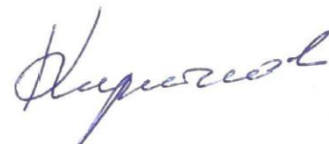


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Южный федеральный университет»

На правах рукописи



КИРИЧКОВ МИХАИЛ ВИКТОРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА
НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ И НА
ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2021

Работа выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Солдатов Александр Владимирович
(ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», научный руководитель направления)

**Официальные
оппоненты:** доктор физико-математических наук, доцент
Надолинский Алексей Михайлович
(ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения», кафедра «Физика», профессор)
кандидат физико-математических наук
Велигжанин Алексей Александрович
(ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», Отдел синхротронных экспериментальных станций Курчатова комплекса синхротронно-нейтронных исследований, начальник)

Защита диссертации состоится 2 марта 2022 года в 15³⁰ на заседании диссертационного совета ЮФУ01.01 по физико-математическим наукам (специальность 01.04.15) при Южном федеральном университете по адресу: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова 178/24, МИИ ИМ, конференц-зал на 5-ом этаже.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. Ю. А. Жданова ЮФУ, по адресу Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21 Ж и на сайте ЮФУ: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1295969/>

Автореферат разослан

« ____ » _____ 2021 года

Отзыв на автореферат (в нем укажите дату, а также полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ01.01 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, 178/24, МИИ ИМ, а также в формате .pdf – на e-mail: podkovyrina@sfedu.ru

Учёный секретарь
диссертационного совета



Ю.С. Подковырина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Наночастицы благородных металлов представляют значительный интерес благодаря своей широкой сфере применения. В частности, они применяются в качестве водородных датчиков, автомобильных катализаторов, катализаторов гидрирования и изомеризации олефинов, а также тонкого органического синтеза, например, в реакциях Сузуки. Наиболее активно исследуемыми являются наночастицы золота и палладия благодаря огромному потенциалу применений в оптоэлектронике, катализе и биотехнологиях.

Актуальность исследования, представленного в диссертационной работе, основана на высоком интересе научного общества, направленном на синтез и использование наночастиц благородных металлов, что может быть подтверждено большим количеством публикаций по тематике данного исследования. Действительно, используемые в работе методики характеристики, такие, как спектроскопия рентгеновского поглощения (XANES), оптическая $Uv - vis$ спектроскопия, методика динамического рассеяния света (DLS), рентгеновская порошковая дифракция (XRPD), методика физической адсорбции (BET) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), получили широкое распространение в качестве основных инструментов для проведения характеристики металлических наночастиц. Использование комбинированных методик характеристики, а также проведение исследований в режиме *in-situ* позволяет получать уникальные синхронизированные между собой данные, помогающие увидеть особенности поведения металлических наночастиц во время их синтеза и, в итоге, построить достоверную модель их синтеза.

В связи с вышеизложенным данная работа является актуальной для исследования:

- 1) Процессов формирования золотых наночастиц в процессе синтеза с использованием олеиламина в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) и восстановителя и октадецена в качестве растворителя;

- 2) Фазового перехода металл-органического каркасного соединения (МОК) HKUST-1 (MOF-199) - $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ и роста наночастиц золота на поверхности и в порах обоих фаз;
- 3) Влияния ультрафиолетового излучения на процесс восстановления хлорида палладия(II) на подложке из оксида церия(IV) без использования высокотоксичных реагентов;
- 4) Процессы десорбции водорода на поверхности core-shell наночастиц палладия, покрытых МОК HKUST-1.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы является разработка методики *in-situ* диагностики размера наночастиц благородных металлов, зарядового состояния и локальной атомной структуры металла на разных стадиях роста неразрушающими спектральными методами в режиме реального времени.

Для достижения обозначенной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) Разработка специальных стендов для осуществления комбинированной *in-situ* характеристики процесса синтеза металлических наночастиц методиками оптической спектроскопии, динамического рассеяния света, рентгеноспектральной диагностики.
- 2) Характеризация процесса синтеза золотых наночастиц в коллоидном растворе различными методиками: *in-situ* UV-vis/DLS, *in-situ* XANES, EXAFS, ПЭМ, XRPD, количественный анализ полученных данных. Компьютерное моделирование структур, присутствующих в реакционной смеси на всех этапах синтеза. Построение модели синтеза золотых наночастиц.
- 3) Анализ процесса формирования золотых наночастиц на поверхности МОК HKUST-1 следующими методиками: XRPD, ПЭМ, SEM, BET, XRF, FTIR, количественный анализ полученных данных. Определение роли золотых наночастиц в фазовом переходе, осуществляющемся при вышеупомянутом синтезе, определение температуры для фазового перехода.

- 4) Оценка влияния ультрафиолетового излучения на процесс синтеза наночастиц палладия на подложке из пористого оксида церия при помощи методик XRPD, FTIR, XAFS, ПЭМ. Количественный и качественный анализ полученных данных.
- 5) Проведение in-situ диагностики десорбции водорода из нанокубов палладия, покрытых МОК HKUST-1 с помощью синхротронного излучения.

Научная новизна диссертационного исследования

- 1) Впервые использована комбинированная методика анализа коллоидных растворов благородных металлов при помощи оптической спектроскопии поглощения и метода динамического рассеяния света в режиме in-situ. Исследованы все стадии процесса роста золотых наночастиц в октадецене, получены сведения о промежуточных соединениях в реакционной смеси и их размерах, а также о длительности фаз синтеза;
- 2) Впервые проведен in-situ анализ методикой рентгеновской спектроскопии поглощения XANES степени окисления атомов золота в процессе синтеза наночастиц в ходе восстановления олеиламином.
- 3) Впервые для синтеза золотых наночастиц в октадецене проведено компьютерное моделирование промежуточных структур посредством теории функционала электронной плотности и сделан вывод об отсутствии координирующих атомов хлора в промежуточных соединениях. На основе всех вышеперечисленных данных построена достоверная модель роста золотых наночастиц в октадецене;
- 4) Впервые описан сольвотермальный синтез золотых наночастиц на поверхности HKUST-1 и исследовано влияние температуры на ход синтеза.
- 5) Установлена взаимосвязь между наличием золотых наночастиц и понижением температуры фазового перехода HKUST-1 - $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$. Наличие данного перехода было подтверждено методиками XRPD, ПЭМ, BET, XANES.
- 6) Впервые описан синтез наночастиц палладия на поверхности пористого оксида церия без использования высокотоксичных реагентов благодаря

восстановлению ионов палладия с помощью ультрафиолетового излучения. Сделано предположение об особенностях образования больших агломератов в реакционной смеси, влияющих на ход синтеза вследствие экранирования ультрафиолетового излучения.

Впервые проведена *in-situ* характеристика методом рентгеновской дифракции с помощью синхротронного излучения процесса десорбции водорода из нанокубов палладия, покрытых МОК HKUST-1.

Практическая и теоретическая значимость. Полученные результаты дополняют и развивают представление о физико-химических процессах, происходящих во время синтеза наночастиц благородных металлах. В частности, речь идет о росте золотых наночастиц в октаэдрене и на поверхности HKUST-1, синтезе коллоидного раствора палладиевых наночастиц в воде без использования высокотоксичных реагентов и синтезе палладиевых нанокубов, покрытых HKUST-1. В работе дана оценка стадий синтеза наночастиц, их длительность и последовательность. Также подробно рассмотрены промежуточные структуры, образующиеся в реакционной смеси в процессе синтеза. Описана нагревательная ячейка для осуществления комбинированной диагностики методом оптической спектроскопии и динамического рассеяния света. Применение данной ячейки позволило получать уникальные данные о ходе процессов синтеза наночастиц. Её использование возможно не только в рамках данной работы, но и при характеристике любых гидротермальных синтезов. Приведены результаты комбинированной характеристики методами оптической спектроскопии и динамического рассеяния света в режиме *in-situ*, дающие понимание о количестве стадий синтеза и их длительности. Представлены результаты *in-situ* рентгеноспектральной диагностики анализа, синхронизированные с результатами анализа комбинированной методикой, дающие информацию об изменении степени окисления золотых наночастиц в реакционной смеси на всем протяжении синтеза. Также в работе приведены результаты компьютерного моделирования полученных структур. На основании полученных данных построена модель реакций в ходе синтеза золотых наночастиц в октаэдрене.

Проведен синтез золотых наночастиц на поверхности HKUST-1 сольвотермальным методом и с использованием микроволнового излучения. Исследован фазовый переход HKUST-1 - $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ при повышении температуры и влияние на него золотых наночастиц. Подтверждение гипотез осуществлялось с помощью серии методик XRPD, ПЭМ, BET и XANES. Сделан вывод о роли золотых наночастиц, как локальных нагревателей поверхности МОК.

Проведена оценка влияния ультрафиолетового излучения на нуклеацию и рост наночастиц палладия на поверхности пористого оксида церия в воде. Полученные при синтезе образцы проанализированы методиками XRPD, XRF, XANES, ПЭМ и методом с использованием зондирующих молекул CO, что позволило сделать выводы о наличии наночастиц палладия, их размере и фазовом составе.

Исследован процесс десорбции водорода на поверхности синтезированных нанокубов палладия, покрытых МОК HKUST-1, посредством методики XRPD с помощью синхротронного излучения в режиме in-situ. Полученный образец также был исследован при помощи ПЭМ.

Полученные сведения могут помочь в понимании механизмов реакций синтеза наночастиц благородных металлов. Результаты этой работы также будут использованы при дальнейшей работе по синтезу металлических наночастиц с контролируемыми формами и размерами.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация Киричкова Михаила Викторовича «Получение и рентгеноспектральная диагностика наночастиц благородных металлов в растворе и на пористых подложках» соответствует паспорту специальности 01.04.15 – «Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика».

В главе 2 диссертации описываются методики синтеза золотых наночастиц в коллоидном растворе и на поверхности/в порах МОК HKUST-1, а также синтез наночастиц палладия в воде и на пористом оксиде церия(IV). Таким образом, раздел 2 диссертации соответствует п. 1 «Технологические методы получения

наноматериалов, композитных структур, структур пониженной размерности, приборов и интегральных устройств на их основе».

В главах 3, 4, 5 и 6 описываются методики исследования формирования наночастиц благородных металлов в коллоидных растворах и на пористых подложках, приводятся результаты этих анализов, их обработка, обсуждение и интерпретация. Эти разделы соответствуют п. 2 «Структурные, морфологические и механические свойства наноматериалов и композитных структур на их основе», п. 10 «Диагностика наноматериалов и наноструктур» и п. 11 «Методы исследования наноматериалов и композитных структур». В главе 3 диссертации описывается динамика изменения пика плазмонного резонанса золотых наночастиц во время их синтеза, что соответствует п. 6 «Оптические и фотоэлектрические явления в наноматериалах и композитных структурах».

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Гидротермальный синтез золотых наночастиц в октадецене с использованием олеиламина в качестве восстановителя имеет 4 последовательных стадии, соответствующие исходным агрегатам 4-координированных комплексов Au^{3+} , восстановлению до 2-координированных комплексов Au^{+} , выделению одиночных кластеров золота Au^0 , росту наночастиц Au^0 до исчерпания комплексов Au^{+} .
- 2) Золотые наночастицы на поверхности и в порах металл-органической каркасной структуры HKUST-1 под воздействием микроволнового излучения играют роль нагревателей, повышая локально температуру среды, тем самым индуцируя фазовый переход HKUST-1 к его структурному изомеру $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$.
- 3) Воздействие ультрафиолетового излучения дейтериевой лампы мощностью 450 Вт в течение 30 минут на смесь оксида палладия и диоксида церия приводит к восстановлению ионов палладия и образованию малых наночастиц Pd^0 с размерами менее 5 нм.
- 4) Нанокубы гидрида палладия размером 20 нм, покрытые оболочкой из металл-органической каркасной структуры HKUST-1 при десорбции

водорода характеризуются стабильностью параметров решетки для α - и β -фаз гидрида, что свидетельствует об отсутствии субдоменов или структуры оболочка-ядро внутри отдельных частиц. Время, необходимое для выделения 50% водорода из объёма гидридной фазы в таких частицах составляет 15 ± 1 минут.

Достоверность научных результатов и обоснованность в данной работе обеспечивается использованием уникальной сертифицированной аналитической аппаратуры, используемой в Европейском центре синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция), а также использованием лицензированных копий программного обеспечения для моделирования и обработки полученных результатов. Данные, полученные в лабораториях Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета, получены на сертифицированном оборудовании квалифицированными специалистами. При анализе образцов материалов были проведены все необходимые калибровки и юстировки. Достоверность результатов моделирования XANES спектров обеспечена использованием точного метода конечных разностей, который не накладывает ограничения на форму потенциала.

Личный вклад автора. Соискатель принимал активное участие в разработке методики химических синтезов, анализе полученных образцов и обсуждении полученных данных. Автор работы самостоятельно спроектировал и изготовил нагревательную ячейку для комбинированной характеристики, синтезировал все химические соединения, представленные в данной работе, а также проводил анализ полученных образцов наночастиц благородных металлов методами оптической спектроскопии, рентгеновской дифракции, спектроскопии рентгеновского поглощения XANES, динамического рассеяния света. Данные синхротронных исследований на базе ESRF получены совместно с научными сотрудниками МИИ ИМ ЮФУ. Обработка всех результатов эксперимента была проведена соискателем. Компьютерное моделирование структур, получаемых во время синтеза в коллоидных растворах при помощи программного пакета ADF проведены автором самостоятельно.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены на международных и всероссийских конференциях, среди которых: 15 Юбилейная Курчатовская междисциплинарная Юбилейная научная школа (Москва, 2017), Международная школа-семинар IWSN-2017 (Ростов-на-Дону, 2017), Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, 2018), International Workshop for Young Researchers Smart Materials & Mega-Scale Research Facilities (Ростов-на-Дону, 2018), The 7th International School for Young Researchers: "Smart Nanomaterials" IWSN 2018 (Ростов-на-Дону, 2018).

Публикации по теме диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, главы «Методы», 4 глав с результатами исследований, заключения и списка литературы. Введение содержит актуальность работы и постановку задач, а также литературный обзор по теме исследования. Глава «Методы» содержит описания методик синтеза и аналитического оборудования. В главах с третьей по шестую изложены и обсуждаются полученные в работе результаты. В заключении кратко представлены обобщенные результаты работы. Основной текст изложен на 140 страницах, содержит 68 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 167 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены подробные аргументы, обосновывающие актуальность тематики диссертационной работы, а также представлен краткий обзор литературы, отражающий различные методики синтеза наночастиц

благородных металлов, проблемы при in-situ диагностике локальной атомной и электронной структуры наночастиц благородных металлов в процессе синтеза и способы их решения.

В первой главе представлен литературный обзор, который призван дать читателю представление касательно текущего состояния проблемы и пояснить мотивацию автора к решению задач, обозначенных в данной работе. Подробно рассмотрены различные виды химических синтезов золотых наночастиц в растворах и на различных подложках. Подробно рассмотрен синтез по методу Туркевича, обсуждается возможность синтеза золотых наночастиц на пористых подложках [1] и возможность получать наночастицы в широком спектре форм и размеров, изменяя параметры синтеза [2]. Показана прямая зависимость положения пика плазмонного резонанса золотых наночастиц от их размера и формы. Рассмотрены методики характеристики и их эффективность, а также предположительные модели реакции при синтезе [3]. Отмечается, что при большом количестве статей, механизмы реакции или не изучаются вовсе, или основаны на предположениях, не подкрепленных в достаточной мере практическими данными. Изучены способы синтеза наночастиц благородных металлов в порах и на поверхности МОК и пористых подложек, в первую очередь – HKUST-1 и CeO_2 [4, 5]. Особое внимание уделено синтезу с помощью ультрафиолетового излучения, которое также используется в данной работе.

Во второй главе описаны основные синтезы, проводимые и анализируемые в данной работе: синтез золотых наночастиц с использованием октадецена в качестве растворителя и олеиламина в качестве ПАВ, синтез золотых наночастиц на поверхности МОК HKUST-1, восстановление комплексного прекурсора палладия(II) на подложке из оксида церия(IV) и синтез нанокубов палладия, покрытых МОК HKUST-1. Также в данной главе описано аналитическое оборудование, используемое для характеристики полученных образцов во время и после синтеза.

В третьей главе описан проведенный синтез [6, 7] и методики характеристики, используемые в данной главе диссертации. Отдельно уделено

внимание использованию специальной нагревательной ячейки для спектрофотометра SHIMADZU UV-2600. При использовании ячейка заменяет стандартную приставку для анализа жидких образцов и способна нагревать кювету с шириной от 2 до 10 мм до 100 градусов включительно. При этом имеется возможность подключить к получившейся системе анализатор размеров наночастиц Microtrac Nano-flex In-situ particle size analyzer. При использовании двух приборов одновременно, оператор может проводить анализ одного образца двумя техниками одновременно, что значительно увеличивает точность получаемых результатов из обоих приборов и позволяет синхронизировать их во времени.

В тексте главы приведены результаты характеристики комбинированной методикой, которая представляет собой одновременную синхронизированную во времени характеристику методами оптической спектроскопии поглощения (Uv-vis) и динамического рассеяния света (DLS) (Рис. 1).

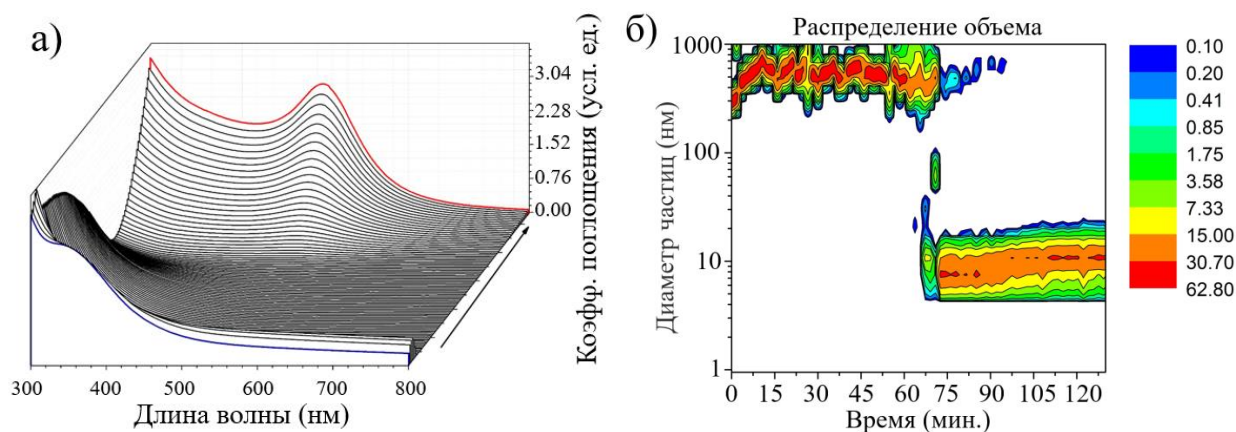


Рисунок 1 – Общий вид группы оптических спектров, полученных во время синтеза (а), данные динамического рассеяния света, полученные во время реакции формирования золотых наночастиц (б)

Данные оптической спектроскопии (Рис. 1, а), полученные во время синтеза, указывают на наличие трех фаз в процессе синтеза. Были выделены основные стадии синтеза, коррелирующие с изменением цвета реакционной смеси. Начальная – оранжевый и желтый цвета, переходная – прозрачная реакционная смесь, конечная – смесь красных оттенков.

Характеризация методом DLS осуществлялась одновременно с UV-vis характеристикой. При анализе данных размерного распределения можно выделить 2 основные стадии процесса (Рис. 1, б). Первая стадия, которая по данным оптического поглощения соответствует пожелтению и последующему обесцвечиванию раствора, характеризуется слабым сигналом от обратных мицеллообразных структур, образованных олеиламином со средним размером около 0.5 мкм. Вторая стадия, которая при UV-vis анализе соответствует покраснению раствора, характеризуется сильным сигналом от формирующихся золотых наночастиц с размерами в интервале 8 – 12 нм.

Характеризация степени окисления золота осуществлялась методом спектроскопии рентгеновского поглощения XANES на швейцарско-норвежской линии BM01b в европейском синхротронном центре ESRF. Раствор образца помещался в капилляр диаметром 2 мм, который подогревался с помощью воздушного нагревателя. Спектры поглощения измерялись в режиме на прохождение с помощью монохроматора Si (111) в режиме непрерывного сканирования. Золотая фольга располагалась между 2-й и 3-й ионизационными камерами для калибровки положения спектров по энергии.

Интенсивность белой линии при 11920 эВ уменьшается в течение первых 20 минут реакции (Рис. 2, а), что указывает на восстановление Au^{3+} до Au^+ . После этого форма спектров медленно изменялась до тех пор, спектры поглощения не стали идентичным спектрам золотой фольги Au^0 .

Для количественного анализа полученных рентгеноспектральных данных была применена математическая процедура к серии спектров XANES - анализ основных компонент (PCA). Статистические критерии указывают на наличие трёх независимых компонент в серии спектров (Рис. 2, б). Вследствие этого было проведено разложение матрицы спектров на 3 независимые компоненты. По кривым зависимости мольной доли компонент от времени можно заметить быстрый переход из начального состояния Au^{3+} в промежуточную фазу Au^{1+} в первые 20 минут реакции, который сменяется медленным формированием третьей фазы - наночастиц золота Au^0 .

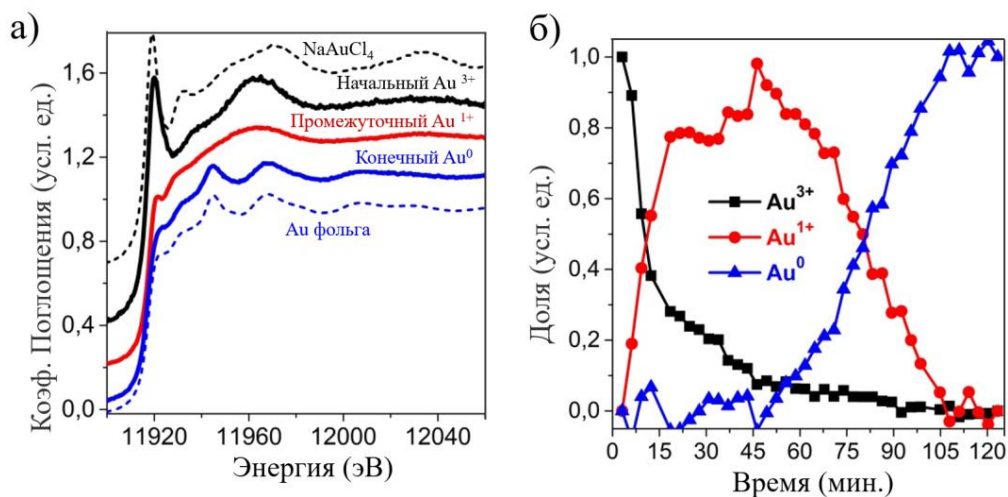


Рисунок 2 – Три независимые компоненты, полученные из анализа PCA, по сравнению с реперами Au^{3+} и Au^0 (а) и динамика изменения их концентраций в ходе синтеза (б)

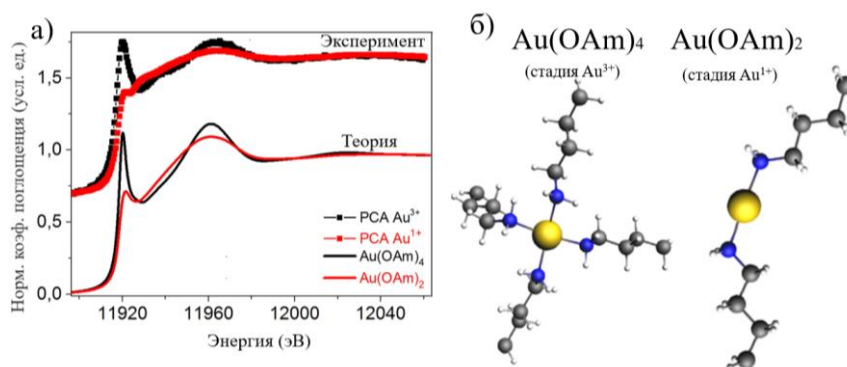


Рисунок 3 – Сравнение спектров за L_3 краем Au для PCA компонент Au^+ , Au^{3+} , полученных в результате разложения серии экспериментальных XANES спектров, и рассчитанных спектров для оптимизированных структур $[\text{Au}(\text{OAm})_4]^{3+}$ и $[\text{Au}(\text{OAm})_2]^+$ (а), визуализация структурных моделей (б)

Методом конечных разностей было проведено моделирование промежуточных структур, которые наиболее точно соответствуют соединению на разных стадиях синтеза (Рис. 3). Анализ полученных структур позволил сделать выводы о том, что при растворении NaAuCl_4 в OAm, лиганды Cl замещаются молекулами OAm. Это было подтверждено подгонкой EXAFS, которая, опираясь на экспериментальные и теоретические расстояния в первой координационной оболочке, исключила наличие атомов хлора.

Моделирование структуры комплексов методом теории функционала электронной плотности показало, что межатомное расстояние Au-Cl больше 2,3 Å для комплексов Au^{3+} и Au^+ . Однако, экспериментально обнаруженные расстояния в первой координационной оболочке составляют менее 2,05 Å. Следовательно, становится возможным исключить атомы Cl из первой координационной оболочки и сделать вывод, что при растворении NaAuCl_4 в OAm, лиганды Cl замещаются молекулами OAm. Спектры XANES, рассчитанные по методу FDMNES из DFT-релаксированных структур $[\text{Au}(\text{OAm})_4]^{3+}$ и $[\text{Au}(\text{OAm})_2]^+$ (Рис. 3), хорошо согласуются с экспериментальными.

Анализ методом ПЭМ был выполнен на микроскопе Tecnai G2 Spirit BioTWIN с ускоряющим напряжением 120 кВ. На основе данных, полученных путем анализа нескольких ПЭМ - изображений (Рис. 4, а), получено распределение наночастиц по размерам (в сумме было исследовано около 300 наночастиц). Из распределения видно, что большинство частиц имеют размеры в интервале 10 – 12 нм (Рис. 4, б).

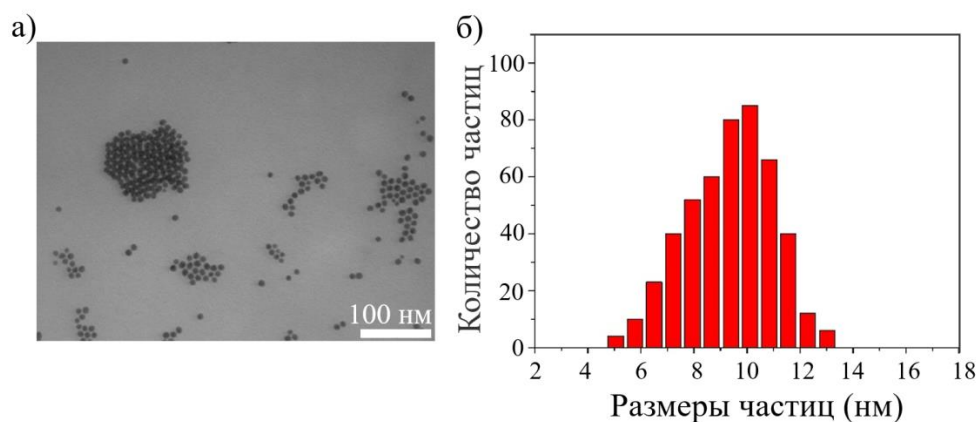


Рисунок 4 – Пример изображения, полученного при анализе образца (а), распределение частиц по размерам, полученное при анализе ПЭМ – изображений (б)

На основе данных, полученных путем in-situ анализа, полученных в настоящей работе и на основе анализа литературы, была построена схема механизма реакции в данном синтезе. Синтез состоит из четырех стадий (Рис. 5):

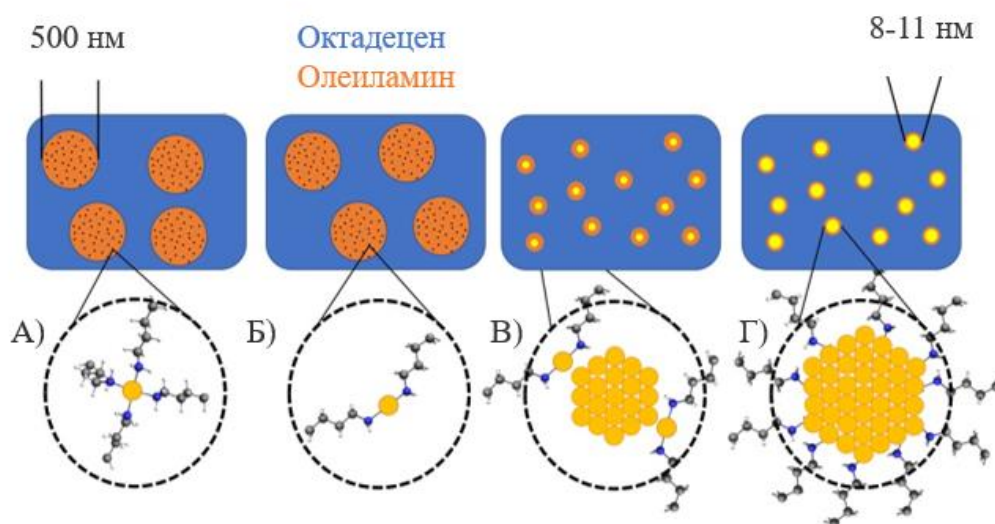


Рисунок 5 – Схема этапов реакции синтеза

(А) – начальный момент времени соответствует ионам золота Au^{3+} . Комплексы золота Au^{3+} в начальной стадии связаны с атомами хлора и молекула олеиламина находится во внешней сфере, заменяя натрий в структурной формуле исходной соли NaAuCl_4 . Данные комплексы формируют большие мицеллообразные структуры. (Б) – вследствие термолиза при нагреве реакционной смеси, происходит восстановление Au^{3+} в Au^+ и формирование комплексов $\text{Au}(\text{oyleylamine})$. Комплексы $\text{Au}(\text{oyleylamine})$ стабильны и достаточно медленно распадаются, что позволяет лучше контролировать рост частиц. Образующийся комплекс является стабильным и достаточно медленно распадается. (В) – за счет сильного нековалентного взаимодействия типа $\text{Au(I)}\text{-Au(I)}$ образующиеся комплексы $\text{Au}(\text{oyleylamine})$ участвуют в формировании димеров или даже больших агрегатов. (Г) – в случае образования больших агрегатов из комплексов $\text{Au}(\text{oyleylamine})$ происходит формирование наночастиц золота, которому способствует близкое расположение атомов золота в агрегатах. В ходе естественного процесса коагуляции сформированное ядро из атомов золота оказывается окруженным цепочками олеиламина.

В четвертой главе описывается синтез [8] золотых наночастиц на поверхности и в порах МОК НКUST-1. Подчеркивается проведение синтеза двумя методами – сольвотермальным, который проводился при комнатной температуре

(образец Au@MOF-RT) и при помощи облучения микроволновым излучением (образец Au@MOF-MW).

В тексте главы приведены результаты характеристики методикой XRPD: Au@MOF-RT объединяет две фазы за счет гранецентрированных кубических кристаллов HKUST-1 и золота (Рис. 6). Расширение рефлексов от золотой фазы указывает на ее нанокристалличность. Это наблюдение свидетельствует о том, что структура HKUST-1 хорошо сохраняется после роста наночастиц золота. Средний диаметр $\langle D \rangle$ наночастиц Au составивший около 30 нм, был вычислен, используя уравнение Шеррера.

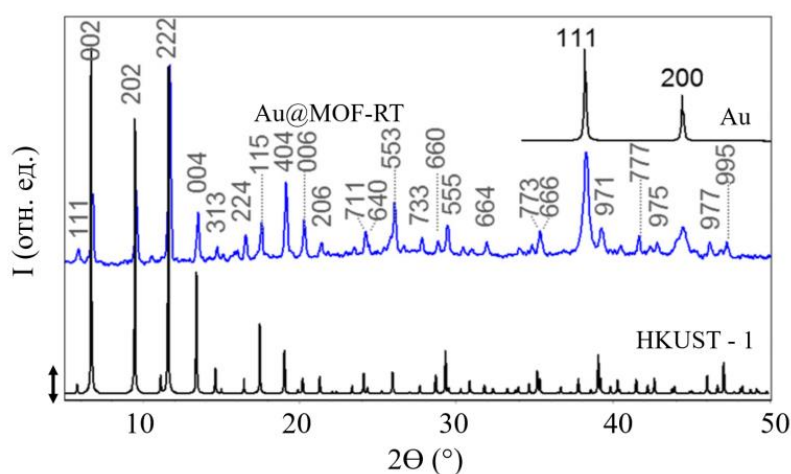


Рисунок 6 – Дифрактограммы Au@MOF-RT в сравнении с дифрактограммами золота и HKUST-1

ПЭМ-изображения Au@MOF-RT (Рис. 7) демонстрируют, что золотые наночастицы расположены в основном на поверхности кристаллов HKUST-1. Они имеют средний размер 7 нм и сферическую форму. Это значение примерно в 4 раза ниже, чем рассчитано по XRPD. Такое расхождение можно объяснить преобладающим вкладом в дифракционный профиль более крупных частиц. Кристаллы MOF имеют четко выраженную прямоугольную или четырехугольную форму со средним размером около 400 нм. Октаэдрическая геометрия кристаллов MOF была дополнительно подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии.

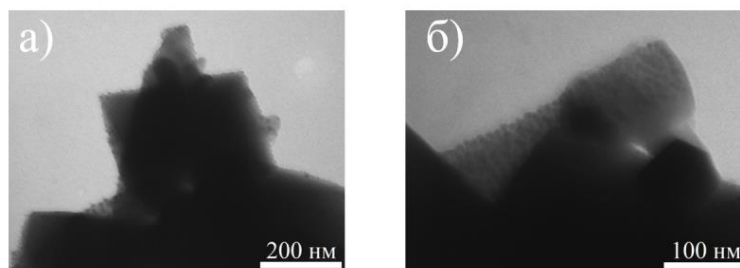


Рисунок 7 – ПЭМ-изображение для образца Au@MOF-RT

Объем внутренних пор образца Au@MOF-RT был проанализирован при помощи методики BET (метод физической адсорбции) – были измерены изотермы адсорбции/десорбции азота для Au@MOF-RT и для чистого HKUST-1 (Рис. 8). По результатам исследования, объем пор у образца Au@MOF-RT примерно на 40% меньше, чем у чистого HKUST-1. Это дает основание полагать, что имеет место образование золотых наночастиц и внутри пор HKUST-1.

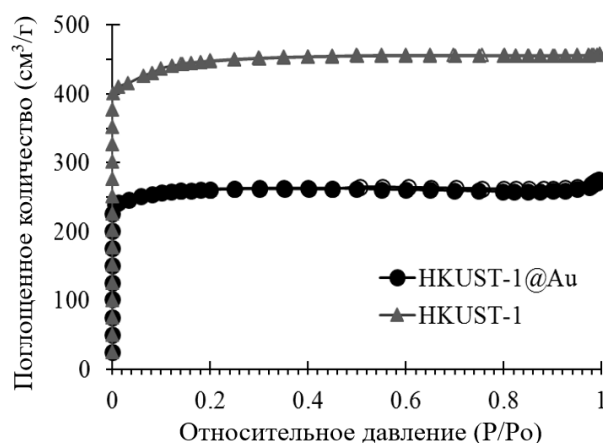


Рисунок 8 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для Au@MOF-RT и для чистого HKUST-1. Сплошные маркеры представляют адсорбционные ветви изотерм, пустые - десорбционные ветви

При синтезе золотых наночастиц вторым методом (при помощи микроволнового излучения) имеет место структурная перестройка МОК. Об этом свидетельствуют изображения SEM (сканирующая электронная микроскопия). Первоначально Au@MOF-RT состоит из четко определенных октаэдрических кристаллов разных размеров (Рис. 9, а). После микроволновой обработки октаэдрические кристаллы Au@MOF-MW имеют на своей поверхности небольшие вытянутые кристаллы, которые характерны для фазы

$[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$. По всей видимости, они образуются за счет структурных превращений мелких кристаллитов, покрывающих поверхность более крупных октаэдрических кристаллов (Рис. 9, б), и развиваются до момента их израсходования.

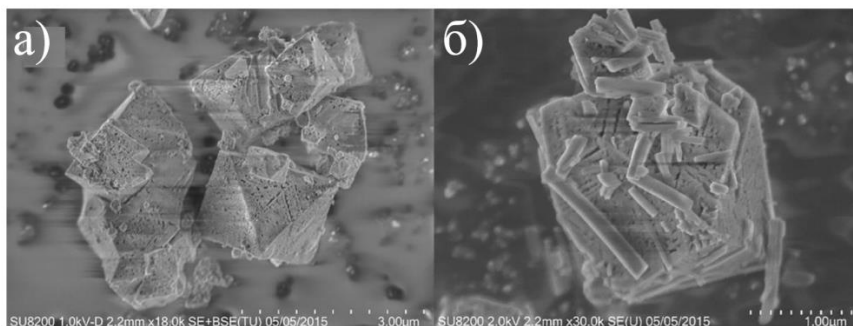


Рисунок 9 – SEM – изображение образца Au@MOF-RT (а), SEM – изображение образца Au@MOF-MW (б)

Был проведен дополнительный синтез МОК-199 с золотыми наночастицами без дополнительных модификаций (без использования микроволнового реактора). Полученную смесь делили на 2 части и грели в реакторе до 120°C 24 часа и до 140°C 48 часов. Также был проведен синтез МОК по стандартной схеме, без добавления золотых наночастиц.

Нагревание при 120°C в течение 24 часов привело к получению чистой фазы НКУСТ-1 (ST-120_24), при нагревании при 140°C в течение 48 часов образовывалась единственная фаза $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (ST-140_48) (Рис. 10). Сравнение измеренных профилей показало ключевую роль температуры в фазообразовании: нагрев на 120 °C привел к образованию фазы НКУСТ-1, а повышение температуры до 140 °C приводит к кристаллизации $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$.

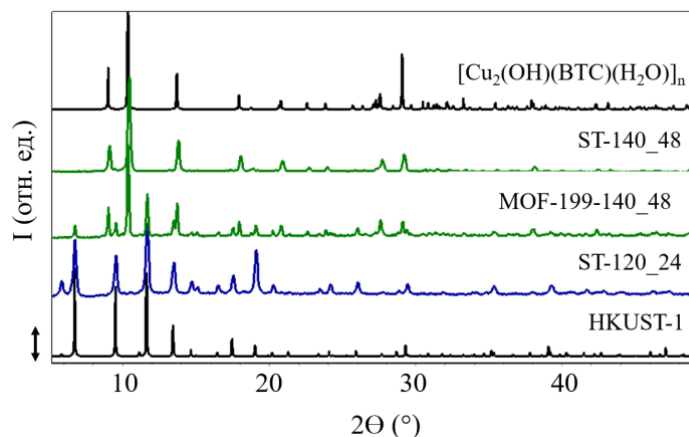


Рисунок 10 – Дифрактограммы для дополнительно синтезированных образцов, приведенные в сравнении с чистыми фазами $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ и HKUST-1

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что присутствие наночастиц золота на поверхности МОК HKUST-1 вызывает частичное фазовое превращение МОК при микроволновом нагреве, что приводит к образованию материала $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ с одномерными каналами.

В пятой главе дана краткая сводка по использованию наночастиц палладия в качестве катализатора, а также оценен синтез наночастиц палладия на подложке из оксида церия [9]. Ключевая особенность данного синтеза – использование ультрафиолетового излучения для восстановления наночастиц палладия из прекурсора. Реакционная смесь после синтеза была разделена на 2 образца: Pd@CeO2_2 (коллоидный раствор темного желтоватого цвета) и Pd@CeO2_1 (осадок из больших агломератов черного цвета).

Дифрактограммы образцов Pd@CeO2_2 и Pd@CeO2_1 продемонстрировали одинаковое количество и положение пиков, отнесенных к фазе диоксида церия (Рис. 11). При этом присутствуют различия в данных, касающихся Pd: в образце Pd@CeO2_2 присутствует выраженный пик Pd(111), в то время как в образце Pd@CeO2_1 интенсивность данного пика находится на уровне шума (Рис. 11). Разница в интенсивности может быть объяснена как различной концентрацией Pd, так и их меньшим размером. В случае образца Pd@CeO2_1 – агломерация частиц могла частично блокировать возможности их роста, затрудняя проникновение УФ-

излучения. Наличие фазы PdO по данным рентгеновской порошковой дифракции не обнаружено.

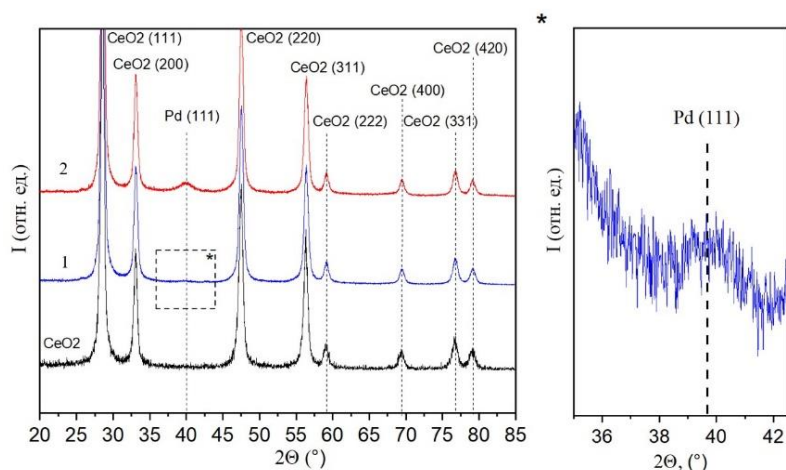


Рисунок 11 – Дифрактограммы для образцов Pd@CeO₂_2 (2) и Pd@CeO₂_1 (1). Для сравнения приведен профиль XRPD для чистого оксида церия.

Выделенная область представляет собой дифрактограмму образца Pd@CeO₂_1 в интервале от 35° до 42°

Для количественной оценки массового содержания палладия в образцах использовали метод РФА (рентгено–флуоресцентный анализ). Массовая доля палладия составляет 7.6 % для Pd@CeO₂_2 и 4.6 % для Pd@CeO₂_1. Неравномерность распределения палладия между фракциями Pd@CeO₂_2 и Pd@CeO₂_1 может быть объяснена соотношением размеров наночастиц CeO₂ и Pd. Скорости центрифугирования 5000 об./мин недостаточно для осаждения большей части ультрамалых наночастиц Pd: фракция Pd@CeO₂_1 состоит из относительно крупных агломератов частиц CeO₂, частично покрытых Pd, а образец Pd@CeO₂_2 состоит из хорошо диспергированных наночастиц CeO₂, равномерно покрытых Pd.

Образцы Pd@CeO₂_2 и Pd@CeO₂_1 были охарактеризованы методикой ПЭМ (Рис. 12, а, в), однако полученные данные не позволили точно идентифицировать частицы на микроизображениях из-за малых различий в контрастности атомов церия и палладия (зарядовое число Ce 58, в то время как у Pd – 46). Тем не менее, из анализа изображений видно, что носитель как в случае образца Pd@CeO₂_2, так и в случае образца Pd@CeO₂_1 представляет собой совокупность мелких

наночастиц CeO_2 , а не крупных частиц микрометровых размеров. Предполагаемые средние размеры наночастиц для образца $\text{Pd@CeO}_2\text{-2}$ лежат в интервале 3 – 5 нм, для образца $\text{Pd@CeO}_2\text{-1}$ – 3 – 5 нм (Рис. 12, б, г).

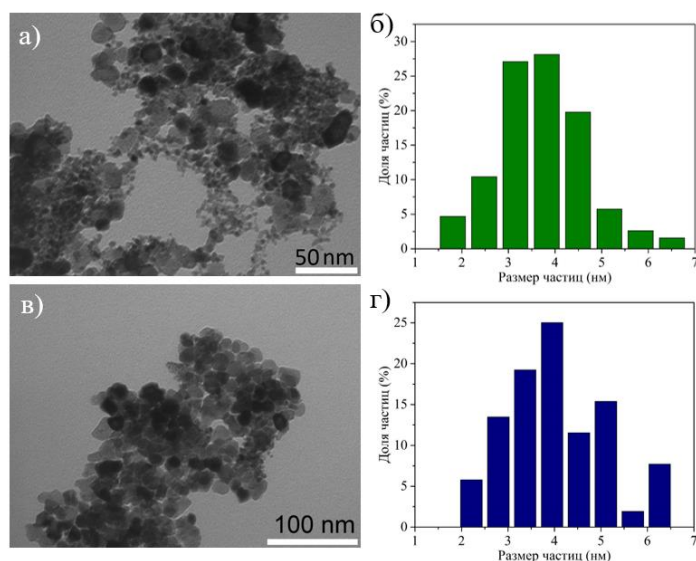


Рисунок 12 – ПЭМ – изображения образцов $\text{Pd@CeO}_2\text{-2}$ (а) и $\text{Pd@CeO}_2\text{-1}$ (в) и предполагаемые распределения по размерам (б для $\text{Pd@CeO}_2\text{-2}$ и г для $\text{Pd@CeO}_2\text{-1}$)

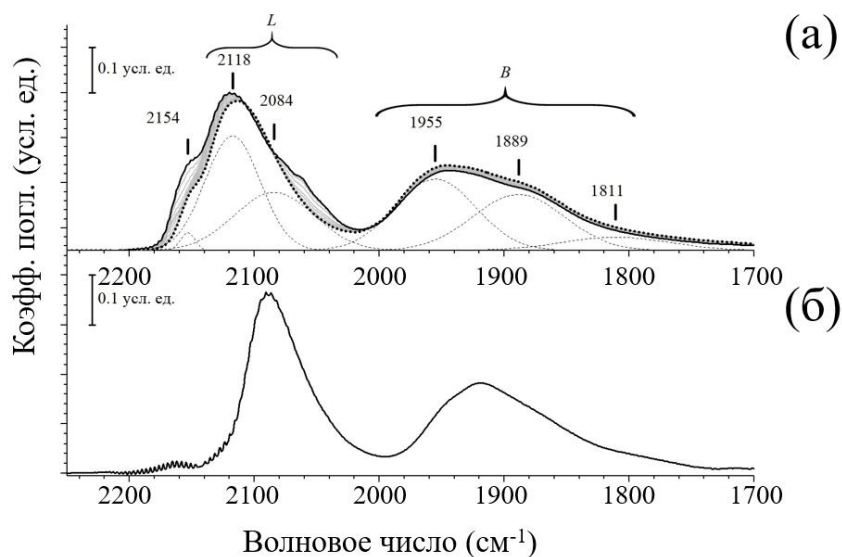


Рисунок 13 – ИК-спектры образца $\text{Pd@CeO}_2\text{-2}$, измеренные в ходе десорбции СО при -140°C , предварительно восстановленные при 200°C в 5%-ной смеси H_2/Ar (а). ИК-спектр образца $\text{Pd@CeO}_2\text{-1}$, измеренный после адсорбции СО при наибольшем покрытии СО ($P_{\text{CO}} = 6.4$ мбар) (б)

ИК-спектроскопия в сочетании с использованием зондирующих молекул CO позволила установить присутствие наночастиц палладия для образца Pd@CeO₂_2, что выражалось двумя группами полос в интервале 2150–1700 см⁻¹ (Рис. 13, а). Аналогичная картина наблюдалась для образца Pd@CeO₂_1 (Рис. 13, б). Полученное соотношение площадей В/Л составило 1.12, что близко к результатам, полученным при идентичных условиях в [10], где для наночастиц размером около 2.1 нм соотношение В/Л составило 1.4. Сопоставимые соотношения площадей наблюдались и для образца Pd@CeO₂_1, однако их подробная оценка не проводилась.

В **шестой** главе представлены результаты in-situ характеристики палладиевых нанокубов, покрытых МОК HKUST-1 (Pd@HKUST-1) во время десорбции водорода [11]. Характеризация проводилась посредством синхротронного порошкового рентгеновского дифракционного анализа (XRPD) с временным разрешением. В процессе анализа наблюдалась более медленная десорбция водорода по сравнению с наночастицами палладия меньшего размера. Уточнение методом Ритвельда показало высокую стабильность параметров решетки α - и β -гидридных фаз палладия во время фазового перехода из α - в β - (Рис. 14). Эта особенность указывает на поведение синтезированных нанокубов, которое свойственно более для макроскопических материалов, чем для наночастиц.

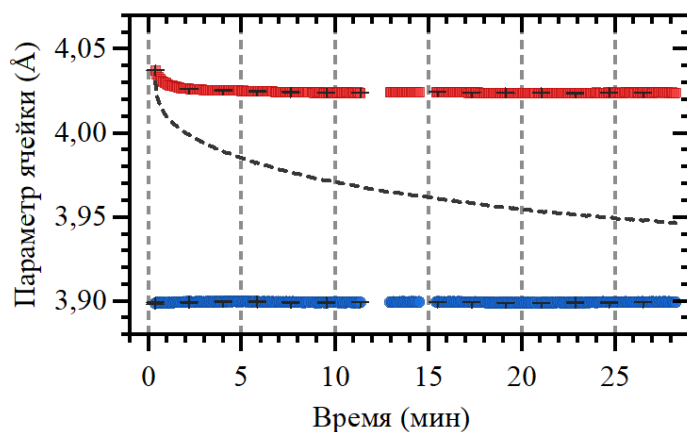


Рисунок 14 – Параметры ячейки для α - (нижняя линия) и β - (верхняя линия) гидридных фаз палладия, как функция времени

Стабильность размеров кристаллов как для α -, так и для β -гидридных фаз во время фазового перехода указывает отсутствие образования субдоменов внутри частиц во время фазового перехода.

В заключении представлены выводы, сформулированные в рамках настоящей диссертационной работы:

- 1) Была проведена in-situ характеристика процесса синтеза золотых наночастиц в октаэдрене методами спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS), оптической спектроскопии (UV-vis) и динамического рассеяния света (DLS). Результаты характеристики показали, что исходные агломераты размером около 500 нм разделяются на маленькие частицы со средним размером 8 нм примерно через 60 - 70 мин реакции при 80°C. Это происходит после восстановления всех ионов Au^{3+} до Au^+ и частичного восстановления Au^+ до Au^0 .
- 2) Был проведен успешный синтез наночастиц золота на поверхности и в порах металл-органического каркасного соединения MOF-199 (HKUST-1). Характеризация методом рентгеновской дифракции (XRPD) показала наличие пиков, соответствующих золотым наночастицам и чистой фазе MOF-199 (HKUST-1) при восстановлении образца при комнатной температуре и рефлексы, соответствующие $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ в образце, подвергнутому микроволновому облучению. Был сделан вывод об участии золотых наночастиц в фазовом переходе MOF-199 (HKUST-1) - $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ в качестве локальных нагревателей.
- 3) Проведено успешное восстановление комплексного прекурсора палладия(II) на подложке из оксида церия(IV) при помощи УФ-излучения. Данные, полученные методами РФА, ПЭМ, рентгеновской порошковой дифракции и ИК-спектроскопии с использованием зондирующих молекул CO, позволили определить строение и фазовый состав изученного вещества, а также примерно оценить размер наночастиц Pd. Полученные данные дифракции и ИК-спектроскопии указывают на наличие палладия как в коллоидном растворе, так и в твердом осадке. Средние размеры наночастиц палладия,

полученные при расчете с применением формулы Шеррера составили 3.5 нм. Эти данные были подтверждены при помощи анализа ИК – спектров.

- 4) Проведена успешная процедура десорбции водорода с одновременным фазовым переходом из α - в β -гидридную фазу на поверхности нанокубов палладия, покрытых МОК HKUST-1. Исследованные при помощи синхротронной рентгеновской дифракции с временным разрешением образцы при десорбции водорода показывают высокую стабильность параметров решетки и относительно медленную десорбцию водорода, что характерно для макроскопических соединений. Стабильность размеров области когерентного рассеяния как для α -, так и для β -гидридных фаз во время фазового перехода указывает отсутствие образования субдоменов или структуры оболочка-ядро внутри частиц во время фазового перехода.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science

A1. **Kirichkov, M. V.**, X-ray and optical characterization of the intermediate products in the Au^{3+} reduction process by oleylamine/ **Kirichkov M. V.**, Guda A. A., Budnyk A. P., Bugaev A. L., Lastovina T. A., Shapovalov V. V., Guda S. A., Trigub A. L., Rusalev Y. V., Chernyshev A. V., Lamberti C., Soldatov A. V. // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – Т. 175. – С. 108067.

A2. Butova, V. V., A room-temperature growth of gold nanoparticles on MOF-199 and its transformation into the $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ phase/ Butova V. V., **Kirichkov M. V.**, Budnyk A. P., Guda A. A., Soldatov M. A., Lamberti C., Soldatov A. V. // Polyhedron. – 2018. – Т. 154. – С. 357-363.

A3. **Kirichkov, M. V.**, Synthesis of Palladium Nanoparticles on the Surface of Cerium(IV) Oxide under the Action of Ultraviolet Radiation and Their Characterization/ **Kirichkov M. V.**, Polyakov V. A., Tereshchenko A. A., Shapovalov V. V., Guda A. A., Soldatov A. V. // Nanotechnologies in Russia. – 2019. – Т. 14, № 9. – С. 435-443.

A4. **Kirichkov, M. V.**, In Situ Time-Resolved Decomposition of β -Hydride Phase in Palladium Nanoparticles Coated with Metal-Organic Framework / **Kirichkov M. V.**,

Bugaev A. L., Skorynina A. A., Butova V. V., Budnyk A. P., Guda A. A., Trigub A. L., Soldatov A. V. // Metals. – 2020. – T. 10, № 6.

A5. **Kirichkov, M. V.**, In situ analysis of the formation steps of gold nanoparticles by oleylamine reduction / **Kirichkov M. V.**, Guda A. A., Budnyk A. P., Lastovina T. A., Bugaev A. L., Shapovalov V. V., Rusalev Y. V., Chernyshev A. V., Soldatov A. V. // Journal of Structural Chemistry. – 2017. – T. 58, № 7. – С. 1403-1410.

Список цитируемой литературы

1. Dobrowolska P., Krajewska A., Gajda-Raczka M., Bartosewicz B., Nyga P., Jankiewicz B. J. Application of turkevich method for gold nanoparticles synthesis to fabrication of SiO₂@Au and TiO₂@Au core-shell nanostructures // Materials. – 2015. – T. 8, № 6. – С. 2849-2862.

2. Grasseschi D., de O. Pereira M. L., Shinohara J. S., Toma H. E. Facile synthesis of labile gold nanodiscs by the Turkevich method // Journal of Nanoparticle Research. – 2018. – T. 20, № 2.

3. Zhang Q., Xie J., Yu Y., Yang J., Lee J. Y. Tuning the crystallinity of Au nanoparticles // Small. – 2010. – T. 6, № 4. – С. 523-7.

4. Miedziak P., Tang Z., Davies T., Enache D., Bartley J., Carley A., Herzing A., Kiely C., Taylor S., Hutchings G. Ceria prepared using supercritical antisolvent precipitation: A green support for gold-palladium nanoparticles for the selective catalytic oxidation of alcohols // Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM. – 2009. – T. 19.

5. Heidkamp K., Aytemir M., Vorlop K. D., Prüße U. Ceria supported gold–platinum catalysts for the selective oxidation of alkyl ethoxylates // Catalysis Science & Technology. – 2013. – T. 3. – С. 2984.

6. Kirichkov M. V., Guda A. A., Budnyk A. P., Lastovina T. A., Bugaev A. L., Shapovalov V. V., Rusalev Y. V., Chernyshev A. V., Soldatov A. V. In situ analysis of the formation steps of gold nanoparticles by oleylamine reduction // Journal of Structural Chemistry. – 2017. – T. 58, № 7. – С. 1403-1410.

7. Kirichkov M. V., Guda A. A., Budnyk A. P., Bugaev A. L., Lastovina T. A., Shapovalov V. V., Guda S. A., Trigub A. L., Rusalev Y. V., Chernyshev A. V.,

Lamberti C., Soldatov A. V. X-ray and optical characterization of the intermediate products in the Au^{3+} reduction process by oleylamine // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – T. 175. – C. 108067.

8. Butova V., Kirichkov M., Budnyk A., Guda A., Soldatov M., Lamberti C., Soldatov A. A room-temperature growth of gold nanoparticles on MOF-199 and its transformation into the $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ phase // Polyhedron. – 2018. – T. 154.

9. Kirichkov M. V., Polyakov V. A., Tereshchenko A. A., Shapovalov V. V., Guda A. A., Soldatov A. V. Synthesis of Palladium Nanoparticles on the Surface of Cerium(IV) Oxide under the Action of Ultraviolet Radiation and Their Characterization // Nanotechnologies in Russia. – 2019. – T. 14, № 9. – C. 435-443.

10. Tereshchenko A., Polyakov V., Guda A., Lastovina T., Pimonova Y., Bulgakov A., Tarasov A., Kustov L., Butova V., Trigub A., Soldatov A. Ultra-Small Pd Nanoparticles on Ceria as an Advanced Catalyst for CO Oxidation // Catalysts. – 2019. – T. 9, № 4. – C. 385.

11. Kirichkov M. V., Bugaev A. L., Skorynina A. A., Butova V. V., Budnyk A. P., Guda A. A., Trigub A. L., Soldatov A. V. In Situ Time-Resolved Decomposition of β -Hydride Phase in Palladium Nanoparticles Coated with Metal-Organic Framework // Metals. – 2020. – T. 10, № 6.