

WNIOSEK

o powołanie Grupy Badawczej

struktury i zastosowań nanokryształów i nanoproszków

Temat

**STRUKTURA NANOKRYSZTAŁÓW I JEJ DYNAMIKA WYZWALANA
REAKCJĄ CHEMICZNĄ NA POWIERZCHNI**

Wnioskodawca

Dr hab. Zbigniew Kaszukur

Zakład V Katalizy na Metalach

telefon 022 343 3284

e-mail: zbig@ichf.edu.pl

URL : orig.link obsolete- current link <http://kaszukur.net.pl>

OPIS PROJEKTU BADAWCZEGO, METODYKA BADAŃ ORAZ CHARAKTERYSTYKA OCZEKIWANYCH WYNIKÓW

1. Cel naukowy i tło poznawcze

Celem projektu jest uzyskanie nowych danych na temat struktury nanokryształów – głównie małych nanokryształów metali oraz dynamiki jej zmian wywoływanych oddziaływaniem związków chemicznych z powierzchnią. Nowość podejścia polega na zastosowaniu oryginalnej, opracowanej w Laboratorium Rentgenowskiej Dyfraktometrii Proszkowej i Spektrometrii IChF metodyki badawczej nazwanej przez nas dyfrakcją nanoproszkową, która wykazała swoją skuteczność w badaniach nanokryształów metali [1-5]. Metoda ta oparta na pomiarach *in situ* dostarcza wyników w środowiskach, dla których bardzo mało jest danych literaturowych, ze względu na trudności zastosowania próżniowych metod nauki o powierzchni w obszarach tzw. luki ciśnieniowej oraz tzw. luki materiałowej (patrz poniżej). Możliwe do uzyskania dane obejmują efekty rekonstrukcji powierzchni pod wpływem adsorpcji/desorpcji, tworzenie związków powierzchniowych, przemiany fazowe wywoływane zmianą rozmiaru nanokryształu lub chemisorpcją itp.

Nadanie odrębnej nazwy technice uzasadnia to, że dla proszków nanokrystalicznych podstawowe prawo dyfrakcji – prawo Bragga-Wulfa (zwane dalej prawem Bragga) przestaje ściśle obowiązywać a położenia refleksów przestają wskazywać na rzeczywiste odległości międzypłaszczyznowe. Jednocześnie zarówno położenia jak i natężenia refleksów mogą się zmieniać zależnie od stanu powierzchni nanokryształów, który można modyfikować *in situ*. Już te fakty wskazują na potencjał metod dyfrakcyjnych w badaniach nanokryształów- możliwość rejestracji subtelnych zmian profili dyfrakcyjnych, których interpretacji, do niedawna nie znano. Tak więc odrębność tej techniki strukturalnej dotyczy zarówno metod pomiarowych jak i metod interpretacji profili dyfrakcyjnych.

Realia nanostruktur zbliżają fizykę i chemię poprzez fakt, że typowe dla nanocząstek zjawiska lokalizacji elektronów (ang. quantum confinement) prowadzą do powstania struktur o zupełnie nowych poziomach elektronowych i charakterze chemicznym (sztuczne pierwiastki), które mogą oddziaływać ze sobą (sztuczne molekuly). Nowa fizyka tych struktur tworzy więc nową chemię. Nanokrystaliczne

cząstki o interesujących zastosowaniach zbudowane są często z pierwiastków dosyć reaktywnych chemicznie (np. pierwiastków metali) bądź mogących się takimi stać wraz ze zmniejszaniem rozmiarów tych cząstek (jak w przypadku nanocząstek złota). Gdy duża frakcja atomów struktury znajduje się na powierzchni cząstek, na właściwości i strukturę materiału może mieć istotny wpływ np. środowisko gazowe w którym wykonuje się badanie (lub próżnia). Dotyczy to zarówno zjawisk chemisorpcji jak i procesów dochodzenia do równowagi termodynamicznej na powierzchni (np. zmieniających szorstkość powierzchni). Dlatego tak istotne dla preparatów nanokrystalicznych jest prowadzenie badań w kontrolowanym środowisku – in situ.

Struktury nanokrystaliczne łączą więc nierozdzielnie problematykę fizyczną i chemiczną i nie można w sensowny sposób badać jedynie ich aspektów fizycznych bądź aspektów chemicznych. Realia fizyko-chemiczne przybliżają również naukę o nanokryształach do zagadnień katalizy – działu chemii o podstawowym znaczeniu praktycznym, którego opis teoretyczny niezwykle rzadko dociera do fundamentów atomistycznych i elektronowych. Reakcje chemiczne zachodzące na powierzchni cząstek np. metali nie muszą być inicjowane w takim samym środowisku jak środowisko atomów na idealnej powierzchni krystalicznej. Adsorbowane molekuly reagentu mogą spowodować, często głęboką, rekonstrukcję powierzchni, tym łatwiej im mniejszy rozmiar nanocząstek a więc również w warunkach, w których nie obserwuje się zmian na powierzchniach monokryształu. Zjawiska takie nie muszą więc być obserwowalne technikami próżniowymi np. techniką dyfrakcji powolnych elektronów (ang. LEED), tym bardziej, że mogą być wyzwalane ciśnieniem gazu reagującego porównywalnym z 1 atm. Fizykochemia powierzchni dokonała już znaczącego postępu elektronowymi technikami próżniowymi takimi jak LEED, EELS, AES, XPS. Sporo wiadomo na temat powierzchniowych struktur wielu adsorbatów, rodzaju rekonstrukcji powierzchni, zmian w charakterze wiązań powierzchniowych itp. pod bardzo małym ciśnieniem adsorbentu [np. 6]. Techniki te napotykają jednak na fundamentalną barierę ciśnienia gazów reakcyjnych w praktycznych warunkach reakcji, kiedy swobodna droga elektronu zmniejsza się do części nm. Problem ten opisywany jako luka ciśnieniowa (ang. pressure gap) dotyczy praktycznego braku wiedzy o strukturze reagującej powierzchni w obszarze ciśnienia reagentów przekraczającego kilka torów (Tr). Wiedza taka byłaby podstawowym krokiem na drodze fizyki i chemii do pełnego, kwantowo-mechanicznego opisu praktycznych procesów chemicznych. Interpretacja zmian dyfrakcyjnych widm nanokrystalicznych in situ jest, zastosowaną tu, jedną z możliwości badań strukturalnych, które nie są ograniczane tą barierą.

Informacje uzyskiwane z interpretacji proszkowych widm dyfrakcyjnych materiałów nanokrystalicznych zmierzonych in situ mają, z natury rzeczy, charakter uśredniony po objętości próbki eksponowanej na wiązkę promieniowania. Z tego względu, interpretacji strukturalnej podlega z reguły nie tylko obraz dyfrakcyjny ale jego zmiana w trakcie odpowiednio prowadzonego procesu fizyko-chemicznego. Do ich interpretacji potrzebne są termodynamicznie sensowne modele atomistyczne w dostatecznie dużej skali wielkości a więc złożone z dużej liczby atomów. W Laboratorium stosujemy modele nanocząstek metalicznych, których atomy oddziałują przy pomocy klasycznego, n-ciałowego potencjału Suttona-Chena, o rozmiarach od kilkuset do dziesiątków tysięcy atomów. Rzeczywiste procesy strukturalne próbujemy naśladować operując technikami numerycznymi dynamiki, statyki molekularnej i minimalizacji konfiguracyjnej techniką Monte-Carlo (algorytm Metropolis), wprowadzając do tych technik więzy. Zastosowanie więzów umożliwia formułowanie poprawnych termodynamicznie modeli imitujących doświadczalny, prowadzony in situ według założonego scenariusza, proces.

Zaproponowany tu mariaż techniki proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej in situ z symulacjami atomistycznymi dla materiałów nanokrystalicznych jest w skali światowej podejściem zupełnie nowym. Szereg procesów strukturalnych w nanokryształach metalicznych zaobserwowano dyfrakcyjnie i zinterpretowano po raz pierwszy w literaturze.

Proponowane techniki umożliwiają rejestrację mierzalnych zmian w obrazie dyfrakcyjnym materiałów nanokrystalicznych zachodzących pod wpływem, często subtelnych, zmian środowiska. Próby

potwierdzenia wyników strukturalnych innymi technikami są niesłychanie trudne jeśli wogóle obecnie możliwe. O technikach próżniowych i ich barierze ciśnieniowej wspomniano powyżej. Rozwijane w ostatnich latach liczne techniki skaningowe (bliskiego pola) jak Mikroskopia Sił Atomowych (AFM), Skaningowa Mikroskopia Tunelowa (STM) i techniki pokrewne, pomimo wielu możliwych trybów pracy i ciągłego ich doskonalenia, napotykać na ogromne problemy przy próbach uzyskania rozdzielczości atomowej dla próbek nanokrystalicznych, szczególnie proszkowych. Pojawiają się natomiast interesujące prace dotyczące badań powierzchni monokrystalicznych in situ w warunkach reakcji [7]. Brak technik strukturalnych in situ stosowalnych do nanokryształów opisywany jest często jako tzw. luka materiałowa (ang. materials gap). Interesującą możliwością jest łączenie kilku technik pomiarowych in situ umożliwiając uzyskanie komplementarnych, niekoniecznie strukturalnych informacji o badanym procesie. Próby takie wymagają jednak budowy coraz bardziej złożonych i kosztownych systemów pomiarowych gdyż odpowiednie rozwiązania nie są dostępne komercyjnie. Proponowana w projekcie metoda badawcza powstała jako narzędzie badań strukturalnych właśnie w obszarze luki materiałowej.

Jak powiedziano powyżej problematyka projektu oraz możliwe wyniki mogą mieć duże znaczenie dla katalizy heterogenicznej co stanowi dodatkową, po poznawczej, praktyczną motywację do jego podjęcia. Również część preparatów do badań w naturalny sposób będzie modelowymi katalizatorami. Plany projektu zakładają zastosowanie rozwijanej techniki badawczej- dyfrakcji nanoproszkowej do problemów zrozumienia zjawisk chemisorpcji na nanokryształach metali i procesów fizyko-chemicznych wywoływanych przez chemisorpcję. Problemy te mają fundamentalne znaczenie dla zastosowania większości nanomateriałów, które w warunkach normalnych mają kontakt z silnie oddziaływującą atmosferą np. z tlenem atmosferycznym, oraz dla programowania właściwości katalizatorów metalicznych.

Dotychczas prowadziliśmy badania nanokrystalicznego palladu i platyny. W ciągu następnych lat planujemy rozszerzyć bazę materiałową badań o nanokrystaliczne złoto i iryd- metale o dużych wartościach czynnika rozpraszania, dla których stosunkowo łatwo jest uzyskać wysoką dyspersję oraz ze względu na rosnące znaczenie złota w katalizie. Umożliwi to zastosowanie opracowanych technik badawczych do najmniejszych nanocząstek metali 1-2nm, dla których efekty powierzchniowe będą najsilniej widoczne i możliwe będzie testowanie podstaw dyfrakcji rtg. Jest to najbardziej interesujący zakres rozmiarów, w którym można spodziewać się powiązania zmian właściwości elektronowych ze strukturalnymi np. w tym obszarze można spodziewać się przejścia Motta (metal-niemetal).

Innym planowanym kierunkiem jest rozwój techniki analizy fourierowskiej profilu linii (znanej jako metoda Warrena-Averbacha) do zastosowania do badania nanokryształów metalicznych, dla których pozorna (obserwowana z prawa Bragga) jak i realna stała sieci (związana z relaksacją powierzchni) zależy od rozmiarów nanokryształu. W takim przypadku klasyczna metoda Warrena-Averbacha nie dostarcza wiarygodnych wyników (co wykazaliśmy w publikacji [8]) i konieczna jest interpretacja sinusowych współczynników rozwinięcia profilu w szereg Fouriera- procedura nie znana w literaturze. Wydaje się, że dołączenie do analizy efektów oddziaływania chemicznego na powierzchni nanokryształów może dodać istotny wymiar do pomiarów dyfrakcyjnych, które mogą stać się cennym źródłem informacji o strukturze powierzchni.

Literatura

1. Z.A.Kaszur, B.Mierzwa,
Segregation in model palladium-cobalt clusters,
Philosophical Magazine A, **77**, 781-800(1998).
2. Kaszcur Z.,
Nanopowder diffraction analysis beyond the Bragg law applied to Palladium.
Journal of Applied Crystallography, **33**, 87-94(2000).
3. Kaszcur Z.,

Powder Diffraction beyond the Bragg law: study of palladium nanocrystals.
Journal of Applied Crystallography, **33**, 1262-1270(2000).

4. Kaszukur Z.,
Direct observation of chemisorption induced changes in concentration profile in Pd-Au alloy nanosystems via in situ X-ray powder diffraction,
[Phys.Chem.Chem.Phys.](#) , **6**, 193-199(2004).
5. Rzeszutarski P., Kaszukur Z.,
Surface reconstruction of Pt nanocrystals interacting with gas atmosphere. Bridging the pressure gap with in situ diffraction.
[Phys.Chem.Chem.Phys.](#) , submitted 2008.
6. Titmuss S., Wander A., King D.A., Chem.Rev., **96**, 1291-1305 (1996).
7. Handbook of Heterogeneous Catalysis, G.Ertl, H.Knözinger, J.Weitkamp editors, Vol.3, Weinheim, VCH, 1997.
8. Hendriksen B.L.M., Bobaru S.C., Frenken J.W.M., Surf.Sci., **552**, 229–242 (2004).
9. Kaszukur Z., Mierzwa B., Pielaszek J.,
Ab initio test of the Warren-Averbach analysis on model palladium nanocrystals.
Journal of Applied Crystallography, **38**, 266–273 (2005).

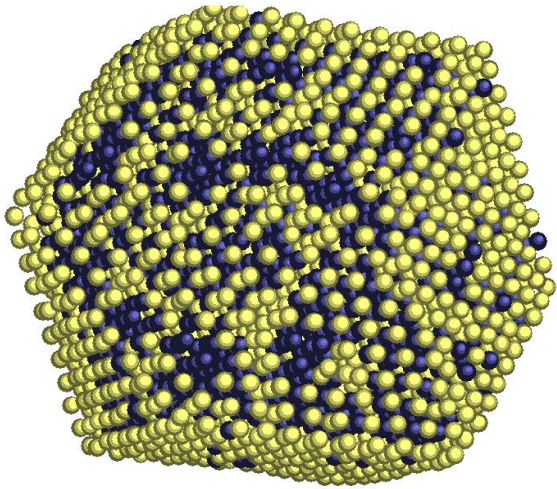
2. Metodyka badań.

Projekt opiera się w największej części na pomiarach dyfrakcyjnych opracowaną metodą dyfrakcji nanoproszkowej. Wymagała ona m.in. modyfikacji układu komercyjnie dostępnego dyfraktometru, opracowania dostosowanych kamer rentgenowskich do pomiarów *in situ* . Wykonano szereg konstrukcji aparaturowych własnych prowadzonych we współpracy z Warsztatami Mechanicznymi IChF, które obecnie umożliwiają korzystanie z opracowanej techniki w bardziej dojrzałej postaci. Wykonano m.in. sterowany komputerowo układ zasilania kamery w gazy wysokiej czystości umożliwiając pełną powtarzalność pomiarów, układy stabilizacji temperaturowej najbardziej czułych elementów elektroniki detektora pozycyjnego INEL CPS120, czy sprzężenie kamery ze spektrometrem mas. W toku rozwoju tej techniki opracowaliśmy również szereg własnych programów do analizy długich serii dyfraktogramów mierzonych w trakcie programowanego procesu.

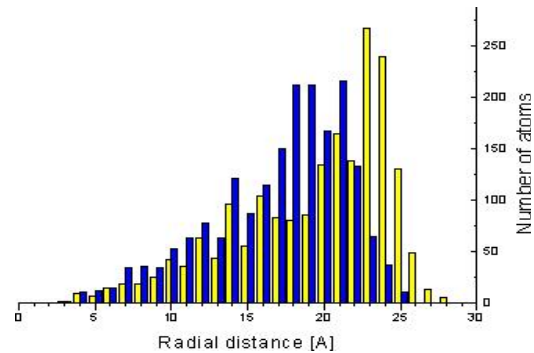
Interpretacja strukturalnych wyników pomiarowych stała się możliwa dzięki opracowanemu przez nas programowi do konstrukcji modeli nanokryształów metali i realizacji szeregu technik numerycznych symulacji atomistycznych. Program ten pod nazwą Cluster jest obecnie dostępny dla systemu operacyjnego Linux z witryny internetowej (<http://www.zbigichf.ayz.pl/wp-content/uploads/2017/01/cluster.tar.gz>)

Prowadzone w Laboratorium prace techniką dyfrakcji nanoproszkowej doprowadziły m.in. do pierwszych w literaturze obserwacji dyfrakcyjnych procesu relaksacji powierzchni nanokryształów metali (Pd), procesu odwracania profilu stężeniowego w stopach bimetalicznych pod wpływem chemisorpcji (rys. 1) czy interpretacji dyfraktogramów nanocząstek metali o lokalnej symetrii 5-krotnej. Efektem było 10 publikacji, w tym w najlepszych z tej dziedziny czasopismach naukowych. W ciągu ostatnich lat specjalnością naukową Laboratorium stały się również badania *in situ* w niskich (do -196°C) i wysokich (do 600°C) temperaturach, w kontrolowanej atmosferze włączając w to wysokotemperaturowe pomiary w atmosferze wodoru. Badania takie są rzadkością w skali światowej i istnieje niewiele komercyjnych konstrukcji kamer rentgenowskich umożliwiających ich bezpieczne prowadzenie. Stały się one możliwe dzięki skonstruowaniu we współpracy z

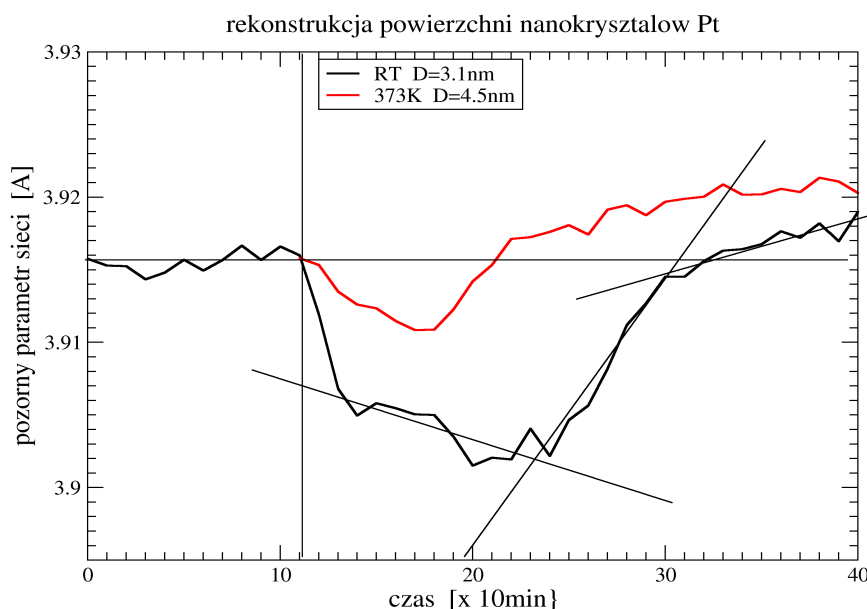
Warsztatami Mechanicznymi IChF szeregu kamer rtg.o różnych systemach grzania/chłodzenia. Badania z ich wykorzystaniem zaowocowały współautorstwem 25 publikacji w ciągu ostatnich 10 lat.



Rys.1. Model segregacji złota na nanokrystalicznym palladzie. Atomy palladu- kolor niebieski.



W ciągu ostatniego roku rozwój nowej techniki badań nanokryształów metali, nazwanej przez nas dyfrakcją nanoproszkową, doprowadził do przełomu. Po raz pierwszy udało się technikami dyfrakcji rentgenowskiej w warunkach normalnego ciśnienia (a więc w obszarze tzw. luki ciśnieniowej) powtarzalnie zaobserwować przebieg rekonstrukcji powierzchni nanokryształów platyny w paru temperaturach przy ekspozycji z wodoru do helu (rysunek 2). Uzyskano wyniki wystarczająco dokładne aby przeanalizować kinetykę tego procesu, oszacować energię jego aktywacji oraz objętość adsorbowaną przypisując nadmiar adsorbowanego wodoru procesowi spilloveru wodoru z platyny na nośnik. Po raz pierwszy udało się więc powiązać w jednym eksperymencie pomiar desorpcji wodoru ze zmianami struktury kryształitów w jego trakcie. Wyniki są w trakcie publikowania.



Rys 2. Ewolucja mierzonej stałej sieci (z położeń refleksów dyfrakcyjnych) preparatu nanokrystalicznej platyny osadzonej na krzemionce po ekspozycji z H_2 do He (prawa strona wykresu). Ewolucja ilustruje fazy rekonstrukcji powierzchni wywołanej desorpcją wodoru dla preparatów w temperaturze pokojowej oraz w $100^\circ C$.

Proponowany projekt badawczy będzie się również opierał o współpracę z IF PAN w zakresie wykorzystania transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz z kilkoma grupami IChF w celu charakteryzacji materiałów.

Ze względu na fundamentalne związki tematyki badawczej z problematyką katalizy heterogenicznej naturalna jest tu stała współpraca z zespołem katalitycznym Zakładu V. Część badanych obiektów będzie również mieć znaczenie katalityczne co stanowi dodatkową motywację do podjęcia tych zagadnień.

3. Charakterystyka oczekiwanych wyników

Oczekiwany wynikami projektu ze względu na jego zasadniczo poznawczy charakter będą publikacje w międzynarodowych czasopismach. Nie wykluczamy wniosków patentowych.

WYKONAWCY

Dr hab. Zbigniew Kaszkur – kierownik
mgr inż. Piotr Rzeszutarski – doktorant
dr Bogusław Mierzwa
dr Dymitro Lisovitskiy
dr Wojciech Juszczak

FINANSOWANIE BADAŃ

1. Fundusze statutowe
2. W lipcu 2008 wystąpiono o finansowanie projektu badawczego własnego pt. "Rekonstrukcja powierzchni nanokryształów metali"
3. Planowane wystąpienie z wnioskiem o wspólny grant francuski Carbone Lorraine z grupą prof. G.Furdin (UniUniversité Henri Poincaré- Nancy) oraz w następnej kolejności o grant europejski.