

## **Государственный контракт от 12 мая 2011 г. № 16.518.11.7019**

на выполнение НИР по теме «Исследование фазового состава, локальной структуры и электронного состояния рентгеноаморфных наноматериалов с использованием станции EXAFS спектроскопии «Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения» (станция EXAFS спектроскопии)»

в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

(Приоритетное направление «Индустрия наносистем», мероприятие 1.8 Программы)

Шифр:	«2011-1.8-518-003-008»
Период выполнения	12.05.2011 г. - 16.11.2012 г.
Исполнитель:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск
Цель работы	<p>Получение новых знаний и результатов в области: новых перспективных наноматериалов (наночастиц, ультратонких пленочных материалов), нанотехнологий с использованием активного физического воздействия синхротронного излучения (жесткого высокоинтенсивного монохроматического рентгеновского излучения). Обеспечение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, проводимых организациями Российской Федерации, с предоставлением им возможности использования методов научных исследований, разработанных или освоенных для уникальной установки, стенда (УСУ).</p> <p>Предоставление организациям Российской Федерации возможности проводить исследования на станции EXAFS спектроскопии, а также оказание методической помощи по анализу полученных данных.</p> <p>Развитие материально-технической базы УСУ путем ее дооснащения приобретаемым научным оборудованием для обеспечения и развития исследований в форме коллективного пользования.</p>

### **1. Актуальность, решаемые задачи по проекту**

1.1. При разработке необходимых для промышленности новых композитных материалов, наноматериалов, катализаторов размерами менее 10 нм в настоящее время всегда возникает проблема их структурной и метрологической характеристики. К данным материалам неприменимы существующие структурные методы измерения и метрологических стандартных образцов в стране для этой области размеров наноматериалов не существует. Для таких систем затруднительно определить выход искомого материала и его химическую чистоту. Материалы могут являться многофазными и композитными веществами, в которых основная фаза, определяющая физические или химические свойства получаемого материала, находится в небольшом количестве.

Решаемая задача по проекту – использование метода EXAFS спектроскопии с использованием синхротронного излучения для получения структурных данных по широкому кругу современных наноматериалов, включая аморфные материалы и сложные композиты.

1.2. Целью реализуемого проекта является получение новых знаний и результатов в области новых перспективных наноматериалов (наночастиц с низкой концентрацией исследуемого химического элемента, ультратонких пленочных материалов). Разрабатываемые и имеющиеся методики регистрации спектров EXAFS рентгеновской флюоресценции в режиме счета квантов и для пленок толщиной менее 10 нм позволят получить принципиальную информацию о фазовом составе наноматериалов (Pd-Ga наночастиц, нанесенных на углеродный носитель сибунит), в том числе в условиях реакции (Pt наночастицы, Ni фольга); строении поверхности пленок и двумерных наночастиц (никелевой фольги, двумерных  $Nb_3O_8$  наночастиц) и изменения электронного состояния металлических наночастиц из-за взаимодействия с подложкой или реагентами (родий, рутений).

Результаты будут использованы при разработке новых катализаторов для промышленно важных процессов - селективного гидрирования ацетилена (переработка попутных газов), селективного окисления (многоотнажные процессы производства мономеров, новых материалов для медицины); активных компонентов топливных элементов; оптически активных элементов.

## **2. Характеристика выполненных работ**

### *2.1. Основные результаты работы*

Методами EXAFS и XANES исследовано влияние заряда металлических частиц на их химическую активность путем определения зависимости эффективного заряда на металлических наночастицах родия от их размера при взаимодействии с двуокисью титана. Изучена зависимость активности родий-титановых катализаторов в реакции гидролиза  $NaBH_4$  от температуры термической обработки перед стадией восстановления в реакционной среде. Показано, что с ростом температуры прокаливания увеличивается активность катализаторов. Установлено, что именно присутствие на поверхности носителя декорированных электрондефицитных частиц родия ускоряет процесс разложения отрицательно заряженных  $(BH_4)^-$  и восстановления протонов воды, имеющих электрохимическую природу взаимодействия на поверхности катализатора.

Методами EXAFS и XANES исследовано влияние взаимодействия металлических рутениевых наночастиц с углеродной подложкой в зависимости от электропроводности углерода на их химические свойства. Установлено, что изменение каталитических свойств металлического рутения при введении в систему Ru/Sib щелочного металла определяется переносом заряда с рутения на подложку. При этом, хотя введение щелочного металла стимулирует такой перенос, прямого химического взаимодействия между рутением и вводимым

промотором не происходит. Роль промотора заключается в изменении электронных свойств подложки.

Изучено электронное состояние наночастиц металлического рутения в *in situ* условиях проведения электрокаталитической реакции восстановления молекулярного кислорода. Данная реакция является катодной реакцией в низкотемпературных электрохимических ячейках прямого получения электроэнергии. С использованием метода XANES показано, что степень электроотрицательности адсорбируемых на поверхности металлических наночастиц молекул влияет на объемную электронную плотность в наночастице. При преимущественной адсорбции молекулярного кислорода наночастица заряжается положительно, а при адсорбции ОН группировок - отрицательно.

Методами XAFS спектроскопии и рентгеновской дифракции определены фазовые составы исходных и восстановленных систем, образующихся при термоллизе или восстановлении водородом комплексов палладия с редкоземельными элементами типа  $\text{PdM}(\text{m-OOCMe})_4\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Er}, \text{Eu}, \text{Ce}, \text{La}$ ;  $\text{L} = \text{MeCN}$ ). Показано, что в исходных образцах палладий существует преимущественно в виде  $\text{Pd}(2+)$ , тогда как в частично восстановленных образцах (при низких температурах обработки) возможно образование металлических  $\text{Pd}_x\text{-Me}_y$  нанопластов переменного состава и нанопазы палладия. При температурах восстановления выше  $350^\circ\text{C}$  происходит образование фазы хорошо окристаллизованной металлической палладиевой фазы, тогда как второй металл находится в окисленном состоянии.

Методами EXAFS и XANES показано, что при совместном нанесении палладия и галлия на Сибунит, на поверхности носителя образуется несколько фаз, включающих металлический палладий, оксид галлия и смешанную фазу, в составе которой находится невосстановленный палладий. В зависимости от природы предшественника палладия в системе восстанавливается различное количество палладия (полное восстановление наблюдается при нанесении из аммиачного комплекса,  $\sim 70\%$  восстанавливается в случае нитрата. При использовании хлоридного комплекса около  $75\%$  палладия остается невосстановленным, причём отмечается расстояние, соответствующее связи  $\text{Pd-Cl}$ ). Данные, полученные для оксида галлия, дают основание предположить, что в зависимости от предшественника палладия (т.е. от внесения в систему различных анионов) размер частиц оксида галлия варьирует. Данный эффект наиболее заметен в системах, полученных из  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ .

Методом EXAFS спектроскопии исследовано строение двумерных наночастиц  $\text{Nb}_3\text{O}_8$  в коллоидном состоянии, закрепленных на  $\text{MgO}$ , а также изучено влияние на структуру наночастиц адсорбции анилина. В результате проведенных экспериментов разработана методика получения моноpacketных наночастиц  $\text{Nb}_3\text{O}_8$ , нанесенных на  $\text{MgO}$ , и показана принципиальная возможность изучения изменений структуры поверхности при хемосорбции реагентов.

Проведено исследование структуры локального окружения катионов в тонких пленках бинарных оксидов на основе оксида гафния. Показано, что пленки  $\text{HfO}_2$  имеют нанокристаллическую моноклинную структуру с размером нанокристаллов менее 10 нм, тогда как легирование  $\text{HfO}_2$  алюминием приводит к аморфизации пленок.

Установлено, что в приповерхностных слоях катализатора (никелевой фольги) под воздействием реакционной среды происходит образование как стехиометрического  $\text{NiO}$ , так и нестехиометрических субоксидов никеля, играющих важную роль в процессе возникновения автоколебаний в реакции окисления пропана на никеле.

Проведено изучение локализации и эффективности внедрения металлов в наночастицы  $\text{ZnS}$  при различных методиках синтеза. Показано, что серебро не внедряется в  $\text{ZnS}$ . Железо и марганец образуют растворы замещения. При этом уменьшается анизотропия потенциальной ямы локализации атомов. Для системы  $\text{ZnS-CdS-Cu}$  медь внедряется в  $\text{ZnS}$ , частично переводя его в  $\text{ZnO}$ . Для  $\text{CdS}$  также происходит симметризация электронных потенциалов, по-видимому, за счет внедрения малого количества цинка в структуру.

Методами XANES и EXAFS изучены особенности состояния никель-, золото- и рутенийсодержащих наноструктурированных MOCVD пленок при варьировании исходных соединений - прекурсоров и параметров осаждения. Установлено, что все исследуемые пленки имеют нанокристаллическое структурное состояние, размер нанокристаллов варьируется от 30 нм до 120 нм. Показано, что варьирование параметров осаждения и условия синтеза не приводят к существенным различиям локальной структуры и состояния металлов для исследуемых серий образцов. Пленки, приготовленные на основе соединений- предшественников - металлоорганических комплексов золота и никеля, содержат преимущественно металлические фазы, тогда как рутенийсодержащие пленки состоят из оксидной фазы  $\text{RuO}_2$ . Определены длины химической связи и координационные числа и рассмотрены возможные варианты структурных моделей.

Исследованы особенности формирования нанокompозитных пленок аморфно-нанокристаллического состава и пространственно коррелированных наноструктур, на основе полупроводниковых соединений изоэлектронного ряда германия ( $\text{Ge}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ) методом XAFS спектроскопии. Развита методика формирования наноструктур и нанокompозитных тонких пленок на матрицы и подложки различной природы, показана перспективность использования метода термического напыления поликристаллического объемного материала для варьирования вклада аморфной и кристаллических фаз. Установлено, что наноструктуры, полученные на пористых калиброванных матрицах, имеют смешанный аморфно-кристаллический фазовый состав, (в зависимости от параметров матрицы и условий синтеза), тогда как исследуемые тонкие пленки более аморфны, без дополнительного прокаливания в инертной среде. Получена новая информация о параметрах локальной и кристаллической

структур, межатомных расстояниях и координационных числах, величинах параметров решетки, морфологии, линейных размерах, дефектности, фазовом и элементном составе.

Аттестованы три стандартных образца предприятия (СО):

- СО структуры пленки никеля толщиной 25 нм (НИ-250-ИК), предназначенный для метрологической аттестации и контроля погрешности результатов измерений рентгеновских спектров поглощения в режиме полного внешнего отражения;

- СО металлические монодисперсные наночастицы платины, нанесенные на оксид алюминия (ПТ-2-ИК), предназначенный для метрологической аттестации и контроля погрешности результатов измерений размеров наночастиц с использованием рентгеновских спектров поглощения;

- СО металлические монодисперсные наночастицы палладия, нанесенные на оксид алюминия (ПД-4-ИК), предназначенные для метрологической аттестации и контроля погрешности результатов измерений размеров наночастиц с использованием рентгеновских спектров поглощения.

С использованием этих стандартных образцов были разработаны и прошли государственную аттестацию следующие методики:

- методика регистрации спектров EXAFS рентгеновской флюоресценции в режиме счета квантов;

- методика регистрации спектров EXAFS для пленок толщиной менее 10 нм.

*2.2 По результатам работы опубликовано 14 статей в ведущих отечественных и зарубежных изданиях.*

### **3. Назначение и область применения результатов проекта**

Полученные результаты и разработанные методы ориентированы на широкое применение в научно-исследовательских организациях, проводящих опытно-конструкторские и опытно-технологические работы в областях получения:

а) гетерометаллических наночастиц заданного состава;

б) монодисперсных металлических и халькогенсодержащих наночастиц для задач медицины и гетерогенного катализа;

в) нанокатализаторов для процессов нефтепереработки;

г) нанокатализаторов селективного гидрирования ацетилена;

д) тонких диэлектрических слоев в микроэлектронике.

Применение метода EXAFS для исследования наноматериалов позволяет перейти к прямому контролю за процессом синтеза наноматериалов и идентификации конечных продуктов. Развитие метрологической базы позволит унифицировать производство.

#### **4. Эффекты от внедрения результатов проекта**

Полученные результаты позволят разработать новые катализаторы селективного гидрирования ацетилена, а так же разработать технологические условия получения сплавов палладия с редкоземельными элементами.

Руководитель работ по контракту –  
Заместитель директора  
Института катализа СО РАН, чл.-корр .РАН  
В.И. Бухтияров

2012 г.