

УДК 546.56: 539:25

А.А.Машенцева^{1,2}, Д.Б.Боргеков^{1,2}, Д.Т.Ниязова^{1,2}, А.А.Мигунова^{1,3}

¹Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы;

²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана;

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

(E-mail: mashentseva.a@gmail.com)

Исследование структурных особенностей нанокompозитных материалов на основе ПЭТФ трековых мембран и нанотрубок золота

В статье рассмотрена возможность синтеза и практического применения композитных материалов на основе ПЭТФ трековых мембран и нанотрубок золота, синтезированных методом химического темплатного синтеза. Современными физико-химическими методами исследована кристаллическая структура синтезированных композитов. На примере модельной реакции восстановления *n*-нитрофенола (4-NP) до *n*-аминофенола (4-AP) в присутствии боргидрида натрия была изучена каталитическая активность композитов состава Au/ПЭТФ в интервале температур 25–40 °С. Эффективность катализаторов Au/ПЭТФ авторы оценивали по изменению константы скорости реакции и степени конверсии 4-NP в 4-AP. Найдено, что при проведении реакции свыше 35 °С наблюдается заметное снижение активности композитов, что может быть обусловлено структурными изменениями в самих образцах, а именно увеличением среднего размера кристаллитов с 7,31±1,07 до 10,35±3,7 нм. Эффективность синтезированных композитных катализатора остается практически неизменной при проведении 4 циклов испытаний и уменьшается на 20 % и 46,4 % после проведения 5 и 6-го циклов испытаний.

Ключевые слова: трековые мембраны, нанокompозиты, темплейтный синтез, нанокатализ, нанотрубки золота.

Введение

С момента первого получения и последующего запуска промышленного производства ядерных трековых мембран (ТМ) во второй половине XX века в мембранной науке началась новая эра [1]. Не случайно среди множества существующих видов полимерных мембран особое внимание уделяется именно трековым мембранам. Особый импульс наукоемкому расширению этого интереснейшего направления придало стремительное развитие нанотехнологий и *smart*-материаловедения.

Практическое применение ТМ уже давно не ограничивается простой фильтрацией. Эти уникальные объекты нанотехнологий широко применяются в современном материаловедении в области катализа [2], мембранной наносенсорике [3], электрохимии [4] и наноэлектронике [5]. Значительное число работ посвящено разработке новых и усовершенствованию уже имеющихся техник и методик осаждения различных материалов в каналы ТМ [6, 7].

В Республике Казахстан промышленное производство ТМ на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) успешно реализуется на базе ускорителя тяжелых ионов ДЦ-60 в г. Астане. В научных лабораториях Междисциплинарного научно-исследовательского комплекса на базе ускорителя ДЦ-60 успешно проводятся научные изыскания по применению ТМ в качестве шаблонов для синтеза упорядоченных массивов металлических наноструктур (НС) и изучению их структуры и свойств. Достигнуты определенные успехи в синтезе НС серебра [8, 9], золота [10], меди [11], металлов подгруппы железа [12, 13].

Весьма интересными оказались первичные результаты по химическому синтезу нанотрубок золота [14]. Путем модификации раствора активации ранее были синтезированы нанотрубки смешанного состава Au/Ag/ПЭТФ, обладающие более выраженной каталитической активностью, исследованной на примере модельной реакции восстановления *n*-нитрофенола (4-NP).

В данной работе представлены результаты систематического исследования морфологических изменений в структуре композитных материалов на основе НТ золота и ПЭТФ ТМ, возникающих при проведении тестирования каталитической активности указанных композитов при различных температурных режимах.

Экспериментальная часть

Подготовка полимерного темплата. Трековые мембраны были изготовлены на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Пленки облучали на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 ускоренными ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом 1,00E+09 ион/см². Травление мембран осуществляли в 2,2 М растворе гидроксида натрия при температуре 85±0,1 °С в течение 70 с с последующей обработкой в растворах нейтрализации (3,0 М раствор уксусной кислоты и деионизированной воды). Данные условия химической обработки радиационно-модифицированного полимерного материала позволяют получать изотропные треки правильной цилиндрической формы, диаметром 80±7 нм. Размерность треков определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и методом газопроницаемости по уравнению Хагена-Пуазейля. Для исследования структуры образцов синтезированные НТ освобождали от полимерного темплата путем его растворения в растворе 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанола и хлороформа CHCl₃ (1:9 об. частей).

Синтез композитов состава Au/ПЭТФ. Химическое осаждение золота в каналы предварительно сенсibilизированных и активированных мембран проводили согласно методике, предложенной в работе [15]. В качестве раствора золочения использовали сульфитный комплекс золота (I) — Na₃[Au(SO₃)₂].

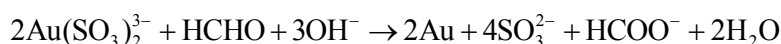
Синтез дисульфитоаурата (I) натрия выполняли согласно процедуре, описанной в [16]: 0,1 г тетрахлоуроаурата (III) водорода растворяли в 0,5 мл *aqua regia* и, интенсивно перемешивая, нагревали при 84 °С до полного испарения азотной кислоты. После добавления 0,03 г хлорида натрия раствор выпаривали досуха при 94 °С, после чего сухой остаток тетрахлоуроаурата (III) натрия разбавляли 1,8 мл деионизированной воды и, нагревая при перемешивании до 80 °С, добавляли 0,1 г гидроксида бария, при этом цвет раствора меняется от желтого до темно-янтарного.

После добавления концентрированного водного раствора щелочи (0,06 г NaOH в 120 мкл воды; значение pH=6–8 регулировали добавлением HCl/NaOH) раствор упаривали досуха, после добавления 1,8 мл холодной воды отфильтровывали на фильтровальной бумаге и промывали холодной водой. После чего полученный осадок растворяли в 1,8 мл холодной воды, при перемешивании нагревая до 50 °С, повторяли описанную выше процедуру трижды.

Конечный осадок растворяли в 2,3 мл воды и при перемешивании нагревали до 60–65 °С с последующим добавлением 0,36 г сульфита натрия (реакцию проводили в атмосфере азота во избежание окисления раствора кислородом воздуха). Реакцию продолжали 45 мин при 60–65 °С, наблюдая изменения цвета осадка в фиолетово-синий, после чего реакцию останавливали, осадок промывали горячей водой на фильтре. Полученный фильтрат Na₃[Au(SO₃)₂] хранили в атмосфере азота в темном сосуде при температуре 4 °С и использовали далее без дополнительных процедур очистки. После получения раствор хранили в атмосфере азота при температуре не выше 4 °С.

Сенсibilизацию (повышение чувствительности) поверхности ТМ проводили путем обработки образца пленки в солянокислом растворе хлорида олова (IV). На стадии активации использовали раствор активации состава 10 % AgNO₃, 25 % NH₃, 3 % NaOH [14]. Время активации составляло 5 мин, после чего образцы последовательно промывали в этиловом спирте и деионизированной воде.

Осаждение выполняли путем смешения 1 мл раствора золочения Na₃[Au(SO₃)₂] с 10 мл 0,127 М Na₂SO₃, 0,625 М формальдегида и 0,025 М NaHCO₃ при pH = 11–12. В течение требуемого времени осаждения (1 ч) поддерживали температуру 4–6 °С. Схема химической реакции восстановления золота приведена ниже:



После осаждения образцы композитов тщательно промывали в 90 %-м растворе этилового спирта и в деионизированной воде, высушивали и хранили на воздухе.

Исследование структуры и состава полученных образцов

Растровая электронная микроскопия. Исследование структуры и размерности нанотрубок (НТ) серебра и золота проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JFC 7500F с ускоряющим напряжением 5,0 кВ. Качественный и количественный анализ синтезированных НС (после удаления полимерного шаблона) исследовали на интегрированной системе микроанализа iXRF EDS-2000 (Oxford Instruments, Великобритания).

Рентгеновская дифрактометрия. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения ($\text{Cu K}_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора дифрагированного пучка. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Снятие дифрактограммы производилось в угловом диапазоне $2(\theta)$ 20–90° с шагом $2(\theta) = 0,07^\circ$, время накопления 9 с/шаг. Средний размер кристаллитов образцов реплик НТЗ в направлении нормали к отражающей плоскости (hkl) был оценен по уширению рефлексов рентгеновской дифракции с использованием формулы Шерера (1), а также с применением программного пакета WinFit.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где d — средний размер кристаллитов; β — ширина дифракционного пика на половине высоты; λ — длина волны излучения; θ — дифракционный угол; $k = 0,9$.

Исследование каталитической активности. Реакцию восстановления $3,78 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ раствора 4-NP до 4-аминофенола (4-AP) в водной среде в присутствии $3,78 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ боргидрида натрия проводили при постоянном перемешивании при заданной температуре [2]. Все рабочие растворы приготавливали в деионизированной воде. Образец композита размером $5 \times 5 \text{ см}$ помещали в 50 мл реакционный сосуд, отбирали аликвоту через каждые 5 мин и измеряли оптическую плотность в интервале длин волн 200–600 нм на UV-Vis спектрофотометре Specord 250 BU (Jena Analytic, Германия). Все образцы композитов испытывались по 5 раз, после каждого цикла катализатор промывали тщательно в деионизированной воде, высушивали и использовали в дальнейших экспериментах без каких-либо дополнительных процедур очистки или активации.

Результаты и обсуждения

В современной химии и химической технологии одной из основных областей применения наноструктур, несомненно, является катализ. Свидетельством тому является опережающий рост публикаций по катализу: 5,4 % роста по сравнению с 2,9 % для всех научных публикаций по отношению к периоду 1996–2005 гг. [17].

Поисковый запрос в электронной базе данных Scopus (www.scopus.com) показал, что только за последние пятнадцать лет было опубликовано почти 88000 научных работ, в которых авторы получали и изучали строение и свойства различных наноструктур (НС) золота, при этом в более чем в 11800 публикациях упоминается об использовании темплейтного метода синтеза и почти 30 % статей посвящено применению НС золота в катализе.

Полимерные ТМ являются гибким шаблонным материалом для синтеза упорядоченных массивов металлических НС (в случае удаления матрицы) и нанокомпозитов (в случае использования НС без отделения от полимерной матрицы). На рисунке 1 представлены РЭМ микрофотографии поверхностей и бокового скола композитов состава Au/ПЭТФ ТМ, синтезированных согласно описанной выше методике (продолжительность осаждения 60 мин), а также массив НТ золота после растворения темплата.

Необходимо отметить, что в процессе химического осаждения не происходит забивания пор, так как осаждение проходит в пристеночном пространстве и в конечном результате внутренняя поверхность НТ золота остается активной для дальнейших испытаний. Согласно данным экструзионной порометрии толщина НТ золота при осаждении в течение 1 ч составила $15,2 \pm 5 \text{ нм}$.

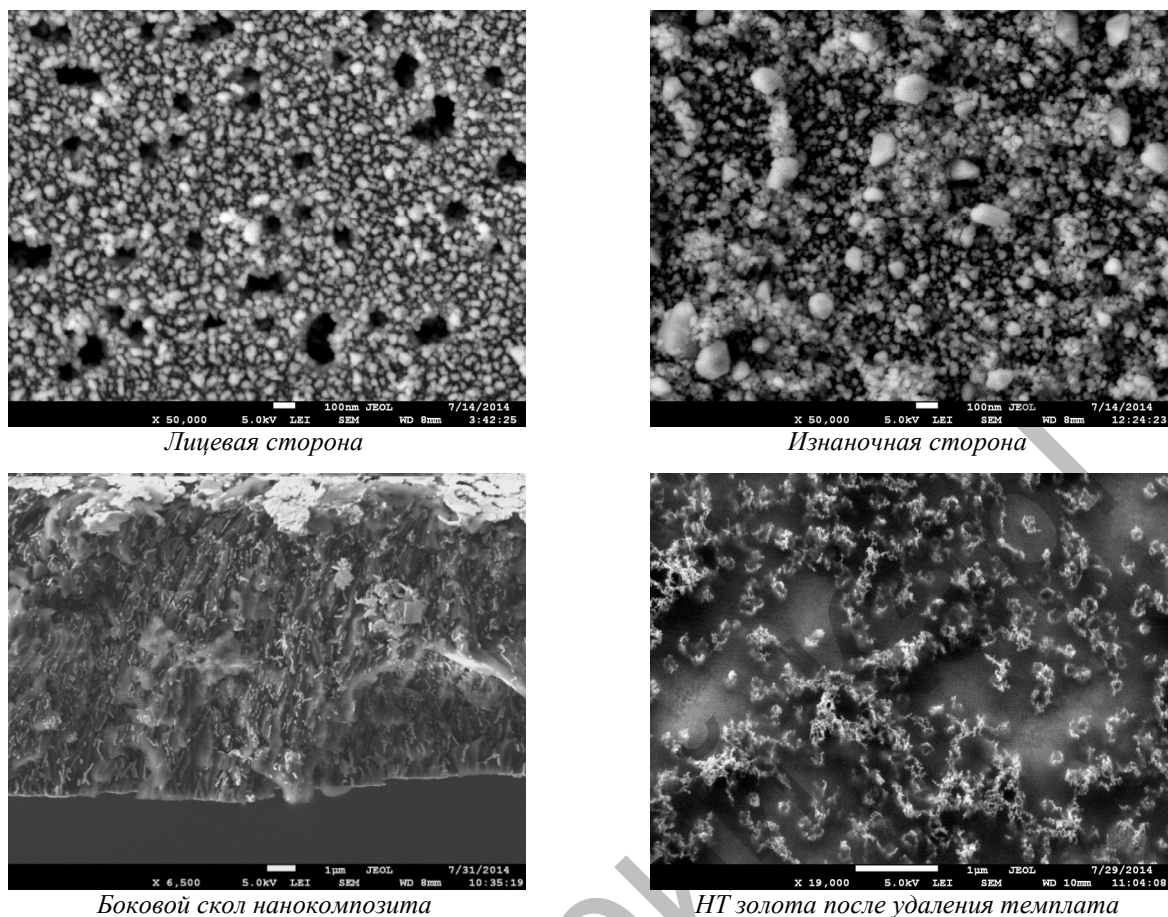


Рисунок 1. РЭМ снимки композита состава Au/ПЭТФ ТМ

ЭДС спектр НТ после удаления полимерной матрицы (рис. 2а) указывает, что синтезированные в каналах ПЭТФ ТМ наноструктуры полностью состоят из золота. Достоверность количественного анализа достигалась путем снятия пяти спектров в различных областях одного образца. На внешних стенках нанотрубок были обнаружены следовые количества (0,92 %) серебра (продукты стадии активации).

Кристаллическая структура НТ золота подтверждается данными рентгеновской дифракции (рис. 2б).

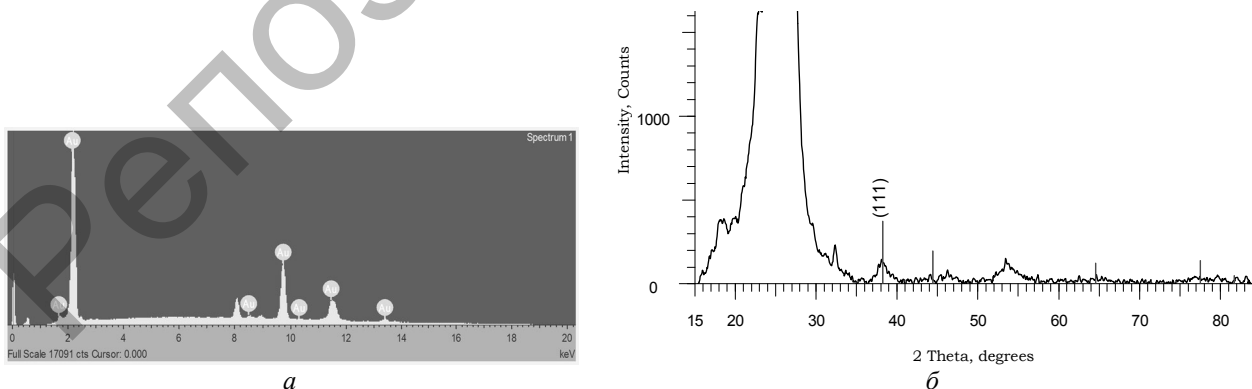


Рисунок 2. ЭДС спектр НТ золота после удаления темплата (а) и дифрактограмма композита (б)

На представленной дифрактограмме отчетливо видны пики (111), (200), (220) и (311), характерные для кубически центрированной (*fcc*) кристаллической решетки образца золота (образец PDF N 4–784). При этом доминирующий пик при $2(\theta) = 38,134^\circ$ указывает на ориентацию Au(111). Аморфное гало в регионе 15–35° и при 53° является характеристическим для полимерного темплата (ПЭТФ).

Значения параметров ГЦК ячейки для композита Au/ПЭТФ, а также данные о размерах кристаллитов (областей когерентного рассеяния, ОКР) и их ориентации в исследуемом образце представлены в таблице 1.

Таблица 1

Рентгенометрические характеристики структурного состояния композита Au/ПЭТФ

2(θ), град	<i>hkl</i>	FWHM, град	Размер кристаллитов, нм	Средний размер, нм	Параметр ячейки <i>a</i> , Å
38,140	111	1,071	8,20	7,31±1,07	4,0801
44,423	200	1,545	5,80		
64,251	220	1,335	7,34		
77,735	311	1,349	7,90		

Выбор модельной реакции восстановления *n*-нитрофенола (4-NP) до *n*-аминофенола (4-AP) в присутствии боргидрида натрия (рис. 3а) в первую очередь обусловлен простотой спектрофотометрического анализа кинетики реакции: исходный реагент имеет максимум поглощения при 400 нм, в то время как продукт реакции — при 299 нм.

В присутствии наночастиц металлов реакция имеет псевдо-первый порядок при условии избытка восстановителя (NaBH₄) [18], что позволяет исследовать кинетику реакции по изменению количества исходного реагента. Уменьшение интенсивного поглощения прямо пропорционально уменьшению количества 4-NP, поэтому в расчетах принимали $(C_t/C_0) = (A_t/A_0)$. При этом следует отметить, что в отсутствие катализатора Au/ПЭТФ образование 4-AP не наблюдалось даже при увеличении продолжительности реакции до 120 ч. На рисунке 3б представлены графические зависимости изменения концентрации 4-NP от времени проведения реакции при различных температурных режимах.

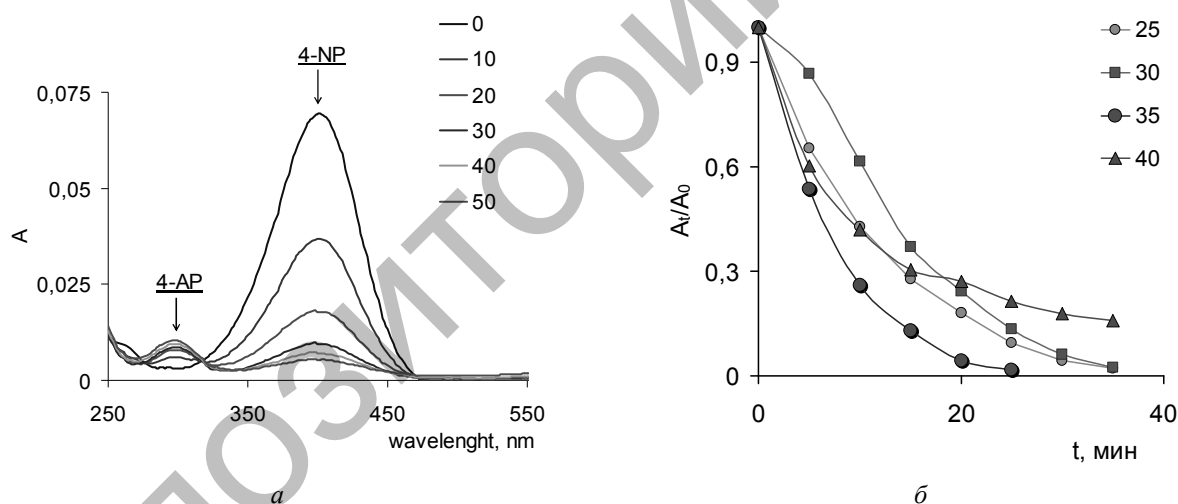


Рисунок 3. Типичный график зависимости оптической плотности модельной системы от продолжительности реакции для Au/ПЭТФ (а) и изменение концентрации 4-NP в зависимости от температуры реакции (б)

Эффективность катализаторов ПЭТФ/Au оценивали по изменению константы скорости реакции и по степени конверсии 4-NP в 4-AP. Нами были построены графические зависимости $\ln(A_t/A_0) = f(t)$, линейный характер которых позволяет рассчитывать константу скорости реакции как угол наклона прямой. В таблице 2 представлены значения константы скорости реакции восстановления 4-NP на поверхности и в объеме исследуемых образцов композитов.

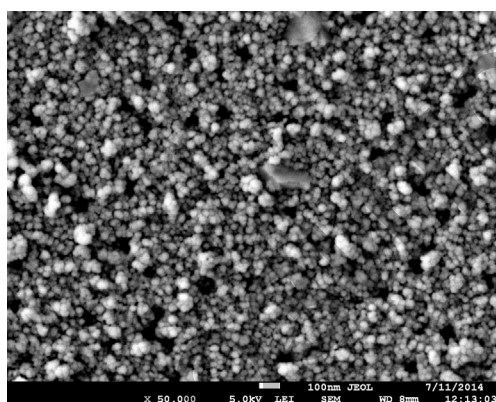
При этом интересен тот факт, что при температуре свыше 35 °C наблюдается понижение каталитической активности композита, что выражается в снижении константы скорости реакции и в степени конверсии исходного реагента 4-NP. Предполагаем, что такие неожиданные изменения активности композитов могут быть вызваны структурными изменениями в самих образцах Au/ПЭТФ. Нами были проведены повторные рентгенометрические и микроскопические исследования поверхности катализаторов после первого цикла тестирования для всех рассматриваемых температурных режимов. Дан-

ные рентгеноструктурного анализа указывают, что при повышении температуры тестирования наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов с $7,31\pm 1,07$ до $10,35\pm 3,7$ нм. Увеличение размеров активных центров на поверхности композита по сравнению с исходным образцом (рис. 1а) также подтверждается снимками РЭМ (рис. 4).

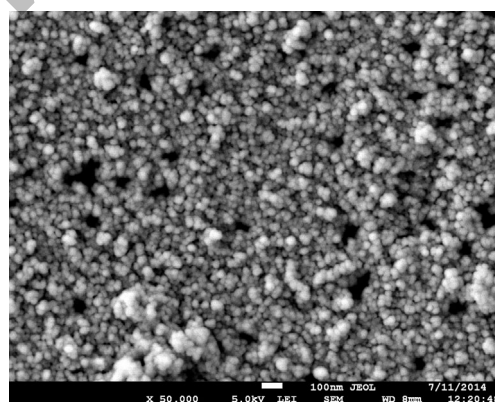
Таблица 2

Структурные и кинетические параметры каталитически активных Au/ПЭТФ после тестирования при различных температурах

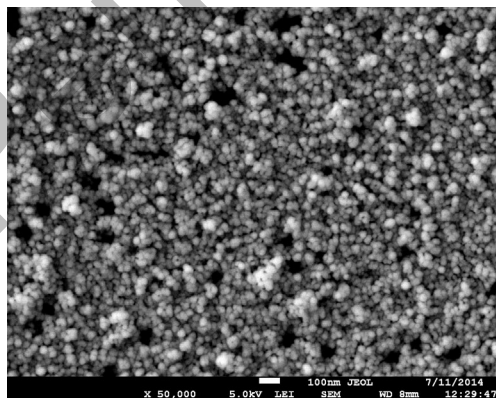
$t, ^\circ\text{C}$	$2(\theta)$, град	hkl	FWHM, град	Размер кристаллитов, нм	Средний размер, нм	Параметр ячейки a , Å	$k \times 10^{-2}$, мин ⁻¹	Степень конверсии 4-NP, %
25	38,221	111	1,045	8,40	$6,99\pm 1,6$	4,0786	10,00	77,88
	44,546	200	1,914	4,68				
	64,540	220	1,278	7,68				
	77,491	311	1,481	7,18				
30	38,080	111	1,193	7,36	$7,46\pm 1,8$	4,0754	8,97	76,7
	44,320	200	1,816	4,93				
	64,892	220	1,097	8,96				
	77,540	311	1,237	8,60				
35	38,179	111	0,883	9,94	$9,44\pm 3,4$	4,0829	15,32	84,2
	44,340	200	1,587	5,65				
	64,540	220	1,177	8,34				
	77,416	311	0,769	13,83				
40	38,240	111	1,001	8,77	$10,35\pm 3,7$	4,0798	6,00	72,57
	44,320	200	1,503	5,96				
	64,670	220	0,687	14,29				
	77,437	311	0,859	12,38				



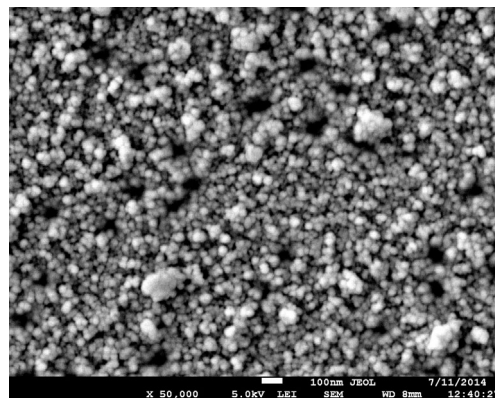
25 °C



30 °C



35 °C



40 °C

Рисунок 4. РЭМ микрофотографии поверхности композитов Au/ПЭТФ после первого цикла тестирования при различных температурных режимах

Одной из важнейших проблем разработки наноразмерных катализаторов является их регенерация, так как достаточно проблематично отделить наночастицы от реакционной среды по окончании реакции. В этом плане весьма удобным является закрепление металлических наночастиц на твердой подложке или использование композитных форм катализаторов. Нами была исследована стабильность композитных катализаторов на основе нанотрубок золота и ПЭТФ ТМ при их испытании в течение 6 последовательных циклов (без проведения процедуры регенерации) при температуре 35 °С.

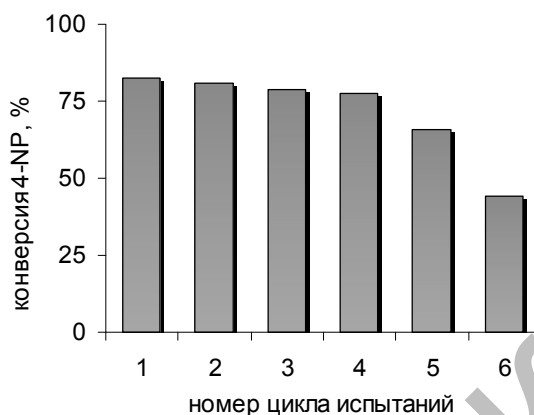


Рисунок 5. Эффективность композитов Au/ПЭТФ при проведении серии последовательных испытаний при T=35 °С

Как видно из представленных данных, эффективность катализатора остается практически неизменной при проведении 4 циклов испытаний и уменьшается на 20 % и 46,4 % после проведения 5 и 6-го циклов испытаний.

Заключение

Полученные в данной работе результаты однозначно указывают на огромный потенциал применения композитов состава Au/ПЭТФ в качестве гетерогенного катализатора реакции восстановления *n*-нитрофенола при достаточно низких температурах. Исследуемый композитный катализатор показал устойчивую регенерацию в течение 4-х последовательных циклов испытаний и может быть в дальнейшем использован как в лабораторной, так и промышленной практике.

Список литературы

- 1 Hoek E.M.V., Tarabara V.V. Encyclopedia of Membrane Science and Technology. — John Wiley and Sons Ltd, 2014. — 2390 p.
- 2 Yang Yu. et al. Gold nanotube membranes have catalytic properties // Microporous and mesoporous materials. — 2012. — Vol. 153. — P. 131–136.
- 3 Siwy Z., Trofin L., Kohli P., Baker L.A., Trautmann C., Martin C.R. Protein biosensors based on biofunctionalized conical gold nanotubes // J. Am. Chem. Soc. — 2005. — Vol. 127. — P. 5000–5001.
- 4 Minghui Y., Fengli Q., Yongjun L. et al. Direct electrochemistry of hemoglobin in gold nanowire array // Biosensors and Bioelectronics. — 2007. — Vol. 23(3). — P. 414–420.
- 5 Akapiev G.N., Dmitriev S.N., Erler B., Shirikova V.V. Ion track membranes providing heat pipe surfaces with capillary structures // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B. — 2003. — Vol. 208. — P. 133–136.
- 6 Schöenberger C., van der Zande B.M.I., Fokkink L.G.J. Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Vol. 101 (28). — P. 5497–5505.
- 7 Chakarvarti S.K., Vetter J. Template synthesis a membrane based technology for generation of nano-/micro materials: a review // Radiation Measurements. — 1998. — Vol. 29. — P. 149–159.
- 8 Mashentseva A.A., Zdorovets M.V., Aubakirov B.N., Borgekov D.B. PET track-etch membranes in electroless template-assisted synthesis of silver nanostructures // Russian physic journal. — 2012. — Vol. 55(12/2). — P. 220–223.
- 9 Машенцева А.А., Аубакиров Б.Н., Здоровец М.В. Некоторые аспекты осаждения серебра в каналы трековых мембран на основе ПЭТФ // Вестн. Евраз. ун-та. — 2012. — № 2. — С. 84–92.
- 10 Бorgeков Д.Б., Машенцева А.А. и др. Структура нанотрубок золота, синтезированных в каналах трековых мембран // Вестн. Национ. инж. акад. РК. — 2014. — № 51. — С. 87–92.

- 11 Машенцева А.А., Здоровец М.В., Аубакиров Б.Н., Русакова А.В., Горин Е.Г. Применение трековых технологий для bottom-up синтеза 3D-наноструктур // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2012. — № 2 (65). — С. 23–30.
- 12 Козловский А., Шлимас Д., Сайфуллин М., Кадыржанов К.К. Исследование особенностей темплатного синтеза полиметаллических наноструктур Co/Ni // Вестн. Евраз. ун-та. — 2014. — № 2 (99). — С. 225–230.
- 13 Yerimbetova D., Kozlovskiy A., Kadyrzhayev K. et al. Synthesis and properties of Ni/Co nanostructures ordered arrays // X-th International conference on Ion implantation and other applications of ions and electrons. — Kazimierz Dolny, Poland, 2014. — P. 113.
- 14 Mashentseva A., Borgekov D. et al. Synthesis, structure, and catalytic activity of Au/Poly(ethylene terephthalate) composites // Acta Phys. Pol. A. — 2014. — Vol. 125. — P. 1263.
- 15 Wirtz M., Martin C.R. Template-fabricated gold nanowires and nanotubes // Adv. Mater. — 2003. — Vol. 15. — P. 455–458.
- 16 Ahn W., Taylor B. et al. Electroless Gold Island Thin Films: Photoluminescence and Thermal Transformation to Nanoparticle Ensembles // Langmuir. — 2008. — Vol. 24 (8). — P. 4174–4184.
- 17 Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. — Wiley-VCH, 2007. — 477 p.
- 18 Gu S., Wunder S. et al. Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. — 2014. — Vol. 118 (32). — P. 18618–18625.

А.А.Машенцева, Д.Б.Боргеков, Д.Т.Ниязова, А.А.Мигунова

Алтын нанотүтікшелері мен ПЭТФ тректік мембраналарының негізіндегі нанокөмізгіт материалдардың құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу

Мақалада химиялық темплаттық синтез әдісімен алынған алтын нанотүтікшелері мен ПЭТФ тректік мембраналарының негізіндегі көмізгіт материалдардың практикадағы қолданылуы және синтез мүмкіншіліктері қарастырылған. Синтезделген көмізгіттердің кристалдық құрылымы заманауи физика-химиялық әдістермен зерттелген. Натрий боргидридін қатысуымен *p*-нитрофенолдың *p*-аминофенолға дейін тотықсыздануы модельдік реакциясының мысалында 25–40 °С температуралары аралығында Au/ПЭТФ құрамды көмізгіттердің каталитикалық белсенділігі зерттелді. Au/ПЭТФ катализаторларының тиімділігі реакцияның тұрақты жылдамдығының өзгеруі және *p*-нитрофенолдың *p*-аминофенолға өзгеру дәрежесі бойынша анықталды. Реакцияны 35 °С-ден жоғары температурада жүргізгенде көмізгіттердің белсенділігінің айтарлықтай төмендейтіні анықталды, бұл үлгілердің құрылымдық өзгерістерімен шартталуы мүмкін, атап айтқанда, кристаллиттердің орташа өлшемдерінің 7,31±1,07 нм-ден 10,35±3,7 нм-ге дейін өсуі. Сынақтың алғашқы 4 циклі барысында синтезделген көмізгітті катализаторлардың тиімділігі өзгермейді, ал сынақтың 5 және 6-шы циклін өткізгеннен кейін олардың тиімділігі 20 және 46,4 % төмендейді.

A.A.Mashentseva, D.B.Borgekov, D.T.Niyazova, A.A.Migunova

Study of the structural features of nanocomposite materials based on PET track-etched membranes and gold nanotubes

This paper describes the possibility of the synthesis and practical application of composite materials based on PET track-etched membranes and gold nanotubes synthesized by electroless template technique. The crystal structure of the synthesized composites was elucidated by advanced physical-chemical methods. Catalytic activity of studied composites Au/PET was evaluated with model testing system such as reduction of *p*-nitrophenol (4-NP) to *p*-aminophenol (4-AP) in the presence of sodium borohydride in the temperature range 25–40 °C. Au/PET catalysts efficiency was evaluated *via* reaction constant rate as well as conversion degree of 4-NP to 4-AP. It was found that above 35 °C there activity of the composites is decreased due to structural changes of the samples i.e. by increasing of the average crystallite size from 7,31±1,07 up to 10,35±3,7 nm. The effectiveness of the synthesized composite catalyst remained largely unchanged during the four consecutive test cycles and was reduced by 20 and 46.4 % after the 5-th and 6-th of test cycles respectively.

References

- 1 Hoek E.M.V., Tarabara V.V. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, John Wiley and Sons Ltd, 2014, 2390 p.
- 2 Yang Yu. et al. *Microporous and mesoporous materials*, 2012, 153, p. 131–136.
- 3 Siwy Z., Trofin L., Kohli P., Baker L.A., Trautmann C., Martin C.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 5000–5001.
- 4 Minghui Y., Fengli Q., Yongjun L. et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 23(3), p. 414–420.
- 5 Akapiev G.N., Dmitriev S.N., Erler B., Shirikova V.V. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, 2003, 208, p. 133–136.

- 6 Schöenberger C., van der Zande B.M.I., Fokkink L.G.J. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101 (28), p. 5497–5505.
- 7 Chakarvarti S.K., Vetter J. *Radiation Measurements*, 1998, 29, p. 149–159.
- 8 Mashentseva A.A., Zdorovets M.V., Aubakirov B.N., Borgekov D.B. *Russian physic journal*, 2012, 55(12/2), p. 220–223.
- 9 Mashentseva A.A., Aubakirov B.N., Zdorovets M.V. et al. *Bull. of Eurasian University*, 2012, 2, p. 84–92.
- 10 Borgekov D.B., Mashentseva A.A. et al. *Herald of National Engineering academy of RK*, 2014, 51, p. 87–92.
- 11 Mashentseva A.A., Zdorovets M.V., Aubakirov B.N., Russakova A.V., Gorin E.G. *Bull. of the Karagandy University, Ser. Chemistry*, 2012, 2(65), p. 23–31.
- 12 Kozlovskiy A., Shlimas D., Saifullin M., Kadyrzhanov K.K. *Bull. of Eurasian University*, 2014, 2(99), p. 225–230.
- 13 Yerimbetova D., Kozlovskiy A., Kadyrzhanov K. et al. *X-th International conference on Ion implantation and other applications of ions and electrons*, Kazimierz Dolny, Poland, 2014, p. 113.
- 14 Mashentseva A., Borgekov D. et al. *Acta Phys. Pol. A.*, 2014, 125, p. 1263.
- 15 Wirtz M., Martin C.R. *Adv. Mater.*, 2003, 15, p. 455–458.
- 16 Ahn W., Taylor B. et al. *Langmuir*, 2008, 24(8), p. 4174–4184.
- 17 Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, 2007, 477 p.
- 18 Gu S., Wunder S. et al. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(32), p. 18618–18625.

Репозиторий КАРГУ