратному концентрации водорода в растворе:



$$K' = \frac{[\text{H}]_{\text{Pd}}^2}{p(\text{H}_2)} = \frac{[\text{H}]_{\text{Pd}}^2}{K_H \cdot [\text{H}_2]_{\text{p-p}}} \quad (41)$$

где K' – константа равновесия в законе Зивертса; $[\text{H}]_{\text{Pd}}$ – концентрация атомов водорода в палладии; $[\text{H}_2]_{\text{p-p}}$ – концентрация молекулярного водорода в водном растворе; K_H – константа Генри. Отсюда следует:

$$[\text{H}]_{\text{металл}} = \sqrt{K' \cdot K_H \cdot [\text{H}_2]_{\text{p-p}}} \quad (42)$$

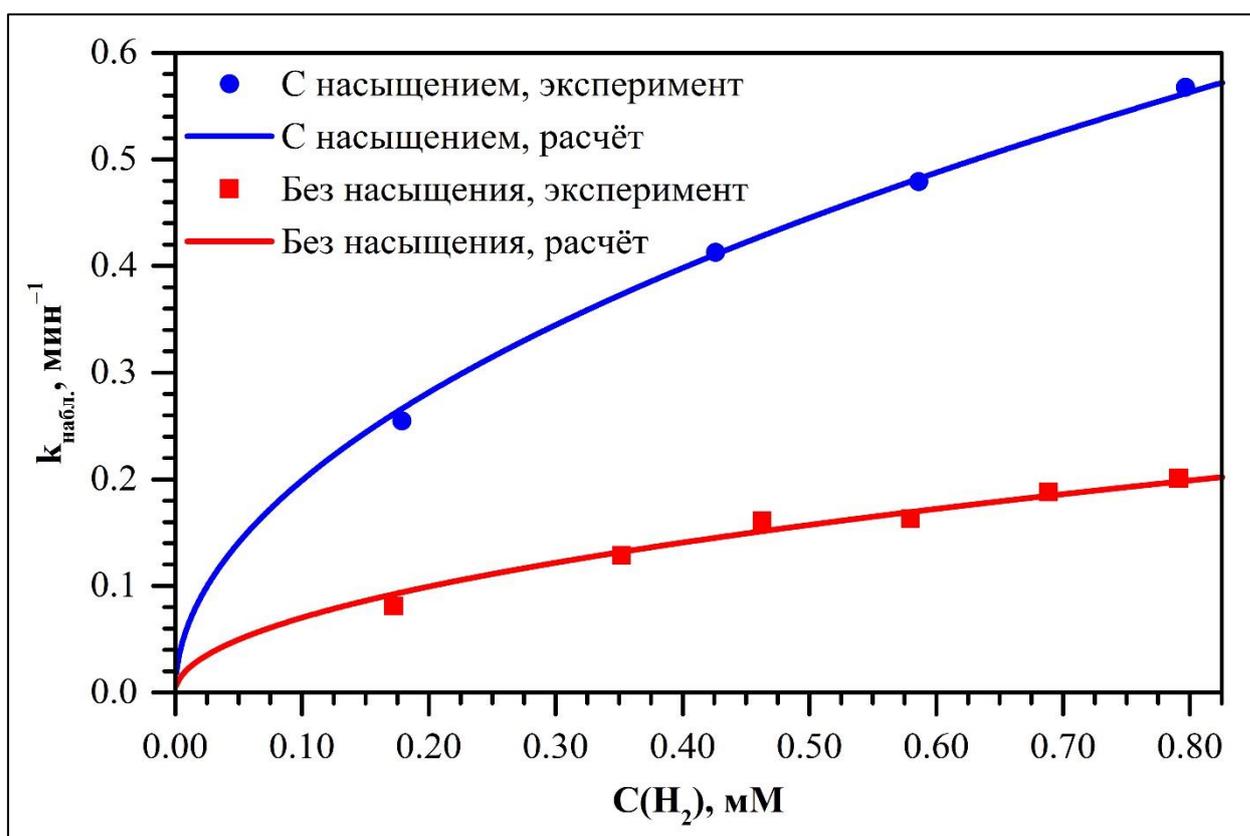


Рис. 25. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в присутствии гидрированного гидрозоль палладия от концентрации водорода в растворе. В режиме «с насыщением» предварительное насыщение гидрозоль палладия водородом проводилось в течение 5 суток. $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 1.00 \text{ мМ}$; $[\text{Pd}_{\text{coll}}^0] = 0.020 \text{ мМ}$.

Из **Рис. 25** видно, что константа скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в присутствии гидрированного гидрозоль палладия растёт с увеличением концентрации водорода в растворе. Причем характер зависимости хорошо описывается уравнением степени $1/2$:

$$k_{\text{набл.}} = \gamma \cdot \sqrt{[H_2]_{\text{p-p}}} \quad (43)$$

В виду неизвестных нам величин, входящих в коэффициент пропорциональности γ , расчёт абсолютных численных значений констант равновесия в уравнении Зиверта не имеет смысла. Однако, сравнение коэффициентов пропорциональности γ для режимов «с насыщением» и «без предварительного насыщения гидрозоль палладия водородом» обнаруживает 8-кратное отличие констант равновесия:

$$\left(\frac{\gamma_{\text{«с насыщением»}}}{\gamma_{\text{«без насыщения»}}} \right)^2 = \left(\frac{\sqrt{K'_{\text{«с насыщением»}} \cdot K_H}}{\sqrt{K'_{\text{«без насыщения»}} \cdot K_H}} \right)^2 = \frac{K'_{\text{«с насыщением»}}}{K'_{\text{«без насыщения»}}} = 8.0 \quad (44)$$

Это указывает на принципиальные отличия двух материалов: гидрозоль палладия и гидрированного гидрозоль палладия. Кроме того, такой результат совместно хорошо согласуется с принятым предположением о лимитировании всего процесса скоростью диссоциативной адсорбции водорода на поверхности палладия.

Ранее отмечалось, что диссоциативная адсорбция – безактивационный процесс. Для подтверждения того факта, что самой медленной стадией является диссоциативная адсорбция, было проведено изучение влияния температуры на скорость каталитической реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в присутствии наночастиц палладия. Установлено, что скорость реакции в интервале от 10°C до 25°C в пределах погрешности эксперимента практически не зависит от температуры. Такое явление объясняется практически «нулевым» значением энергии активации лимитирующей стадии всего процесса, то есть диссоциативной адсорбции.

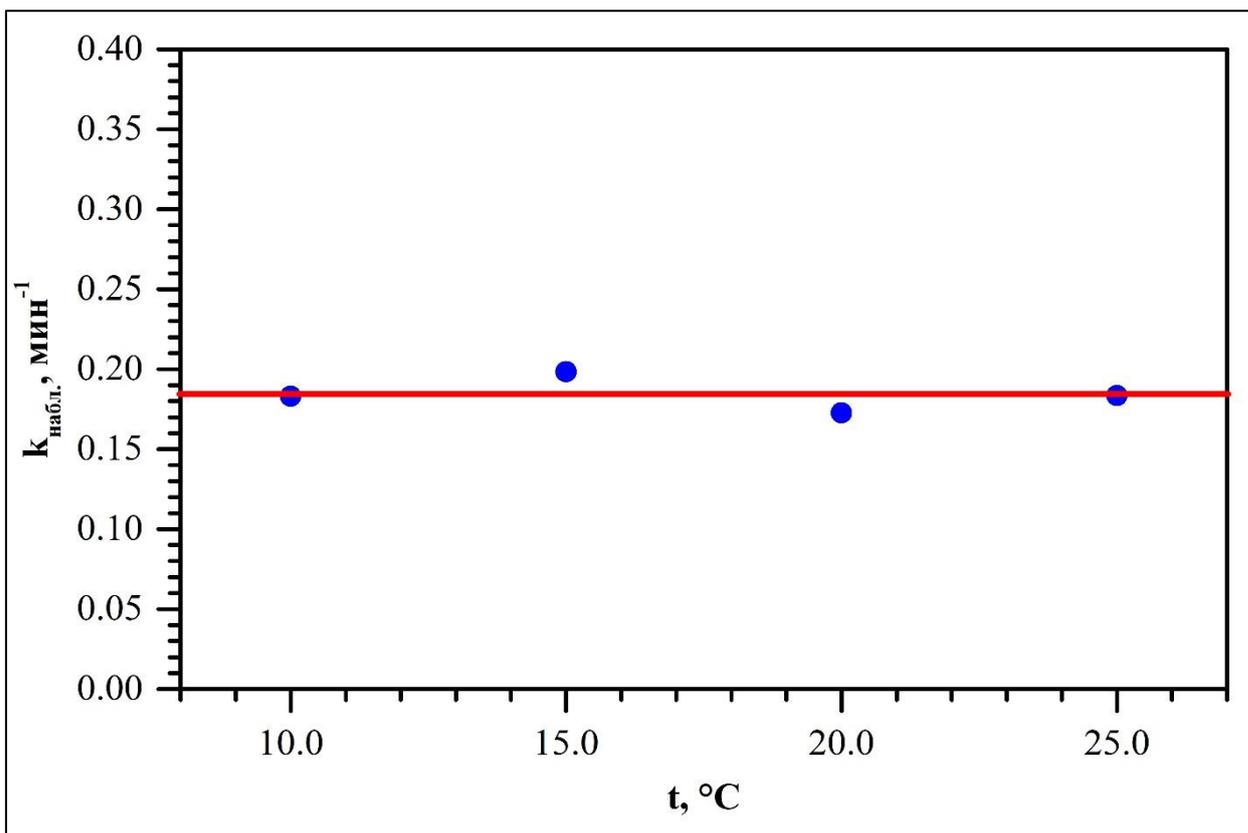


Рис. 26. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в присутствии гидрозоля палладия от температуры. Раствор: $[Fe(CN)_6^{3-}] = 1.00$ мМ; $[Pd^0_{coll}] = 0.020$ мМ, $[H_2] = 0.80$ мМ ($p(H_2) = 1.025$ атм).

Таким образом, экспериментально установлено, что диссоциативная адсорбция в данных условиях проведения реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в присутствии гидрозоля палладия является лимитирующей стадией всего процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения наночастиц палладия была предложена модификация метода фотохимического восстановления ионов металлов до наночастиц путем облучения их ультрафиолетовым светом. В большом числе работ кроме добавок-стабилизаторов также вводят в раствор специальные восстанавливающие реагенты, образующие под действием мощного импульса УФ-света генерирующие восстановительные радикалы. В данной модификации метода используется только полиакрилат натрия, являющийся и стабилизатором для формирующихся наночастиц и «поставщиком» восстанавливающих радикалов. При этом образующийся гидрозоль палладия характеризуется высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью.

В нашей работе также впервые подробно исследованы особенности взаимодействия молекулярного водорода и наночастиц палладия в водных растворах. Данный эффект всесторонне описан на примере различных каталитических и автокаталитических реакций, протекающих с участием молекулярного водорода и наночастиц палладия.

Предложенная методика получения палладиевых наночастиц путем восстановления ионов Pd^{2+} водородом на затравочных частицах обладают преимуществами перед иными способами получения золь палладия. Таким методом синтеза предоставляется возможность получить чистый, незагрязненный иными продуктами окисления восстановления золь палладия. Кроме того, данный метод синтеза является направленным и позволяет получать наночастицы с требуемыми физико-химическими характеристиками и узким мономодальным распределением по размерам.

Исследование каталитической активности наночастиц палладия на модельной реакции восстановления метилвиологена водородом в щелочной среде позволило установить влияние размерного эффекта. Так, зависимость скорости процесса от «обратного» размера характеризовалось как линейная, что в условиях данной серии экспериментов было эквивалентно сохранению

значения удельной константы скорости восстановления метилвиологена водородом в водном растворе.

Изучение процесса восстановления ионов Cu^{2+} водородом в присутствии затравочных наночастиц палладия показало, что данная реакция имеет одноэлектронный характер и протекает через образование меди в промежуточной степени окисления Cu^+ . Лишь после полного восстановления ионов двухвалентной меди Cu^{2+} до одновалентной меди Cu^+ , происходит образование металлической фазы на поверхности наночастиц палладия. Компьютерное моделирование данного процесса восстановления позволило рассчитать значения констант скоростей отдельных одноэлектронных стадий.

Каталитическую активность наночастиц палладия исследовали и в реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом. В данном каталитическом процессе зависимости скорости реакции от pH в растворе не наблюдается. Следовательно, ни десорбция протонов с поверхности наночастицы палладия, ни диффузия их от поверхности в глубину раствора не являются лимитирующей стадией. Являясь классическим водородным микроэлектродом, наночастица палладия, тем не менее, не имеет характерной водородной функции. Отсутствие различий в значениях констант скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе, как с перемешиванием, так и в его отсутствие, означает «нелимитирование» кинетики реакции какими-либо диффузионными процессами.

При проведении реакции в двух данных «режимах» (с насыщением и без предварительного насыщения водородом гидрозоль палладия) в качестве катализатора выступали два различных материала – наночастицы палладия и гидрированные наночастицы палладия. Гидрирование золя палладия в водном растворе не сопровождается какими-либо заметными изменениями размеров как коллоидных частиц металла, так мицелл и агрегатов. На кинетических кривых, отвечающих случаю «без предварительного насыщения», отчетливо наблюдается наличие индукционного периода различной продолжительности,

который означает наличие равновесия, устанавливающегося за индукционный период. Однако, он полностью исчезает при «переходе» кинетическим кривым с предварительным насыщением золя водородом. Данное равновесие, по-видимому, соответствует процессу диссоциативной адсорбции, протекающей на поверхности наночастиц палладия.

Также были изучены кинетика процесса насыщения гидрозоль палладия водородом в водном растворе при перемешивании. Полученная экспериментальная зависимость с большой точностью описывается уравнением, выведенным исходя из описанных теоретических предпосылок. Такая интерпретация полученных данных приводит к выражению, имеющему сходство с выражением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Влияние на скорость реакции концентрации водорода в растворе изучалось, используя закон Генри, путем изменения давления водорода над раствором. Показано, что константа скорости реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в присутствии гидрированного гидрозоль палладия растет от концентрации водорода в растворе. Причем характер зависимости хорошо описывается уравнением степени $\frac{1}{2}$. Сравнение коэффициентов пропорциональности γ для режимов «с насыщением» и «без предварительного насыщения гидрозоль палладия водородом» обнаруживает 8-кратное отличие констант равновесия в уравнении Зивертса.

Установлено, что скорость реакции в интервале от 10°C до 25°C в пределах погрешности эксперимента практически не зависит от температуры. Таким образом, экспериментально установлено, что диссоциативная адсорбция в данных условиях проведения реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в присутствии гидрозоль палладия является лимитирующей стадией всего процесса.

Каталитическое действие палладия в реакциях с участием водорода, объясняется растворением молекулярного водорода в металле и протеканием диссоциативной адсорбции на его поверхности. При «стекании» электронов

водорода «в металл», значительно облегчается весь восстановительный процесс, то есть перенос электрона от наночастицы к молекуле-окислителю.

Выводы

1. Фотохимический метод с использованием импульсной ксеноновой лампы высокой мощности позволяет успешно синтезировать гидрозолы металлов. Восстановление ионов Pd^{2+} осуществляется возникающими высокоактивными органическими радикалами и приводит к образованию наночастиц палладия малого размера (2.5 нм). Образующиеся гидрозолы палладия устойчивы в течение длительного времени (несколько месяцев) и обладают высоким значением дзета-потенциала по абсолютной величине.
2. Использование наночастиц палладия (2.5 нм) в качестве «затравочных» дает возможность путем варьирования исходного количества вводимой соли палладия получать гидрозолы с заданным размером кристаллитов (> 10 нм).
3. Скорость каталитической реакции восстановления метилвиологена водородом в присутствии гидрозолей палладия зависит от размера наночастиц. Причем наблюдаемая константа скорости реакции линейно растет с увеличением суммарной площади поверхности катализатора, а удельная константа скорости реакции не зависит от размера наночастиц палладия.
4. Реакция восстановления ионов меди Cu^{2+} водородом на поверхности затравочных наночастиц палладия демонстрирует стадийный характер одноэлектронного восстановления с образованием промежуточного иона Cu^+ . Обоснован механизм процесса и рассчитаны константы скорости соответствующих стадий.
5. Изменение значения рН водного раствора, а также перемешивание не влияют на скорость реакции одноэлектронного восстановления гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ водородом, катализируемой

наночастицами палладия. Это указывает на то, что реакция не контролируется диффузией реагентов к поверхности катализатора или продуктов от нее.

6. Лимитирующей стадией реакции одноэлектронного восстановления гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ водородом является стадия диссоциативной адсорбции. Это подтверждается отсутствием зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от температуры в диапазоне $10 \div 25$ °С.
7. «Металлический» и «гидрированный» палладий проявляют различную каталитическую активность в реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ водородом: предварительное насыщение палладия водородом в 8 раз ускоряет реакцию восстановления. Различное электронное состояние материалов подтверждается существенным различием их спектров оптического поглощения.
8. Выведено аналитическое уравнение, описывающее процесс насыщения наночастиц палладия водородом и их трансформацию в «гидрированное» состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Xiong and Y. Xia Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium // *Adv. Mater.*, 2007, 19, (20), 3385.
2. B. Lim, M. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. Zhu and Y. Xia Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction // *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, (2), 189.
3. A. Moores and F. Goettmann The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications // *New J. Chem.*, 2006, 30, (8), 1121.
4. M.-C. Daniel and D. Astruc Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // *Chem. Rev.*, 2004, 104, (1), 293.
5. J. D. Aiken III and R. G. Finke A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis // *J. Mol. Catal. A*, 1999, 145, (1–2), 1.
6. D. Astruc Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous carbon-carbon coupling precatalysts: a unifying view // *Inorg. Chem.*, 2007, 46, (6), 1884.
7. A. T. Bell The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis // *Science*, 2003, 299, (5613), 1688.
8. N. Semagina, A. Renken and L. Kiwi-Minsker Palladium Nanoparticle Size Effect in 1-Hexyne Selective Hydrogenation // *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, (37), 13933.
9. O. M. Wilson, M. R. Knecht, J. C. Garcia-Martinez and R. M. Crooks Effect of Pd nanoparticle size on the catalytic hydrogenation of allyl alcohol // *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, (14), 4510.
10. N. Dimitratos, F. Porta and L. Prati Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method: Synthesis and

- catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol // *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, 291, (1–2), 210.
11. Z. Hou, N. Theyssen, A. Brinkmann and W. Leitner Biphasic aerobic oxidation of alcohols catalyzed by poly(ethylene glycol)-stabilized palladium nanoparticles in supercritical carbon dioxide // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, (9), 1346.
 12. M. Beller, H. Fischer, K. Kuhlein, C.-P. Reisinger and W. A. Herrmann First palladium-catalyzed Heck reactions with efficient colloidal catalyst systems // *J. Organomet. Chem.*, 1996, 520, (1–2), 257.
 13. R. Narayanan and M. A. El-Sayed Effect of Colloidal Nanocatalysis on the Metallic Nanoparticle Shape: The Suzuki Reaction // *J. Catal.*, 2005, 234, (2), 348.
 14. S. Cheong, J. D. Watt and R. D. Tilley Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis // *Nanoscale*, 2010, 2, (10), 2045.
 15. S. Horinouchi, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, T. Mouri and H. Nishihara Hydrogen storage properties of isocyanide-stabilized palladium nanoparticles // *Langmuir*, 2006, 22, (4), 1880.
 16. M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa and M. Takata Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium // *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, (9), 3294.
 17. Finke R. G. In *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications* / Feldheim, D. L., Foss, C. A., Jr., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2002.
 18. J. D. Aiken III and R. G. Finke A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis // *J. Mol. Catal. A*, 1999, 145, (1–2), 1.
 19. Aiken, J. D., III; Lin, Y.; Finke, R. G. A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C₄H₉)₄N⁺ stabilized Ir(0)~300 nanocluster ‘soluble heterogeneous catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, 114, 29.
 20. Hirtzel, C. S.; Rajagopalan, R. In *Colloidal Phenomena: Advanced Topics* / Noyes: New Jersey, 1985.

21. Goodwin, J. W. In *Colloidal Dispersions* / The Royal Society of Chemistry: London, 1982.
22. Hiemenz, P. C. In *Principles of Colloid and Surface Chemistry* / Marcel Dekker: New York, 1986.
23. Hunter, R. J. In *Foundations of Colloid Science* / Oxford University Press: New York, 1987; Vol. 1, p 316.
24. Ross, S.; Morrison, I. D. In *Colloidal Systems and Interfaces* / Wiley: New York, 1988.
25. Everett, D. H. In *Basic Principles of Colloid Science* / The Royal Society of Chemistry: London, 1988.
26. Overbeek, J. T. G. In *Colloidal Dispersions*; Goodwin, J. W., Ed. / The Royal Society of Chemistry: London, 1981.
27. Evans, D. F.; Wennerstrom, H. In *The Colloidal Domain*, 2nd ed. / Wiley VCH: New York, 1999.
28. Labib, M. E. The origin of the surface charge on particles suspended in organic liquids // *Colloids Surf.*, 1988, 29, 293.
29. Napper, D. H. In *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions* / Academic Press: London, 1983.
30. Lin, Y.; Finke, R. G Novel Polyoxoanion- and Bu₄N⁺-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-Å Ir₃₀₀₋₉₀₀ Nanoclusters: The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters // *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 8335.
31. Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyers, S.; Calis, G. H. M.; Van Der Velden, J. W. A. Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ – ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe *Chemische Berichte* // *Chem. Ber.*, 1981, 114, 3634.
32. Amiens, C.; De Caro, D.; Chaudret, B.; Bradley, J. S.; Mazel, R.; Roucau, C. Selective synthesis, characterization, and spectroscopic studies on a novel class of reduced platinum and palladium particles stabilized by carbonyl and phosphine ligands // *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 11638.

33. Duteil, A.; Schmid, G.; Meyer-Zaika, W. J. Ligand stabilized nickel colloids // *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 31.
34. Dassenoy, F.; Philippot, K.; Ould Ely, T.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, M. J.; Chaudret, B. Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies // *New J. Chem.*, 1998, 22, 703.
35. Chen, S.; Kimura, K. Synthesis of Thiolate-Stabilized Platinum Nanoparticles in Protolytic Solvents as Isolable Colloids // *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 5397.
36. Schmid, G.; Morun, B.; Malm, J. O. Pt₃₀₉Phen₃₆O₃₀ ± 10, a Four-Shell Platinum Cluster // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, 28, 778.
37. Schmid, G.; Maihack, V.; Lantermann, F.; Peschel, S. Ligand-stabilized metal clusters and colloids: properties and applications // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 589.
38. Schmid, G.; Emde, S.; Maihack, V.; Meyer-Zaika, W.; Peschel, S. Synthesis and catalytic properties of large ligand stabilized palladium clusters // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, 107, 95.
39. Rodriguez, A.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Bradley, J. S. Synthesis and Isolation of Cuboctahedral and Icosahedral Platinum Nanoparticles. Ligand-Dependent Structures // *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1978.
40. Franke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Hindenburg, T. A Study of the Electronic and Geometric Structure of Colloidal Ti₀·0.5THF // *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 12090.
41. Bonnemann, H.; Korall, B. Ether-Soluble Ti₀ and Bis(η⁶-arene)titanium(0) Complexes from the Reduction of TiCl₄ with Triethylhydroborate // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, 31, 1490.
42. Bonnemann, H.; Brijoux, W. The preparation, characterization and application of organosols of early transition metals // *Nanostruct. Mater.*, 1995, 5, 135.

43. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Jousen, T.; Koppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. Preparation, characterization, and application of fine metal particles and metal colloids using hydrotriorganoborates // *J. Mol. Catal.*, 1994, 86, 129.
44. Bonnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze Tilling, A.; Seevogel, K.; Siepen, K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants Preparation and use as catalyst precursors // *J. Organomet. Chem.*, 1996, 520, 143.
45. Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J. O.; Bovin, J. O.; Senocq, F.; Casanove, M. J. Novel, Spongelike Ruthenium Particles of Controllable Size Stabilized Only by Organic Solvents // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, 38, 3736.
46. Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. Preparation of Colloidal Rhodium in Poly(vinyl Alcohol) by Reduction with Methanol // *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1978, A12, 1117.
47. Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. Preparation of Colloidal Transition Metals in Polymers by Reduction with Alcohols or Ethers // *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1979, A13, 727.
48. Borsla, A.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. Hydrogenation of olefins in aqueous phase, catalyzed by polymer-protected rhodium colloids: kinetic study // *Catal. Today*, 2001, 66, 389.
49. Hirai, H. Formation and Catalytic Functionality of Synthetic Polymer-Noble Metal Colloid // *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1979, A13, 633.
50. Hirai, H. Polymer effect on fine metal particles and reactive metal complexes // *Makromol. Chem., Suppl.*, 1985, 14, 55.
51. Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. Colloidal rhodium in poly(vinylpyrrolidone) as hydrogenation catalyst for internal olefins // *Chem. Lett.*, 1978, 545.

52. Toshima, N.; Kuriyama, M.; Yamada, Y.; Hirai, H. Colloidal platinum catalyst for light-induced hydrogen evolution from water. A particle size effect // *Chem. Lett.*, 1981, 793.
53. Komiyama, M.; Hirai, H. Colloidal Rhodium Dispersions Protected by Cyclodextrins // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 2833.
54. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E. // *Macromol. Rept.*, 1996, A33, 451.
55. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E. Polymer-protected, colloidal platinum nanocatalysts // *Polym. Bull.*, 1996, 37, 683.
56. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E.; Hausner, S. H. Palladium nanocatalysts protected by polyacids // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, 1209.
57. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E.; Hausner, S. H. Colloidal platinum-polyacid nanocatalyst systems // *Angew. Makromol. Chem.*, 1998, 259, 45.
58. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E. Comparisons between cationic polyelectrolytes and nonionic polymers for the protection of palladium and platinum nanocatalysts // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1997, 35, 3151.
59. Youk, J. H.; Locklin, J.; Xia, C.; Park, M. K.; Advincula, R. Preparation of Gold Nanoparticles from a Polyelectrolyte Complex Solution of Terthiophene Amphiphiles // *Langmuir*, 2001, 17, 4681.
60. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E.; Morris, R. E. Palladium and Platinum Nanocatalysts Protected by Amphiphilic Block Copolymers // *Polym. J.*, 1998, 30, 197.
61. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E. Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers as tailored catalyst systems // *Colloid Polym. Sci.*, 1997, 275, 333.
62. Teranishi, T.; Miyake, M. Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures // *Chem. Mater.*, 1998, 10, 594.
63. Teranishi, T.; Hosoe, M.; Miyake, M. Formation of monodispersed ultrafine platinum particles and their electrophoretic deposition on electrodes // *Adv. Mater.*, 1997, 9, 65.

64. Busser, G. W.; Van Ommen, J. G.; Lercher, J. A. Preparation and characterization of polymer stabilized rhodium particles // *Adv. Catal. Nanostruct. Mater.*, 1996, 213.
65. Porta, F.; Ragaini, F.; Cenini, S.; Scari, G. Colloidal palladium: an improved method of preparation // *Gazz. Chim. Ital.*, 1992, 122, 361.
66. Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P.-Y.; Tekaiia-Elhsissen, K. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir. nanoparticles in ethylene glycol // *Nanostruct. Mater.*, 2000, 11, 1277.
67. Yu, W.; Liu, M.; Liu, H.; Zheng, J. Preparation of Polymer-Stabilized Noble Metal Colloids // *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 210, 218.
68. Yu, W.; Tu, W.; Liu, H. Synthesis of Nanoscale Platinum Colloids by Microwave Dielectric Heating // *Langmuir*, 1999, 15, 6.
69. Tan, C. K.; Newberry, V.; Webb, T. R.; McAuliffe, C. A. Water photolysis. Part 2. An investigation of the relative advantages of various components of the sensitiser–electron relay–metal colloid system for the photoproduction of hydrogen from water, and the use of these systems in the photohydrogenation of unsaturated organic substrates // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1299.
70. Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions // *Colloids Surf.*, 1982, 5, 209
71. Boutonnet, M.; Kizling, J.; Touroude, R.; Maire, G.; Stenius, P. Monodispersed colloidal metal particles from non-aqueous solutions: Catalytic behaviour for the hydrogenation of but-1-ene of platinum particles in solution // *Appl. Catal.*, 1986, 20, 163.
72. Kopple, K.; Meyerstein, D.; Meisel, D. Mechanism of the catalytic hydrogen production by gold sols. Hydrogen/deuterium isotope effect studies // *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 870.
73. Mucalo, M. R.; Cooney, R. P. Infrared studies of the effect of acetylene, hydrogen, and oxygen on CO adsorption on platinum hydrosols // *J. Colloid and Interface Science*, 150, 1992, 486.

74. Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. Polymer-protected copper colloids as catalysts for selective hydration of acrylonitrile // *Chem. Lett.*, 1983, 1047.
75. Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. Catalytic Hydration of Unsaturated Nitriles to Unsaturated Amides Using Colloidal Copper Dispersions // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 545.
76. Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. Preparation of Polymer-Protected Colloidal Dispersions of Copper // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 367.
77. Mayer, A. B. R.; Hausner, S. H.; Mark, J. E. Colloidal silver nanoparticles generated in the presence of protective cationic polyelectrolytes // *Polym. J.*, 2000, 32, 15.
78. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E. Colloidal gold nanoparticles protected by water-soluble homopolymers and random copolymers // *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 103.
79. Mayer, A. B. R.; Mark, J. E. Colloidal Gold Nanoparticles Protected by Cationic Polyelectrolytes // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 1997, A34, 2151.
80. Mayer, A. B. R.; Antonietti, M. Investigation of polymer-protected noble metal nanoparticles by transmission electron microscopy: control of particle morphology and shape // *Colloid Polym. Sci.*, 1998, 276, 769.
81. Balogh, L.; Tomalia, D. A. Poly(Amidoamine) Dendrimer-Templated Nanocomposites. 1. Synthesis of Zerovalent Copper Nanocluster // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 7355.
82. Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M. Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 4877.
83. Zhao, M.; Crooks, R. M. Homogeneous hydrogenation catalysis with monodisperse, dendrimer-encapsulated Pd and Pt nanoparticles. *Angewandte Chemie* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1999, 38, 364.
84. Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M. // *Polym. Prepr.*, 1999, 40, 400.

85. Chechik, V.; Crooks, R. M. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles as Fluorous Phase-Soluble Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 1243.
86. Zhao, M.; Crooks, R. M. Dendrimer-Encapsulated Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis // *Adv. Mater.*, 1999, 11, 217.
87. Crooks, R. M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis // *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 181.
88. Garcia, M. E.; Baker, L. A.; Crooks, R. M. Preparation and Characterization of Dendrimer-Gold Colloid Nanocomposites // *Anal. Chem.*, 1999, 71, 256.
89. Esumi, K.; Suzuki, A.; Yamahira, A.; Torigoe, K. Role of Poly(amidoamine) Dendrimers for Preparing Nanoparticles of Gold, Platinum, and Silver // *Langmuir*, 2000, 16, 2604.
90. Esumi, K.; Nakamura, R.; Suzuki, A.; Torigoe, K. Preparation of Platinum Nanoparticles in Ethyl Acetate in the Presence of Poly(amidoamine) dendrimers with a Methyl Ester Terminal Group // *Langmuir*, 2000, 16, 7842.
91. Nakao, Y.; Kaeriyama, K. Preparation of noble metal sols in the presence of surfactants and their properties // *J. Colloid Interface Sci.*, 1986, 110, 82.
92. Nakao, Y.; Kaeriyama, K. Preparation of Noble Metal Organosols Containing Polyethylene Glycol Mono-p-nonylphenyl Ether // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60, 4465.
93. Hirai, H.; Aizawa, H.; Shiozaki, H. Preparation of Nonaqueous Dispersion of Colloidal Silver by Phase Transfer // *Chem. Lett.*, 1992, 8, 1527.
94. Wang, W.; Efrima, S.; Regev, O. Directing Oleate Stabilized Nanosized Silver Colloids into Organic Phases // *Langmuir*, 1998, 14, 602.
95. Liz-Marzan, L. M.; Lado-Tourino, I. Reduction and Stabilization of Silver Nanoparticles in Ethanol by Nonionic Surfactants // *Langmuir*, 1996, 12, 3585.

96. Chen, S.; Yao, H.; Kimura, K. Reversible Transference of Au Nanoparticles across the Water and Toluene Interface: A Langmuir Type Adsorption Mechanism // *Langmuir*, 2001, 17, 733.
97. Bonnemann, H.; Brijoux, W. In *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* / Furstner, A., Ed.; VCH: New York, 1996.
98. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Jousen, T.; Korall B. Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 1312.
99. Bonnemann, H.; Brinkmann, R.; Koppler, R.; Neiteler, P.; Richter, J. A general approach to NR₄⁺-stabilized metal colloids in organic phases // *Adv. Mater.*, 1992, 4, 804.
100. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Fretzen, R.; Jousen, T.; Korall, B. Highly dispersed metal clusters and colloids for the preparation of active liquid-phase hydrogenation catalysts // *J. Mol. Catal.*, 1992, 74, 323.
101. Bonnemann, H.; Brinkmann, R.; Neiteler, P. Preparation and catalytic properties of NR₄⁺-stabilized palladium colloids // *Appl. Organomet. Chem.*, 1994, 8, 361.
102. Gittins, D. I.; Caruso, F. Spontaneous phase transfer of nanoparticulate metals from organic to aqueous media // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40, 3001.
103. Kiwi, J.; Gratzel, M. Projection, size factors, and reaction dynamics of colloidal redox catalysts mediating light induced hydrogen evolution from water // *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 7214.
104. Wang, C.-C.; Chen, D.-H.; Huang, T.-C. Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions // *Colloids Surf. A*, 2001, 189, 145.
105. Huang, H. H.; Yan, F. Q.; Kek, Y. M.; Chew, C. H.; Xu, G. Q.; Ji, W.; Oh, P. S.; Tang, S. H. Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Copper Nanoparticles // *Langmuir*, 1997, 13, 172.
106. Ishizuka, H.; Tano, T.; Torigoe, K.; Esumi, K.; Meguro, K. Preparation of monodispersed colloidal gold by reduction of AuCl₄⁻-cationic surfactant complexes // *Colloids Surf.*, 1992, 63, 337.

107. Esumi, K.; Sato, N.; Torigoe, K.; Meguro, K. Size control of gold particles using surfactants // *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, 149, 295.
108. Spatz, J. P.; Mossmer, S.; Moller, M. Mineralization of Gold Nanoparticles in a Block Copolymer Microemulsion // *Chem. Eur. J.*, 1996, 2, 1552.
109. Chernyshov, D. M.; Bronstein, L. M.; Borner, H.; Berton, B. Synthesis and induced micellization of Pd-containing polystyrene-block-polyvinyltriphenylphosphine diblock copolymers // *Chem. Mater.*, 2000, 12, 114.
110. Antonietti, M.; Wenz, E.; Bronstein, L.; Seregina, M. Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles // *Adv. Mater.*, 1995, 7, 1000.
111. Seregina, M. V.; Bronstein, L. M.; Platonova, O. A.; Chernyshov, D. M.; Valetsky, P. M.; Hartmann, J.; Wenz, E.; Antonietti, M. Preparation of noble-metal colloids in block copolymer micelles and their catalytic properties in hydrogenation // *Chem. Mater.*, 1997, 9, 923.
112. Sidorov, S. N.; Bronstein, L. M.; Valetsky, P. M.; Hartmann, J.; Colfen, H.; Schnablegger, H.; Antonietti, M. Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Medium by Polyethyleneoxide-Polyethyleneimine Block Copolymers // *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 212, 197.
113. Klingelhofer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestreich, S.; Forster, S.; Antonietti, M. Preparation of Pd colloids in block copolymer micelles and their use for the catalysis of the heck reaction // *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 10116.
114. Le Bars, J.; Specht, U.; Bradley, J. S.; Blackmond, D. G. A Catalytic Probe of the Surface of Colloidal Palladium Particles Using Heck Coupling Reactions // *Langmuir*, 1999, 15, 7621.
115. Turkevitch, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, 11, 55.
116. Ozkar, S.; Finke, R. G. Nanocluster formation and stabilization fundamental studies // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 5796.

117. Tano, T.; Esumi, K.; Meguro, K. Preparation of organopalladium sols by thermal decomposition of $(Ac)_2Pd$ // *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, 133, 530.
118. Esumi, K.; Suzuki, M.; Tano, T.; Torigoe, K.; Meguro, K. Dispersion of uniformly sized Pd particles in organic solvents // *Colloids Surf.*, 1991, 55, 9.
119. Esumi, K.; Tano, T.; Meguro, K. Preparation of organo palladium particles from thermal decomposition of its organic complex in organic solvents // *Langmuir*, 1989, 5, 268.
120. Esumi, K.; Sadakane, O.; Torigoe, K.; Meguro, K. Preparation of platinum particles by thermal decomposition of platinum complex in organic solvent // *Colloids Surf.*, 1992, 62, 255.
121. Henglein, A.; Tausch-Treml, R. Optical absorption and catalytic activity of subcolloidal and colloidal silver in aqueous solution: A pulse radiolysis study // *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, 80, 84.
122. Mosseri, S.; Henglein, A.; Janata, E. Reduction of dicyanoaurate(I) in aqueous solution: formation of nonmetallic clusters and colloidal gold // *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 6791.
123. Mills, G.; Henglein, A. Radiation chemical formation of colloidal iridium and mechanism of catalysed hydrogen formation by radicals // *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, 26, 385.
124. Delcourt, M. O.; Belloni, J.; Marignier, J. L.; Mory, C.; Colliex, C. Metal microaggregates prepared by radiolytic reduction in liquids // *Radiat. Phys. Chem.*, 1984, 23, 485.
125. Belloni, J.; Delcourt, M. O.; Leclere, C. *Nouv. // J. Chim.*, 1982, 6, 507.
126. Delcourt, M. O.; Keghouche, N.; Belloni, J. *Nouv. // J. Chim.*, 1983, 7, 131.
127. Belapurkar, A. D.; Kapoor, S.; Kulshreshtha, S. K.; Mittal, J. P. Radiolytic preparation and catalytic properties of platinum nanoparticles // *Mater. Res. Bull.*, 2001, 36, 145.
128. Ershov, B. G.; Janata, E.; Henglein, A. Study of the formation of the dispersed phase in aqueous solutions of Cu(II) // *Radiat. Phys. Chem.*, 1992, 39, 123.

129. Marigner, J. L.; Belloni, J.; Delcourt, M. O.; Chevalier, J. P. // *Nature*, 1985, 317, 344.
130. Ershov, B. G.; Janata, E.; Michaelis, M.; Henglein, A. Reduction of aqueous copper(2+) by carbon dioxide(1-): first steps and the formation of colloidal copper // *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 8996.
131. Michaelis, M.; Henglein, A. Reduction of palladium (II) in aqueous solution: stabilization and reactions of an intermediate cluster and palladium colloid formation // *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 4719.
132. Rafaeloff, R.; Haruvy, Y.; Binenboym, J.; Baruch, G. Radiolytic method of preparation of colloidal redox catalysts and their application in light-induced H₂-generation from water // *J. Mol. Catal.*, 1983, 22, 219.
133. Kurihara, K.; Kizling, J.; Stenius, P.; Fendler, J. H. Laser and pulse radiolytically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions // *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2574.
134. Torigoe, K.; Esumi, K. Preparation of colloidal gold by photoreduction of tetracyanoaurate(1-)-cationic surfactant complexes // *Langmuir*, 1992, 8, 59.
135. Zhou, Y.; Wang, C. Y.; Zhu, Y. R.; Chen, Z. Y. A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature // *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2310.
136. Yonezawa, Y.; Sato, T.; Ohno, M.; Hada, H. Photochemical formation of colloidal metals // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1987, 83, 1559.
137. Barnickel, P.; Wokaun, A. Synthesis of metal colloids in inverse microemulsions // *Mol. Phys.*, 1990, 69, 1.
138. Sato, T.; Kuroda, S.; Takami, A.; Yonezawa, Y.; Hada, H. Photochemical formation of Ag-Au composite colloids in solutions containing sodium alginate // *Appl. Organomet. Chem.*, 1991, 5, 261.
139. Yonezawa, Y.; Sato, T.; Kuroda, S.; Kuge, K. Photochemical formation of colloidal silver: peptizing action of acetone ketyl radical // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87, 1905.

140. Toshima, N.; Takahashi, T.; Hirai, H. Colloidal platinum protected by polymerized micelle // *Chem. Lett.*, 1986, 35.
141. Toshima, N.; Takahashi, T.; Hirai, H. Colloidal Pt catalysts prepared by hydrogen- and photo-reduction in the presence of surfactant // *Chem. Lett.*, 1985, 1245.
142. Toshima, N.; Takahashi, T. Toshima Takahashi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, 65, 400.
143. Esumi, K.; Suzuki, A.; Aihara, N.; Usui, K.; Torigoe, K. Preparation of Gold Colloids with UV Irradiation Using Dendrimers as Stabilizer // *Langmuir*, 1998, 14, 3157.
144. Yeung, S. A.; Hobson, R.; Biggs, S.; Grieser, F. Formation of gold sols using ultrasound // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 378.
145. Nagata, Y.; Watanabe, Y.; Fujita, S. Formation of colloidal silver in water by ultrasonic irradiation // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1620.
146. Fujimoto, T.; Mizukoshi, Y.; Oshima, R.; Nagata, Y.; Maeda, Y. // *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 2000, 25, 95.
147. Maeda, Y.; Mizukoshi, Y.; Takagi, E.; Fujimoto, T.; Oshima, R.; Nagata, Y. // *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 2000, 25, 99.
148. Caruso, R. A.; Ashokkumar, M.; Grieser, F. Sonochemical formation of colloidal platinum // *Colloids Surf. A*, 2000, 169, 219.
149. Fujimoto, T.; Terauchi, S.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henderson, W. Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts // *Chem. Mater.*, 2001, 13, 1057.
150. Mizukoshi, Y.; Takagi, E.; Okuno, H.; Oshima, R.; Maeda, Y.; Nagata, Y. Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt(IV) ions: role of surfactants // *Ultrason. Sonochem.*, 2001, 8, 1.
151. Fujimoto, T.; Mizukoshi, Y.; Nagata, Y.; Maeda, Y.; Oshima, R. Sonolytical preparation of various types of metal nanoparticles in aqueous solution // *Scr. Mater.*, 2001, 44, 2183.

152. Takagi, E.; Mizukoshi, Y.; Oshima, R.; Nagata, Y.; Bandow, H.; Maeda, Y. Sonochemical preparation of noble metal nanoparticles in the presence of various surfactants // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, 132, 335.
153. Mizukoshi, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y.; Nagata, Y. Preparation of Pt nanoparticles by sonochemical reduction of ion // *Langmuir*, 1999, 15, 2733.
154. Okitsu, K.; Bandow, H.; Maeda, Y.; Nagata, Y. Sonochemical Preparation of Ultrafine Palladium Particles // *Chem. Mater.*, 1996, 8, 315.
155. Dhas, N. A.; Gedanken, A. Sonochemical preparation and properties of nanostructured palladium metallic clusters // *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 445.
156. Bradley, J. S. In *Clusters and Colloids: From Theory to Application* / Schmid, G., Ed.; VCH: New York, 1994.
157. Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. Metal nanoparticles and their assemblies // *Chem. Soc. Rev.*, 2000, 29, 27.
158. Schmid, G.; Chi, L. F. Metal Clusters and Colloids // *Adv. Mater.*, 1999, 10, 515.
159. Lewis, L. N. Chemical catalysis by colloids and clusters // *Chem. Rev.*, 1993, 93, 2693.
160. Schmid, G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state // *Chem. Rev.*, 1992, 92, 1709.
161. Henglein, A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1861.
162. Goia, D. V.; Matijevic, E. Preparation of monodispersed metal particles // *New J. Chem.*, 1998, 22, 1203.
163. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Siepen, K.; Hormes, J.; Franke, R.; Pollmann, J.; Surfactant stabilized palladium colloids as precursors for cis-selective alkyne hydrogenation catalysts // *J. Appl. Organomet. Chem.*, 1997, 11, 783.
164. Hornstein, B. J.; Aiken, J. D., III; Finke, R. G. Nanoclusters in Catalysis: A comparison of CS₂ catalyst poisoning of polyoxoanion- and Bu₄N⁺-stabilized Rh(0) nanoclusters to Rh/Al₂O₃ // *Inorg. Chem.*, 2002, 41 (6), 1625.

165. Bonnemann, H.; Wittholt, W.; Jentsch, J. D.; Schulze Tilling, A. Supported Pt-colloid catalysts for the selective hydrogenation of 3,4-dichloronitrobenzene // *New J. Chem.*, 1998, 22, 713.
166. Vargaftik, M. N.; Zargorodnikov, V. P.; Stolarov, I. P.; Moiseev, I. I.; Kochubey, D. I.; Likholobov, V. A. Giant palladium clusters as catalysts of oxidative reactions of olefins and alcohols // *J. Mol. Catal.*, 1989, 53, 315.
167. Bradley, J. S.; Busser, W. Chemisorption measurements on polymer-stabilized colloidal platinum and rhodium nanoclusters in liquid dispersion // *Catal. Lett.*, 1999, 63, 127.
168. Lewis, L. N.; Lewis, N. Platinum-catalyzed hydrosilylation – colloid formation as the essential step // *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 7228.
169. Onopchenko, A.; Sabourin, E. T. Activation of platinum catalysts with oxygen to enhance hydrosilylation of unactivated alkyl-, dialkyl-, and trialkylsilanes with 1-alkenes. Synthesis of tetraalkylsilanes // *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 4118.
170. Lewis, L. N. On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis // *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5998.
171. Lewis, L. N.; Uriarte, R. J. Hydrosilylation catalyzed by metal colloids: a relative activity study // *Organometallics*, 1990, 9, 621.
172. Lewis, L. N.; Uriarte, R. J.; Lewis, N. The effect of metal colloid morphology on catalytic activity // *J. Mol. Catal.*, 1991, 66, 105.
173. Launay, F.; Patin, H. // *New J. Chem.*, 1997, 21, 247.
174. Launay, F.; Roucoux, A.; Patin, H. Ruthenium colloids: A new catalyst for alkane oxidation by tBHP in a biphasic water-organic phase system // *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39, 1353.
175. Shiraishi, Y.; Toshima, N. Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 141, 187.
176. Shiraishi, Y.; Toshima, N. Oxidation of ethylene catalyzed by colloidal dispersions of poly(sodium acrylate)-protected silver nanoclusters // *Colloids Surf. A*, 2000, 169, 59.

177. Spiro, M.; De Jesus, D. M. Nanoparticle catalysis in microemulsions: oxidation of N,N-dimethyl-p-phenylenediamine by $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ catalyzed by colloidal Pd in microemulsions // *Langmuir*, 2000, 16, 2464.
178. De Jesus, D. M.; Spiro, M. Catalysis by Palladium Nanoparticles in Microemulsions // *Langmuir*, 2000, 16, 4896.
179. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Schulze Tilling, A.; Siepen, K. Application of heterogeneous colloid catalysts for the preparation of fine chemicals // *Top. Catal.*, 1997, 4, 217.
180. Bonnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze Tilling, A.; Schilling, T.; Tesche, B.; Seevogel, K.; Franke, R.; Hormes, J.; Kohl, G.; Pollmann, J. Selective oxidation of glucose on bismuth-promoted Pd-Pt/C catalysts prepared from stabilized Pd-Pt colloids // *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 270, 95.
181. Cornils, B.; Herrmann, W. A. In *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* / Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
182. M. Beller, H. Fischer, K. Kuhlein, C.-P. Reisinger and W. A. Herrmann First palladium-catalyzed Heck reactions with efficient colloidal catalyst systems // *J. Organomet. Chem.*, 1996, 520, (1–2), 257.
183. Reetz, M. T.; Lohmer, G. Propylene carbonate stabilized nanostructured Pd clusters as catalysts in Heck reactions // *Chem. Commun.*, 1996, 1921.
184. Yeung, L. K.; Crooks, R. M. Heck Heterocoupling within a Dendritic Nanoreactor // *Nano Lett.*, 2001, 1, 14.
185. Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladiumnickel bimetallic clusters // *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 4499.
186. Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wedemann, P. Nanostructured nickel-clusters as catalysts in [3+2]-cycloaddition reactions // *Tetrahedron*, 1998, 54, 1233.
187. Chechik, V.; Crooks, R. M. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles as Fluorous Phase-Soluble Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 1243.
188. Yu, W.; Liu, H.; Tao, Q. Modification of metal cations to metal clusters in liquid medium // *Chem. Commun.*, 1996, 1773.

189. Yu, W.; Liu, H.; Liu, M.; Tao, Q. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyde to α,β -unsaturated alcohol over polymer-stabilized platinum colloid and the promotion effect of metal // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 138, 273.
190. Feng, H.; Liu, H. The metal complex effect on metal clusters in liquid medium // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, 126, L5 – L8.
191. Yu, W.; Wang, Y.; Liu, H.; Zheng, W. Preparation and characterization of polymer-protected PtCo bimetallic colloids and their catalytic properties in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, 112, 105.
192. Yu, W.; Wang, Y.; Liu, H.; Zheng, W. Preparation of polymer-protected Pt/Co bimetallic colloid and its catalytic properties in selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol // *Polym. Adv. Technol.*, 1996, 7, 719.
193. Yu, W.; Liu, H.; An, X. Novel catalytic properties of supported metal nanoclusters // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, 129, L9 – L13.
194. Yu, W.; Liu, H.; An, X.; Ma, X.; Liu, Z.; Qiang, L. Modification of metal cations to the supported metal colloid catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 147, 73.
195. Yu, W.; Liu, M.; Liu, H.; Ma, X.; Liu, Z. Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Polymer-Stabilized Ruthenium Colloids // *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 208, 439.
196. Yu, W.; Liu, H.; Liu, M.; Liu, Z. Selective hydrogenation of citronellal to citronellol over polymer-stabilized noble metal colloids // *React. Funct. Polym.*, 2000, 44, 21.
197. Yang, X.; Liu, H. Influence of metal ions on hydrogenation of o-chloronitrobenzene over platinum colloidal clusters // *Appl. Catal. A: General*, 1997, 164, 197.
198. Yang, X.; Deng, Z.; Liu, H. Modification of metal complex on hydrogenation of o-chloronitrobenzene over polymer-stabilized platinum colloidal clusters // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 144, 123.

199. Liu, M.; Yu, W.; Liu, H. Selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene over polymer-stabilized ruthenium colloidal catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 138, 295.
200. Liu, M.; Yu, W.; Liu, H.; Zheng, J. Preparation and characterization of polymer-stabilized Ru-Pt and Ru-Pd bimetallic colloids and their catalytic properties for hydrogenation of o-chloronitrobenzene // *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 214, 231.
201. Yang, X.; Liu, H.; Zhong, H. Hydrogenation of o-chloronitrobenzene over polymer-stabilized palladium–platinum bimetallic colloidal clusters // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 147, 55.
202. Yu, Z.; Liao, S.; Xu, Y.; Yang, B.; Yu, D. Hydrogenation of nitroaromatics by polymer-anchored bimetallic Pd-Ru and Pd-Pt catalysts under mild conditions // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, 120, 247.
203. Yu, Z.; Liao, S.; Xu, Y.; Yang, B.; Yu, D. A remarkable synergic effect of polymer-anchored bimetallic Pd-Ru catalysts in the selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 1155.
204. Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T. Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Coinage Metal Nanoparticles // *Langmuir*, 2001, 17, 1800.
205. Hirai, H.; Komatsuzaki, S.; Toshima, N. Selective hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene using colloidal palladium supported on chelate resin // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, 57, 488.
206. Hirai, H.; Chawanya, H.; Toshima, H. Colloidal palladium protected with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) for selective hydrogenation of cyclopentadiene // *React. Polym.*, 1985, 3, 127.
207. Hirai, H.; Chawanya, H.; Toshima, N. Selective Hydrogenation of Cyclooctadienes Using Colloidal Palladium in Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 58, 682.
208. Hirai, H.; Yakura, N.; Seta, Y.; Hodoshima, S. Characterization of palladium nanoparticles protected with polymer as hydrogenation catalyst // *React. Funct. Polym.*, 1998, 37, 121.

209. Toshima, N.; Yonezawa, T.; Kushihashi, K. Polymer-protected palladium–platinum bimetallic clusters: preparation, catalytic properties and structural considerations // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89, 2537.
210. Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K. Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected gold-palladium bimetallic clusters prepared by the simultaneous reduction of hydrogen tetrachloroaurate and palladium dichloride // *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 9927.
211. Harada, M.; Asakura, K.; Toshima, N. Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected gold/palladium bimetallic clusters prepared by the successive reduction of hydrogen tetrachloroaurate(III) and palladium dichloride // *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 5103.
212. Toshima, N.; Wang, Y. Preparation and catalysis of novel colloidal dispersions of Cu/noble metal bimetallic clusters // *Langmuir*, 1994, 10, 4574.
213. Schmid, G.; Lehnert, A.; Malm, J. O.; Bovin, J. O. Ligand-Stabilized Bimetallic Colloids Identified by HRTEM and EDX // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 874.
214. Schmid, G.; West, H.; Malm, J. O.; Bovin, J. O.; Grenthe, C. Catalytic properties of layered Au-Pd colloids // *Chem. Eur. J.*, 1996, 2, 1099.
215. Lange, C.; De Caro, D.; Gamez, A.; Stork, S.; Bradley, J. S.; Maier, W. F. Polymer-induced selectivity enhancement in the hydrogenation of 2-hexyne catalyzed by poly(vinylpyrrolidone)-stabilized platinum colloids in an amorphous mixed metal oxide support // *Langmuir*, 1999, 15, 5333.
216. Bonnemann, H.; Braun, G. A. Enantioselective hydrierung an platinkolloiden // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1992.
217. Drogat-Landre, P.; Lemaire, M.; Richard, D.; Gallezot, P. A stereoselective reduction of dibenzo-18-crown-6 ether to dicyclohexyl-18-crown-6 ether // *J. Mol. Catal.*, 1993, 78, 257.
218. Drogat-Landre, P.; Richard, D.; Draye, M.; Gallezot, P.; Lemaire, M. Colloidal rhodium: a new catalytic system for the reduction of dibenzo-18-crown-6 ether // *J. Catal.*, 1994, 147, 214.

219. Nasar, K.; Fache, F.; Lemaire, M.; Beziat, J. C.; Besson, M.; Gallezot, P. Stereoselective reduction of disubstituted aromatics on colloidal rhodium // *J. Mol. Catal.*, 1994, 87, 107.
220. Bonnemann, H.; Braun, G. A. Enantioselectivity control with metal colloids as catalyst // *Chem. Eur. J.*, 1997, 3, 1200.
221. Zuo, X.; Liu, H.; Liu, M. Asymmetric hydrogenation of α -ketoesters over finely dispersed polymer-stabilized Pt-clusters // *Tetr. Lett.*, 1998, 39, 1941.
222. Kohler, J. U.; Bradley, J. S. Enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate with colloidal platinum catalysts: the effect of acidity on rate // *Catal. Lett.*, 1997, 45, 203.
223. Kohler, J. U.; Bradley, J. S. A kinetic probe of the effect of a stabilizing polymer on a colloidal catalyst: accelerated enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate catalyzed by poly(vinylpyrrolidone)-stabilized platinum colloids // *Langmuir*, 1998, 14, 2730.
224. Collier, P. J.; Iggo, J. A.; Whyman, R. Preparation and characterisation of solvent-stabilised nanoparticulate platinum and palladium and their catalytic behaviour towards the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 146, 149.
225. Weissermel, K.; Arpe, H. J. In *Industrial Organic Chemistry*, 2nd ed. / VCH: New York, 1993.
226. Stanislaus, A.; Cooper, B. H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review // *Catal. Rev.*, 1994, 36, 75.
227. Fache, F.; Lehuède, S.; Lemaire, M. A catalytic stereo- and chemo-selective method for the reduction of substituted aromatics // *Tetr. Lett.*, 1995, 36, 885.
228. Harman, W. D. The Activation of Aromatic Molecules with Pentaammineosmium(II) // *Chem. Rev.*, 1997, 97, 1953.
229. Rothwell, I. P. A new generation of homogeneous arene hydrogenation catalysts // *Chem. Commun.*, 1997, 1331.
230. Hu, S. C.; Chen, Y. W. Partial hydrogenation of benzene: a review. // *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 1998, 29, 387.

231. Widegren, J. A.; Finke, R. G. A review of soluble transition-metal nanoclusters as arene hydrogenation catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 191, 187.
232. Augustine, R. L. In *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemistry* / Marcel Dekker: New York, 1996; Chapter 17.
233. Siegel, S. In *Comprehensive Organic Synthesis Vol 5* / Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: New York, 1991.
234. Eisen, M. S.; Marks, T. J. Supported organoactinide complexes as heterogeneous catalysts. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10358.
235. Keane, M. A. The Hydrogenation o-, m-, and p-Xylene over Ni/SiO₂ // *J. Catal.*, 1997, 166, 347.
236. Gao, H.; Angelici, R. J. combination catalysts consisting of a homogeneous catalyst tethered to a silica-supported palladium heterogeneous catalyst: arene hydrogenation // *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 6937.
237. Startsev, A. N.; Zakharov, I. I.; Rodin, V. N.; Aleshina, G. I.; Aksenov, D. G. Sulfide Catalysts for the Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons: III. Mechanism of Benzene Hydrogenation // *Kinet. Catal.*, 1998, 39, 507.
238. Ahn, H.; Marks, T. J. Supported Organometallics. Highly electrophilic cationic metallocene hydrogenation and polymerization catalysts formed via protonolytic chemisorption on sulfated zirconia // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 13533.
239. Yang, H.; Gao, H.; Angelici, R. J. Hydrogenation of arenes under mild conditions using rhodium pyridylphosphine and bipyridyl complexes tethered to a silica-supported palladium heterogeneous catalyst // *Organometallics*, 2000, 19, 622.
240. Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. In *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry* / University Science Books: Mill Valley, CA, 1987; Chapter 10.
241. Plasseraud, L.; Suss-Fink, G. Catalytic hydrogenation of benzene derivatives under biphasic conditions // *J. Organomet. Chem.*, 1997, 539, 163.

242. Garcia Fidalgo, E.; Plasseraud, L.; Suss-Fink, G. Catalysis in aqueous solution: Hydrogenation of benzene derivatives catalysed by $(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, 132, 5.
243. Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Parker, D. G.; Welton, T. Ionic liquids: a convenient solvent for environmentally friendly allylation reactions with tetraallylstannane // *Chem. Commun.*, 1999, 25.
244. Suss-Fink, G.; Faure, M.; Ward, T. R. Supramolecular cluster catalysis: benzene hydrogenation catalyzed by a cationic triruthenium cluster under biphasic conditions // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2002, 41, 99.
245. Blum, J.; Amer, I.; Zoran, A.; Sasson, Y. Catalytic hydrogenation of olefins, acetylenes and arenes by rhodium trichloride and aliquat-336 under phase transfer conditions // *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 4139.
246. Blum, J.; Amer, I.; Vollhardt, K. P. C.; Schwarz, H.; Hoehne, G. Hydrogenation of arenes by Rh-catalyst. // *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 2804.
247. Lin, Y.; Finke, R. G. A more general approach to distinguishing homogeneous from heterogeneous catalysis // *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 4891.
248. Weddle, K. S.; Aiken, J. D.; Finke, R. G. Rh(0) Nanoclusters in Benzene Hydrogenation Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 5653.
249. James, B. R.; Wang, Y.; Alexander, C. S.; Hu, T. Q. Catalytic hydrogenation of aromatic rings in lignin // *Chem. Ind.*, 1998, 75, 233.
250. Whitesides, G. M.; Hackett, M.; Brainard, R. L.; Lavalleye, J. P. Suppression of unwanted heterogeneous platinum(0)-catalyzed reactions by poisoning with mercury(0) in systems involving competing homogeneous reactions of soluble organoplatinum compounds // *Organometallics*, 1985, 4, 1819.
251. Foise, J.; Kershaw, R.; Dwight, K.; Wold, A. Use of colloidal ruthenium particles in the electrochemical reduction of benzene by solvated electrons // *Mater. Res. Bull.*, 1985, 20, 147.
252. Albach, R. W.; Jautelat, M. In *Two-Phase Hydrogenation Method and Colloidal Catalysts for the Preparation of Cyclohexanes from Benzenes* /, 1999, Ger. Offen. Bayer A. G., Germany DE.

253. A. Sieverts, Palladium and hydrogen I // *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie Stochiometrie Und Verwandtschaftslehre*, 1914, 88, 103.
254. A. Sieverts, Palladium and hydrogen. II. // *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie Stochiometrie Und Verwandtschaftslehre*, 1914, 88, 451.
255. A. Sieverts and W. Krumbhaar Absorption of H from the gas by Cu, Ni, Fe, Pd, Ag-Cu, Al-Cu // *Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft*, 1910, 43, 893.
256. G. Alefeld and J. Volkl, eds., *Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics, Vol. 28 / Springer-Verlag, Berlin, 1978.*
257. H. Pfeiffer and H. Peisl Lattice Expansion of Niobium and Tantalum Due to Dissolved Hydrogen and Deuterium // *Phys. Lett. A* 60 (1977) 363.
258. A. L. Hines and R. N. Maddox, *Mass Transfer: Fundamentals and Applications / Prentice Hall, New Jersey, 1985.*
259. H. Mehrer, *Diffusion in Solids / Springer, New York, 2007.*
260. Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System / Springer, New York, 2005.*
261. J. E. Lennard-Jones Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces // *Trans. Faraday Soc.*, 1932, 28, 333.
262. W. M. Mueller, J. P. Blackledge, and G. Libowitz, G., *Metal Hydrides / Academic Press, Inc., New York, 1968.*
263. D. O. Hayward and B. M. Trapnell, *Chemisorption / Butterworth and Co. Ltd., London, 1964.*
264. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике / Москва: Мир, 1985, Т. 2.
265. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия / Москва: Мир, 1968.
266. Sander R. *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry / Germany – Mainz: s.n., 1999.*
267. Buxton G. W., Greenstock C. L., Helman W. P. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1988, 17, 513.

268. Amouyl E., Koffi P. Photochemical production of hydrogen from water // *J. Photochem.*, 1985, 29, 227.
269. Ершов Б. Г. Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах: получение и свойства // *Успехи химии*, 1997, 66, 2, 103.
270. Ершов Б. Г. Современные проблемы физической химии наноматериалов / Москва: Граница, 2008.
271. Ершов Б. Г., Абхалимов Е. В. Коллоидная медь и особенности её реакции с ионами серебра в водном растворе // *Коллоидный журнал*, 2009, 71, 4, 486.
272. Ершов Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева*, 2001, XLV, 3, 20.
273. Ершов Б. Г. Коллоидная медь в водном растворе: радиационно-химическое восстановление, механизм образования и свойства // *Известия РАН. Серия химическая*, 1994, 1, 25.
274. Sosebee T., Giersig M., Holzwarth A., Mulvaney P. The Nucleation of Colloidal Copper in the Presence of Poly(ethyleneimine) // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1995, 99, 40.
275. Susana Carregal-Romero, Jorge Perez-Juste, Pablo Hervas, Luis M. Liz-Marzan, Paul Mulvaney Colloidal Gold-Catalyzed Reduction of Ferrocyanate (III) by Borohydride Ions: A Model System for Redox Catalysis // *Langmuir*, 2010, 26 (2), 1271.
276. B. G. Ershov, E. V. Abkhalimov, R. D. Solovov, V. I. Roldughin Gold nanoparticles in aqueous solutions: influence of size and pH on hydrogen dissociative adsorption and Au(III) ion reduction // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 13459.