

DOI: doi.org/10.21009/03.SNF2017.02.MPS.10

STRUKTUR, MORFOLOGI, DAN AKTIVITAS BIMETALIK RU-SN/AL₂O₃ YANG DISINTESIS DENGAN METODA KONVENSIONAL DAN MIKROWAVE

Ari Sulistyio Rini^{1,a)}, Shahidan Radiman^{2,b)}, Mohd. Ambar Yarmo^{3,c)}

¹Jurusan Fisika FMIPA Universitas Riau, Jl. H.R. Soebrantas, Pekanbaru, Riau

²Pusat Pengajian Fizik Gunaan, FST, UKM, Malaysia

³Pusat Pengajian Kimia dan Teknologi Makanan, FST, UKM, Malaysia

Email: ^{a)}ari.sulistyio.rini@gmail.com, ^{b)}shahidan@ukm.my,
^{c)}ambar@ukm.my

Abstrak

Metode sintesis memegang peranan penting dalam menghasilkan dan memperbaiki sifat-sifat bahan. Sintesis menggunakan mikrowave telah mengalami perkembangan cukup pesat karena memiliki mekanisme pemanasan yang cepat dan seragam sehingga merupakan metode yang aman dan ramah lingkungan. Untuk mengkaji pengaruh metoda sintesis tersebut, katalis berbasis bimetal Ru-Sn telah disediakan dengan metoda impregnasi konvensional dan mikrowave. Power mikrowave yang digunakan dalam sintesis ini adalah 700 W. Proses reduksi ion metal Ruⁿ⁺ dan Snⁿ⁺ dipantau melalui spektrometer UV-Vis. Sampel kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM dan TEM. Berdasarkan hasil TEM, morfologi sangat dipengaruhi oleh prosedur penyediaan dan penambahan agen penstabil (PVP). Sample dengan PVP (polivinil pirolidon), memiliki distribusi partikel logam yang tersebar merata di atas alumina. Sampel yang disediakan dengan kaedah impregnasi konvensional menghasilkan nanomaterial yang beraglomerasi. Kedua sampel kemudian diuji aktivitas katalitiknya dalam mereduksi bahan pencemar lingkungan, 4-nitrofenol. Hasil kajian menunjukkan peningkatan laju reaksi yang signifikan apabila sampel yang dihasilkan melalui metode mikrowave digunakan sebagai katalis. Dari hasil penelitian ini didapatkan bahwa terjadi peningkatan laju reaksi sebanyak 3,5 kali dibandingkan dengan sampel yang disediakan dengan metode impregnasi biasa.

Kata-kata Kunci: mikrowave, bimetal, nanomaterial, Ruthenium-Tin, katalis

Abstract

Preparation method plays an important role to produce and improve the properties of materials. Microwave-assisted preparation method has developed rapidly as a benign preparation procedure due to its fast and uniform heating mechanisms. To study the effect of preparation method, bimetallic Ru-Sn based catalyst has been synthesized by using conventional and microwave impregnation methods. In this study, microwave power used was 700 W. Metallic reduction process of ion Ruⁿ⁺ and Snⁿ⁺ were monitored using UV-Vis spectrometer. Samples were then characterized using XRD, SEM and TEM. According to TEM results, morphology of catalyst strongly depends on the preparation route and stabilizing agent. Sample with PVP (polyvinyl pyrrolidone) has better metallic nanoparticles distribution. The sample prepared by conventional method shows agglomeration of nanoparticles on the support. Catalytic activities of both samples were examined in reduction reaction of pollutant, i.e. 4-nitrophenol. The catalytic examination has shown that reaction rate of 4-nitrophenol reduction by using microwave-assisted sample has improved 3.5 times faster than conventional impregnation sample.

Keywords: microwave, bimetallic, nanomaterial, Ruthenium-Tin, catalyst

PENDAHULUAN

Usaha untuk menghasilkan nanopartikel dwilogam (bimetal) telah menjadi fokus penyelidikan beberapa tahun terakhir akibat sifat-sifat unik yang dimiliki bahan ini apabila dibandingkan dengan logam tunggal. Nanopartikel logam dan dwilogam berpotensi untuk diaplikasikan dalam bidang elektronik, sel fotovoltaik [1] dan sebagai katalis dalam berbagai jenis reaksi. Dalam aplikasi sebagai katalis, nanopartikel logam dan dwilogam sering ditumpangkan ke atas oksida logam dan karbon [2]. Selain menguntungkan dari segi ekonomi, oksida logam dan karbon dapat bertindak sebagai agen penstabil.

Kaedah penyediaan katalis secara konvensional sering kali memakan waktu yang lama. Selain itu, nanopartikel yang diperoleh masih berukuran sub mikron [3]. Metode penyediaan menggunakan bantuan mikrowave pada salah satu tahapan boleh menghasilkan nanopartikel dalam waktu yang sangat singkat sebab mikrowave dapat memfasilitasi pembentukan nukleus yang seragam. Oleh karenanya, mikrowave dikatakan memenuhi beberapa prinsip kimia hijau dari segi penghematan energi, ekonomis dan lebih aman bagi lingkungan disebabkan oleh penggunaan pelarut yang aman bahkan tanpa pelarut.

Logam Ru merupakan logam transisi yang bernilai ekonomis yang sangat tinggi. Strategi yang diambil untuk menurunkan biaya adalah dengan menambahkan logam kedua yang bernilai ekonomis seperti Sn. Dalam kajian ini, penulis melaporkan dan membandingkan struktur, morfologi dan aktivitas katalisis dwilogam Ru-Sn/Al₂O₃ yang diperoleh melalui kaedah konvensional dan mikrowave.

METODE PENELITIAN

Bahan

Prekursor logam (Stannum chloride hydrate (SnCl₂.xH₂O), Ruthenium trichloride dehydrate (RuCl₃.2H₂O)) dan bahan kimia seperti (4-Nitrophenol (4-NP), sodium borohydrate (NaBH₄)) yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari Sigma AldrichTM. Ethylene glycol dan PVP (40K) dipasok oleh Fluka. Pelarut seperti etanol, acetone dan metanol dibeli dari Sterm Chemical.

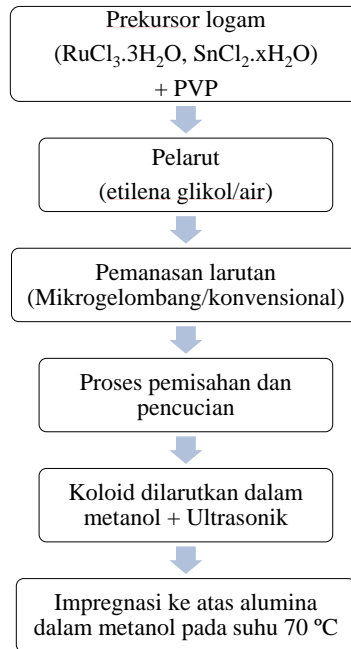
Oven mikrowave domestik yang digunakan dalam melakukan sintesis bahan adalah SHARP model ShowerWaveTM.

Sintesis nano katalis dwilogam Ru-Sn

Sebelum mensintesis dwilogam Ru-Sn, waktu reduksi yang diperlukan untuk mengubah ion Ru³⁺ dan Sn²⁺ ditentukan terlebih dahulu menggunakan spektroskopi UV-Vis. Spektrum absorbansi diambil sebelum dan sesudah radiasi mikrowave untuk mendapatkan waktu reduksi Ru-Sn. Langkah-langkah penentuan waktu reduksi dapat merujuk kepada sumber [4].

Secara umum, penyediaan katalis baik menggunakan mikrowave maupun konvensional mengikuti prosedur seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Garam RuCl₃.2H₂O dan SnCl₂.xH₂O dicampurkan di bawah pengadukan magnetik di dalam 80 ml pelarut (etilen glikol atau air). Setelah itu, larutan dipindahkan ke dalam oven mikrowave dan diradiasi di bawah power 700 W selama 7 menit. Setelah larutan didinginkan di udara, larutan kemudian dicampurkan dengan aseton yang berlebihan (1:4 v/v). Koloid Ru-Sn kemudian dipisahkan melalui proses sentrifugasi. Koloid tersebut kemudian dibasuh dengan eter dan dilarutkan kembali ke dalam 10 ml metanol dan disonikasi selama 15 min (Raspolli Galletti et al. 2008). Alumina kemudian ditambahkan ke dalam larutan metanol dan diaduk pada 70 °C sehingga kering dan dibiarkan di dalam oven vakum pada 70 °C selama 12 jam. Katalis ini ditandakan sebagai RS-1 dan RS-2 untuk sampel dengan PVP dan tanpa PVP.

Sampel Ru-Sn yang juga disediakan dengan kaedah impregnasi konvensional, dinamai dengan RS-3. Garam logam $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ratio Ru/Sn = 1:1 mol/mol) dicampurkan di bawah pengadukan dalam 80 ml DI water sehingga benar-benar terlarut. Setelah itu, larutan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 4 jam dan dikeringkan pada suhu 120 °C selama 12 jam.



GAMBAR 1. Prosedur penyediaan sampel RS-1 (impregnasi koloid RuSn ke atas serbuk Alumina)

Semua sampel kemudian direduksi dalam aliran H_2 pada 350 °C selama 4 h sebelum digunakan dalam pengujian katalisis. Dalam kajian ini, sampel yang disediakan adalah dengan komposisi 2% ($\text{Ru}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$)/ Al_2O_3 w/w.

Karakterisasi

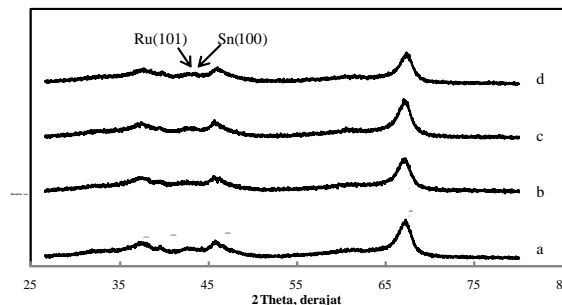
Struktur dan morfologi sampel dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM dan TEM. Struktur hablur sampel serbuk dianalisis menggunakan difraktometer sinar-X BRUKER™ jenis D8 Advance menggunakan sinaran Cu $\text{K}\alpha$ pada 40 kV dan 20 mA. Karakterisasi SEM menggunakan alat mikroskop elektron imbasan VP model Supra 55VP jenama Zeiss. Untuk karakterisasi TEM, sampel serbuk dilarutkan ke dalam etanol dengan sonikasi selama 10 minit, kemudian ditetaskan ke grid tembaga. Gambar TEM direkam menggunakan Phillips CM-12 yang mempunyai voltan 200 kV.

Aktivitas katalisis komposit terhadap reduksi 4-nitrofenol (4-NP) oleh NaBH_4 berlebih dipantau menggunakan spektrometer UV-Vis Perkin Elmer UV-3600 pada suhu kamar seperti yang dilaporkan oleh (Tang et al. 2012). Ringkasnya, 4 mg produk kering ditambah kepada 2.8 ml 4-NP ($5.0 \times 10^{-5}\text{M}$). Larutan akueus NaBH_4 (0.20 ml, 0.1 mol/L) yang baru disediakan kemudian ditambahkan. Campuran dipindahkan dengan segera ke dalam kuvet kuarsa dengan panjang lintasan optik 1 cm, kemudian spektrum penyerapan UV-Vis direkam untuk memantau perubahan dalam campuran reaksi katalisis setiap jangka waktu 60 detik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur dan morfologi

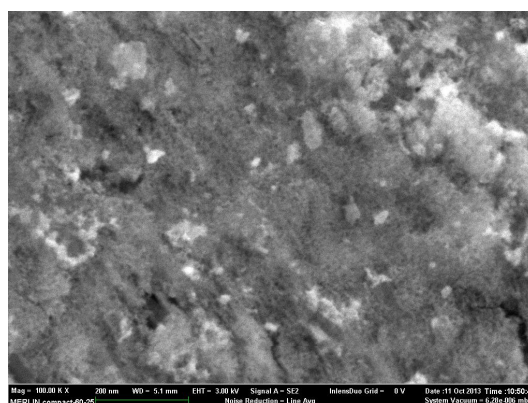
Penentuan struktur dilakukan dengan difraksi sinar-X (XRD) pada sampel yang disediakan dengan bantuan mikrowave dan konvensional.



GAMBAR 2. Difraktogram XRD sampel (a) Al₂O₃, (b) RS-1, (c) RS-2, (d) RS-3. Semua sampel dikalsin pada suhu 450 °C selama 4 h dan direduksi dalam aliran H₂ pada suhu 350 °C selama 3 jam.

Untuk melihat keberadaan nanopartikel Ru-Sn dalam dwilogam berpenyangga, pola difraksi serbuk sampel dan Al₂O₃ ditampilkan sebagai perbandingan seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Pola XRD tersebut setara dengan pola standar Al₂O₃ fasa kubik JCPDS no. 047-1308. Puncak karakteristik Al₂O₃ ditandai dengan bidang kisi dalam tanda kurung. Sampel RS-1, RS-2 dan RS-3 menunjukkan pola XRD yang terlihat sama dengan standar Al₂O₃ (JCPDS No. 047-1308) dengan puncak yang bergeser ke 2Theta yang lebih tinggi. Puncak yang beralih ke 2Theta yang lebih tinggi menunjukkan bahwa parameter kisi Al₂O₃ juga telah beralih kepada nilai yang lebih tinggi. Puncak lebar yang terletak di sekitar 2Theta = 44° agak sukar untuk diterjemahkan sebab kedua-dua puncak saling berhimpitan. Puncak ini didapati sesuai dengan rujukan yang digunakan untuk logam rutenium dan timah yaitu JCPDS No. 01-088-1734, dan JCPDS No. 004-0673. Hal ini sering terjadi pada sampel yang memiliki kadar logam di bawah 3% [5]. Hal ini dapat juga menunjukkan bahwa dwilogam nanopartikel Ru-Sn yang tersebar ke atas Al₂O₃, berukuran sangat kecil dan memiliki kandungan yang sangat rendah di dalam sampel dan dapat juga disebabkan oleh pertalian (afinitas) tinggi antara dwilogam Ru-Sn dengan alumina [6].

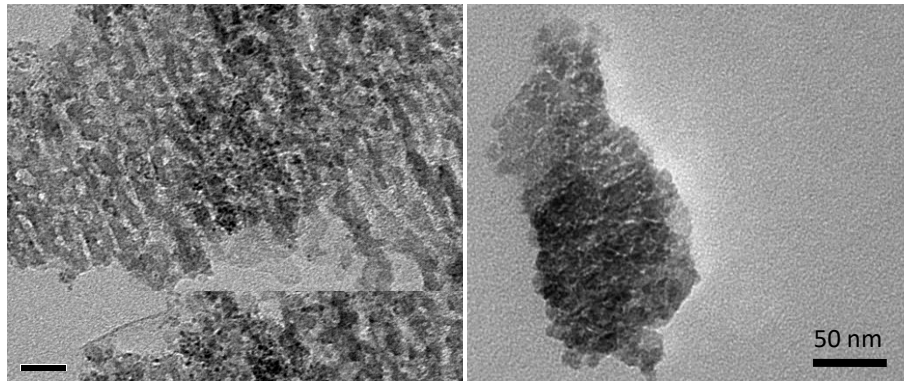
Ukuran kristalit sampel ditentukan menggunakan formula Scherrer. Rata-rata ukuran kristalit sampel nanopartikel Ru-Sn diperkirakan sebesar 1.6 nm. Hal ini juga menunjukkan ukuran zarah yang teramat kecil, dwilogam bersifat amorfus atau memiliki tingkat kehabluran yang rendah.



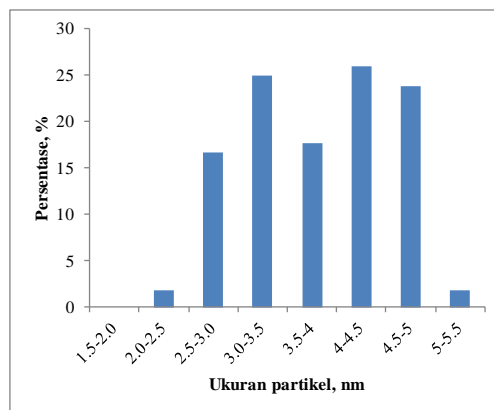
GAMBAR 3. Mikrograf SEM sampel Ru_{1/2}Sn_{1/2}/Al₂O₃ setelah disediakan.

Tabel 1 Analisis EDX katalis 2% (Ru_{1/2}Sn_{1/2})/Al₂O₃(RS-1)

Sampel	% at. Ru	% at. Sn	% at. O	% at. Al	Total
Ru _{0.5} Sn _{0.5} /Al ₂ O ₃ (RS-1)	0.16	0.09	69.94	29.81	100



GAMBAR 4. Mikrograf TEM sampel Ru_{1/2}Sn_{1/2}/Al₂O₃ disediakan menggunakan (a) mikrowave dan (b) metode impregnasi konvensional.

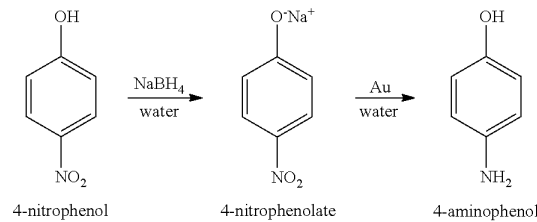


GAMBAR 5. Histogram ukuran nanopartikel sampel RS-1 (MW)

Kajian morfologi dilakukan melalui analisa data SEM dan TEM. Analisa menggunakan VPSEM tidak sepenuhnya menunjukkan kehadiran nanopartikel dengan jelas, seperti tampak pada Gambar 3. Kewujudan logam Ru dan Sn dilakukan melalui analisis EDX ke atas sampel RS-1 (MW). Berdasarkan analisa EDX sampel RS-1, persentase logam Ru dan logam Sn sedikit berkurang dibandingkan yang diharapkan. Hal ini mungkin disebabkan oleh proses pencucian dan ekstraksi koloid sebelum melakukan proses impregnasi.

Tingkat distribusi ukuran nanopartikel Ru-Sn dapat dianalisa melalui gambar TEM seperti ditunjukkan pada Gbr 4 . Berdasarkan hasil TEM, sebaran nanopartikel pada sampel yang disediakan dengan kaedah mikrowave dan impregnasi konvensional menunjukkan perbedaan. Sampel RS-1 yang disediakan dengan mikrowave menunjukkan taburan nanopartikel dwilogam Ru-Sn yang tersebar merata di atas serbuk penyokong sedangkan nanopartikel RuSn pada RS-3 menunjukkan adanya aglomerasi di atas serbuk Alumina. Ukuran nanopartikel untuk sampel 2% (Ru_{0.5}Sn_{0.5})/Al₂O₃ (MW) berkisar antara 1.5-5.5 nm seperti histogram pada Gbr. 5.

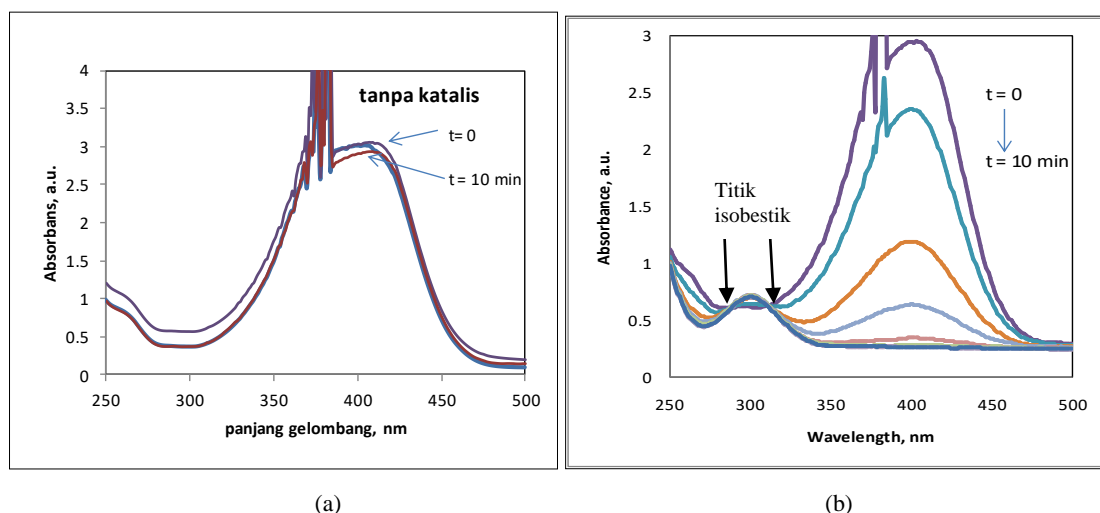
Ujian aktivitas katalisis nanopartikel dilakukan dalam reaksi reduksi 4-nitrofenol (4-NP) menjadi 4-aminofenol (4-AP) dengan penambahan NaBH_4 . Hal ini dilakukan melalui pemantauan absorbansi larutan menggunakan UV-Vis spektroskopi. 4-nitrofenol (4-NP) merupakan zat polutan yang berbahaya bagi lingkungan sedangkan 4-aminofenol adalah zat yang aman. 4-NP hanya dapat tereduksi menjadi 4-nitrofenolat setelah penambahan agen pereduksi NaBH_4 . Penambahan katalis akan membantu reduksi lanjutan 4-nitrofenolat menjadi 4-aminofenol. Reaksi reduksi tersebut ditunjukkan pada Gbr. 6. Pada uji katalisis, konsentrasi NaBH_4 yang diberikan jauh lebih tinggi dari konsentrasi 4-nitrofenol, agar kadar reaksi reduksi dapat dianggap tidak bergantung kepada konsentrasi NaBH_4 .



GAMBAR 6. Reaksi reduksi 4-nitrofenol oleh NaBH_4 menjadi 4-nitrofenolat, kemudian tereduksi menjadi 4-aminofenol setelah penambahan katalis.

Reaksi reduksi dengan menggunakan katalis dimonitor melalui spektroskopi UV-Vis. Secara visual dapat diterangkan bahwa penambahan NaBH_4 ke dalam larutan akueus 4-NP menyebabkan warna larutan berubah dari kuning menjadi kuning tua akibat pembentukan ion 4-nitrofenolat. Berdasarkan spektrum absorbansi spektroskopi UV-Vis, 4-nitrofenolat yang dicirikan oleh puncak penyerapan di panjang gelombang 400 nm.

Gambar 7(a) menunjukkan bacaan spektrum uv-vis tanpa penambahan katalis. Intensitas spektrum 4-nitrofenolat di panjang gelombang 400 nm tidak mengalami perubahan. Hal ini bermakna, proses reduksi tidak terjadi tanpa penambahan katalis. Dapat dikatakan bahwa tidak ada 4-aminofenol yang terhasil dari reaksi tanpa katalis.

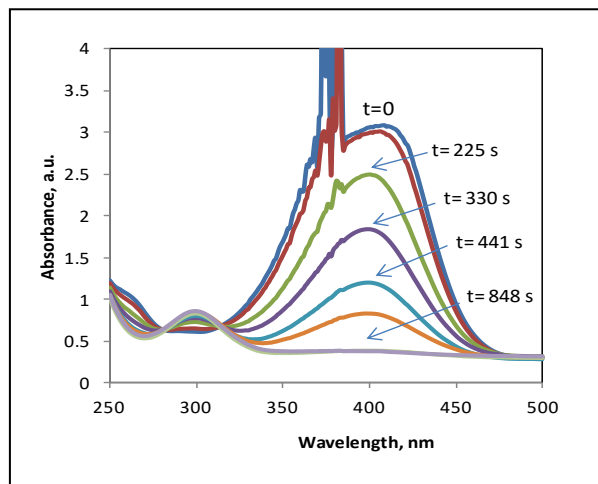


GAMBAR 7. (a) Proses reduksi 4-nitrofenol tanpa katalis dan (b) setelah penambahan katalis 2% $(\text{Ru}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (MW).

Penambahan katalis 2% $\text{Ru-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (RS-1) dalam reaksi reduksi 4-nitrofenol (4-NP) menyebabkan warna ion 4-nitrofenolat mulai memudar terhadap waktu, seperti tampak pada penurunan puncak kurva absorbansi yang ditunjukkan pada Grb. 7(b). Puncak karakteristik 4-NP

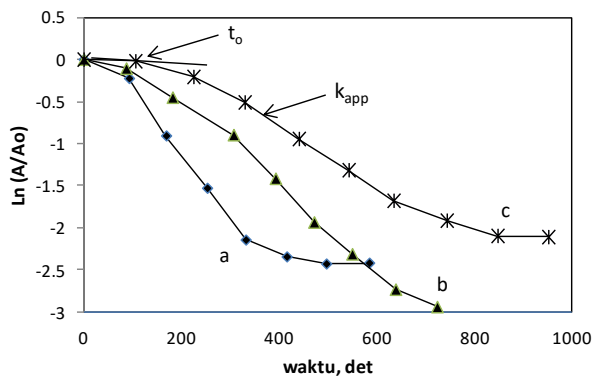
pada 400 nm menurun terhadap waktu, dan muncul puncak yang baru pada panjang gelombang 297 nm yang merupakan 4-aminofenol (4-AP). Reaksi kemudian diamati setiap satu menit dalam waktu 10 min. Titik isobestik juga teramati dalam spektra absorbansi selama reduksi 4-nitrofenol berlangsung. Dalam grafik absorbansi reaksi reduksi 4-nitrofenol (Gambar 7a), terdapat dua titik isobestik di panjang gelombang 280 nm dan 314 nm. Titik isobestik yang stabil dari intensitas penyerapan uv-vis menunjukkan bahwa reaksi berjalan tanpa membentuk produk perantara atau tiada reaksi sampingan yang berlaku (Sanjeev et al. 2012). Namun, adanya gelembung sewaktu bacaan berlangsung boleh mengganggu kemunculan titik isobestik [8]. Gelembung yang berasal dari NaBH_4 ini boleh menghalangi bacaan optik yang mengakibatkan pergeseran dalam spectra UV-Vis dan menyebabkan hilangnya titik isobestik.

Proses reduksi 4-nitrofenol dengan menggunakan katalis dari sampel 2% ($\text{Ru}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$)/ Al_2O_3 (RS-3) ditunjukkan pada Gbr. 8. Bersamaan dengan hasil serapan uv-vis sampel RS-1, penurunan puncak serapan di panjang gelombang 400 nm dan kenaikan puncak serapan di panjang gelombang 300 nm juga berlaku apabila reaksi menggunakan katalis RS-3. Penambahan sampel yang disediakan dengan metode impregnasi konvensional menghasilkan proses reduksi 4-nitrofenol yang lebih lambat. Hal ini ditandai dengan penurunan puncak di panjang gelombang 400 nm yang berakhir setelah 848 detik.



GAMBAR 8. Proses Reduksi 4-nitrofenol setelah penambahan katalis 2% ($\text{Ru}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$)/ Al_2O_3 (RS-3).

Laju reaksi ditentukan melalui plot puncak $\ln(A/A_0)$ terhadap waktu (t). Plot puncak UV-vis ion 4-nitrofenolat pada 400 nm terhadap waktu ditunjukkan dalam Gbr. 10. Gbr. 10 diperoleh dengan menormalkan nilai Absorbansi di panjang gelombang 400 nm (A_t/A_0). Pada kurva tersebut terlihat bahwa pada selang waktu tertentu di awal reaksi, penyerapan tidak berlangsung. Keadaan ini disebut waktu induksi (t_0) [8], [9]. Dalam keadaan ini reaksi tidak berlangsung, namun kemudian reaksi tersebut berlanjut mengikut hukum tertib pertama.



GAMBAR 10. Plot $\ln(A/A_0)$ vs waktu (t) sampel (a) RS (MW-PVP), (b) RS (MW-IS), (c) RS (IM)

Laju reaksi ditentukan melalui kemiringan grafik $\ln(A_t/A_0)$ vs waktu (t) berdasarkan persamaan reaksi orde pertama berikut

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_{app} \cdot C_t \tag{1}$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \ln \frac{A_t}{A_0} = -k_{app} \cdot t \tag{2}$$

Dari grafik $\ln(A_t/A_0)$ vs waktu (t), dapat ditentukan laju reaksi dari kemiringan yang paling tajam dengan mengabaikan waktu induksi t_0 [8]. Berdasarkan kemiringan garis tersebut, kecepatan reaksi orde pertama (k_{app}) untuk katalis RS-1 adalah $8.07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dari grafik juga diperoleh reaksi yang dipercepat oleh RS-1 telah berakhir dalam waktu 400 s. Waktu induksi dan laju reaksi oleh katalis RS-1, RS-2 dan RS-3 ditampilkan pada Tabel 3.

TABEL 3. Waktu induksi dan Laju reaksi oleh katalis RS-1, RS-2 dan RS-3

Sample	Metode	Waktu induksi, t_0 (s)	Laju reaksi (s^{-1})
RS-1 2%(Ru _{0.5} Sn _{0.5})/Al ₂ O ₃	MW-PVP	93	8.07×10^{-3}
RS-2 2%(Ru _{0.5} Sn _{0.5})/Al ₂ O ₃	MW	200	4.84×10^{-3}
RS-3 2%(Ru _{0.5} Sn _{0.5})/Al ₂ O ₃	Konv	225	3.02×10^{-3}

^{*}Seluruh sampel direduksi dalam aliran gas H₂ pada suhu 350 °C selama 2 jam.

Faktor-faktor yang menyebabkan keunggulan sampel yang disediakan melalui proses mikrowave mungkin disebabkan oleh ukuran nanopartikel yang terhasil jauh lebih kecil dibandingkan dengan kaedah konvensional. Hal ini tentu saja memberikan keuntungan pada katalis untuk mempercepat reaksi reduksi 4-nitrofenol dengan penambahan NaBH₄.

SIMPULAN

Katalis Ru-Sn dengan komposisi 2%(Ru_{0.5}Sn_{0.5})/Al₂O₃ telah disediakan menggunakan metode mikrogelombang (dengan dan tanpa PVP) dan menggunakan kaedah konvensional. Kajian struktur dan morfologi menunjukkan bahawa sampel yang diperoleh dari metode mikrowave memiliki ukuran nanopartikel dalam skala 2 nm, sedangkan sampel yang disediakan dengan kaedah konvensional memiliki aglomerasi pada serbuk penyokongnya. Kajian terhadap aktivitas katalisis pada reaksi reduksi 4-nitrofenol menunjukkan bahawa sampel yang disediakan melalui metoda mikrowave memiliki laju reaksi yang paling tinggi ($8.07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), waktu reduksi yang paling rendah (93 detik) dan durasi reaksi yang paling singkat (400 detik).

UCAPAN TERIMAKASIH

Penghargaan setinggi-tingginya ditujukan kepada Direktorat Pendidikan Tinggi Indonesia dan Universitas Kebangsaan Malaysia atas biaya terlaksananya penelitian ini.

REFERENSI

- [1] N. C. Bigall, W. J. Parak, and D. Dorfs, "Fluorescent, magnetic and plasmonic—Hybrid multifunctional colloidal nano objects," *Nano Today*, vol. 7, no. 4, pp. 282–296, Aug. 2012.
- [2] E. Maris, W. Ketchie, M. Murayama, and R. Davis, "Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts," *J. Catal.*, vol. 251, no. 2, pp. 281–294, Oct. 2007.
- [3] C. Huang, X. Yang, H. Yang, P. Huang, H. Song, and S. Liao, "High-performance PdRu bimetallic catalyst supported on mesoporous silica nanoparticles for phenol hydrogenation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, pp. 138–143, Oct. 2014.
- [4] M. Zawadzki and J. Okal, "Synthesis and structure characterization of Ru Nanoparticles stabilized by PVP or γ -Al₂O₃," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 11, pp. 3111–3121, Nov. 2008.
- [5] W. Yan, V. Petkov, S. Mahurin, S. Overbury, and S. Dai, "Powder XRD analysis and catalysis characterization of ultra-small gold nanoparticles deposited on titania-modified SBA-15," *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 404–408, Jun. 2005.
- [6] D. a. Echeverri, J. M. Marín, G. M. Restrepo, and L. a. Rios, "Characterization and carbonylic hydrogenation of methyl oleate over Ru-Sn/Al₂O₃: Effects of metal precursor and chlorine removal," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 366, no. 2, pp. 342–347, Sep. 2009.
- [7] R. Sanjeev, V. Jagannadham, and R. V. V. Rath, "Implications of a novel interpretation of the isosbestic point," *Chem. New Zeal.*, vol. 76, no. 4, pp. 133–135, 2012.
- [8] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, and M. Ballauff, "Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 19, pp. 8814–8820, Apr. 2010.
- [9] M. Li and G. Chen, "Revisiting catalytic model reaction p-nitrophenol/NaBH₄ using metallic nanoparticles coated on polymeric spheres.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, pp. 11919–27, Dec. 2013.

