

Государственный контракт от 19 июля 2012 г. № 14.518.11.7022

на выполнение НИР по теме «Исследование фазового состава, локальной структуры и электронного состояния гетерометаллических и сложных оксидных 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:	«2012-1.8-16-518-0003-032»
Период выполнения	19.07.2012 г.- 24.07.2013 г.
Исполнитель:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.
Цель работы	<p>Получение значимых научных результатов в области получения новых перспективных наноматериалов (наночастиц, ультратонких пленочных материалов), нанотехнологий.</p> <p>Проведение работ по развитию УСУ путем метрологической аттестации используемых методик и дооснащения приобретаемым научным оборудованием для обеспечения и развития исследований в форме коллективного пользования.</p> <p>Реализация форм коллективного пользования УСУ для проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ.</p> <p>Предоставление организациям Российской Федерации возможности проводить исследования на станции EXAFS спектроскопии, а также оказание методической помощи по анализу полученных данных.</p> <p>Предоставление по заявкам организаций Российской Федерации аналитического сопровождения в разработках процессов создания новых наноматериалов и контроле за поведением наноматериалов в процессе их эксплуатации.</p>

1. Актуальность, решаемые задачи по проекту

1.1. Развитие материаловедения привело к широкому использованию композитных материалов сложного состава, в которых установление наличия и количества какой-то одной фазы, тем более находящейся в виде модификатора, традиционными методами невозможно. К данным материалам не применимы существующие в РФ структурные методы измерения и не существует метрологических стандартных образцов для этой области размеров наноматериалов. Для таких систем затруднительно определить выход искомого материала и его загрязненность. Материалы могут быть многофазными и композитными веществами, в которых основная фаза, определяющая физические или химические свойства получаемого материала, находится в небольшом количестве. Для решения этих задач активно используется метод определения локальной структуры окружения заданного хими-

ческого элемента по его рентгеновскому спектру поглощения - метод EXAFS спектроскопии. Данный метод обладает возможностью исследовать структуру окружения заданного химического элемента независимо от присутствия соединений других элементов и фазового состава данного вещества.

Решаемая задача по проекту – использование метода EXAFS спектроскопии с использованием синхротронного излучения для установления структуры активной составляющей новых наноматериалов даже при их низкой концентрации, а также в составе многокомпонентной системы.

1.2. Целью реализуемого проекта является получение новых знаний и результатов в области новых перспективных наноматериалов (наночастиц, ультратонких пленочных материалов), нанотехнологий. Разрабатываемые и имеющиеся методики позволят получить принципиальную информацию о фазовом составе наноматериалов (Ni-Au-содержащих нанокompозитах, наночастиц Au, Pd, Au-Pd на оксидных матрицах различной природы); механизмов формирования нанокompозитов (W(Ta)-Re/Al₂O₃, Co-B аморфных нанокompозитов); строения новых гетерометаллических комплексов в растворах (хлоридных комплексов Pt, пероксокомплексов W в водных растворах).

Результаты будут использованы при разработке новых катализаторов для промышленно важных процессов - генераторов получения водорода, тонкого органического синтеза (малотоннажная химия), получения биотоплива (возобновляемые ресурсы).

2. Характеристика выполненных работ

2.1. Основные результаты работы

Исследованы Co-B катализаторы, полученные восстановлением CoCl₂·6H₂O в среде гидролиза NH₃BH₃. В результате исследования свежеприготовленных катализаторов и генезиса структуры катализаторов в зависимости от температуры прокаливания установлено, что при восстановлении образуются двумерные частицы металлического кобальта гексагональной структуры, что соответствует объемным кристаллическим структурам металлического кобальта. Эти наночастицы толщиной в один слой атомов кобальта сшиты между собой атомами бора. Такая структура обеспечивает высокую удельную поверхность катализатора и модифицирование электронных свойств кобальта за счет взаимодействия с бором. При повышении температуры прокаливания выше 150С большая часть кобальта переходит в металлическое состояние, отвечающее гексагональной фазе металла. При этом аморфная фаза бориды кобальта сохраняется.

Для Au, Pd, Au-Pd наночастиц, нанесенных на оксидные носители и используемых в качестве катализаторов, определена зависимость фазового состава от природы используемых химических соединений и условий приготовления. Показано, что в катализаторе

происходит образование нано-сплава Pd-Au, ответственного за высокую селективность катализатора.

Для Ni-Au-содержащих нанокомпозитов, состоящих из кластеров золота и наночастиц оксида никеля, стабилизированных на оксиде алюминия, используемых в качестве катализаторов, установлены зарядовое состояние и локальная структура активного компонента для исходных окисленных предшественников и восстановленных катализаторов после реакции. Установлено, что наночастицы NiO вследствие сильного взаимодействия с носителем могут блокировать кластеры золота, препятствуя агломерации в ходе реакции. В нанокомпозитах до реакции возможно существование окисленных и восстановленных наночастиц золота, а после проведенной реакции происходит полное восстановление и некоторая агломерация золотых металлических наночастиц.

Проведена модернизация УСУ введением электропитания с двойным преобразованием напряжения обеспечивающая минимальный уровень шумов по сети.

Разработана методика синтеза двумерных наночастиц CdS как высокоэффективных люминофоров в двухфазной среде ортоксил/изопропиловый спирт.

Показано, что допирующие элементы (Cu, Ni) в смешанных люминофорах ZnCdS стабилизируются в оксидной форме, создавая дополнительные дефекты, усиливающие люминесценцию основной фазы и расширяющие спектральный диапазон люминесценции.

Показано, что при синтезе W(Ta)-Re/Al₂O₃ катализаторов не происходит образование смешанных W(Ta)-O-Re оксидных фаз. Образуются искаженные оксидные структуры: W(Ta)O_x, W(Ta)O-Al, ReO_y, (ReO₃)_{адс}-O-Al, в которых рений присутствует преимущественно в виде Re(7+), тогда как вольфрам и тантал в виде Me(5+). Локальное окружение катализаторов, полученных из биметаллических предшественников, имеет некоторые отличия от катализаторов, синтезированных на основе моно- комплексов.

Показано, что в водных растворах хлорида и нитрата платины сильное влияние на электронное состояние Pt(IV) оказывает эффект специфической сольватации. Показано наличие агломерации ионов платины в растворах нитратов и пути регулирования степени такой агломерации.

Методом EXAFS установлено строение и формы существования основных полиоксо- и пероксополиоксокомплексов вольфрама, образующихся при взаимодействии водных растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислоты и пероксида водорода. Установлено, что в результате их взаимодействия уменьшается ядерность образующихся комплексов относительно предшественника – H₃PW₁₂O₄₀. Наряду с сохранением величины расстояний W-W обнаружено изменение симметрии кислородного окружения вольфрама. Показано присутствие димера вольфрама – [W₂O₃(O₂)₄(H₂O)₂] в кислородном окружении в

растворе. Выделенный из раствора комплекс $[\text{Bu}^n_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ имеет структуру тетрамера и она сохраняется в растворе в ацетонитрилле.

Показано, что при нанесении на диоксид титана оксида железа со структурой шпинели происходит их электронное взаимодействие, состоящее в переносе электронной плотности с оксида железа на оксид титана. При этом для оксидов железа происходит перераспределение катионов между тетраэдрической и октаэдрической позициями, а оксид титана испытывает частичное разупорядочение.

Показано, что наночастицы с ядром из мезопористого TiO_2 и покрытием в виде Fe_3O_4 обладают повышенной антибактериальной активностью.

2.2 По результатам работы опубликовано 9 статей в ведущих отечественных и зарубежных изданиях, защищены 3 диссертации на соискание кандидата химических наук.

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:

- 1) магнитоактивных безгистерезисных наночастиц;
- 2) гетерометаллических наночастиц заданного элементного и фазового состава и дисперсности;
- 3) монодисперсных металлических и халькогенсодержащих наночастиц для задач катализа и медицины;
- 4) многослойных магнитных нанопленок для задач спинтроники;
- 5) гетерометаллических нанокатализаторов парциального и полного окисления;
- 6) тонких диэлектрических слоев и упорядоченных массивов наночастиц для задач микроэлектроники;
- 7) развития процессов нефтепереработки и эффективного использования возобновляемых альтернативных источников энергии.

4. Эффекты от внедрения результатов проекта

Полученные результаты позволяют: 1) отработать способы синтеза платиновых катализаторов заданного фазового и валентного состава, влияя на строение прекурсоров в растворах; 2) разработать новые сульфидные люминофоры биомедицинского назначения.

Руководитель работ по контракту –
Заместитель директора
Института катализа СО РАН, чл.-корр. РАН
В.И. Бухтияров
2013 г.