

Государственный контракт от 8 июня 2009 г. № 02.518.11.7128

на выполнение НИР по теме «Исследование структуры низкопроцентных и высокодисперсных катализаторов 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 и материалов»,
мероприятие 1.8 Программы)

Шифр:	«2009-07-1.8-00-03-120»
Период выполнения	8 июня 2009 г. - 15 сентября 2010 г.
Исполнитель:	Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск
Цель работы	<p>Проведение исследований в области: новых перспективных материалов, нанотехнологий с использованием методов активного физического воздействия (радиация, плазма, СВЧ-излучение, ультразвук и др.).</p> <p>Проведение исследований и обеспечение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, проводимых организациями Российской Федерации, с предоставлением возможности использования методов научных исследований, разработанных или освоенных для уникальной установки - станции EXAFS спектроскопии.</p> <p>Развитие материально-технической базы УСУ путем дооснащения имеющихся специализированных комплексов (лабораторий) приобретаемым научным оборудованием для обеспечения и развития исследований в форме коллективного пользования</p>

1. Актуальность проекта

На сегодняшний день EXAFS является одним из наиболее мощных структурных методов активно применяющихся в области катализа и наноматериалов. Для исследования структуры низкопроцентных катализаторов которые, как правило, являются рентгеноаморфными, другие методы не применимы. Поскольку состояние и структура катализаторов и наноматериалов существенно зависят внешних физических и химических параметров, особый интерес представляет возможность реализации *in situ* методик записи спектров рентгеновского поглощения, т.е. в условиях близких к условиям проведения реальных технологических процессов. Это особенно актуально, например, с точки зрения изучения собственно процессов синтеза катализаторов, а также выявления причин дезактивации катализаторов, происходящей под воздействием реакционной среды. Более того, химический состав и структура активного компонента в условиях вакуума или инертной атмосферы могут существенно отличаться от химического состава и структуры катализато-

ра в условиях протекания каталитического процесса. Соответственно, в рамках данного контракта планируется реализовать методики получения *in situ* спектров EXAFS и XANES непосредственно при обработке исследуемых материалов различными реакционными смесями в широком диапазоне температур и давлений. Реализация этих методик в рамках данного проекта позволит обеспечить высококвалифицированное сопровождение проектов по разработке новых катализаторов для большого числа организаций.

2. Разрабатываемая продукция

2.1. Номенклатура продукции, разрабатываемой в рамках проекта

- наноструктура и морфология активного компонента палладиевых катализаторов (с содержанием Pd от 0.5 до 0.05 масс.%) селективного гидрирования ацетилена в зависимости от содержания Pd и типа носителя;
- наноструктура и морфология активного компонента низкопроцентных нанесенных платиновых катализаторов (с содержанием Pt от 0.1 до 1.0 масс.%) обезвреживания токсичных выбросов автомобильного транспорта;
- наноструктура и кристаллохимические особенности активного компонента сложных оксидных катализаторов на основе MoVNb для селективного окисления углеводов;
- структура основных полиоксопероксокомплексов вольфрама, активных в реакциях каталитического окисления и окислительного расщепления по связи C=C органических соединений с получением продуктов тонкого органического синтеза, в том числе, биологически активных соединений;
- методика исследования наноматериалов в условиях, близких к проведению каталитической реакции (вариант *in situ*), используя рентгеновское излучение в вариантах «на пропускание» и рентгеновской флюоресценции.

2.2. Характеристика разрабатываемой продукции

Обеспечение генерации знаний в области:

- строения активного компонента катализаторов для промышленно важных процессов - селективного гидрирования ацетилена (очистка сырья в многотоннажном процессе производства полиэтилена), селективного окисления (многотоннажные процессы производства мономеров, производство продуктов тонкого органического синтеза, в том числе, биологически активных соединений);
- разработки новых подходов к получению каталитически активных гетерометаллических материалов для процессов нефтепереработки.

Достижение следующих технических характеристик:

- возможность определения локального окружения атомов (межатомные расстояния, координационные числа), находящихся в объёме, на поверхности или в приповерхност-

- ных слоях, для рентгеноаморфных образцов в жидком и твердом состояниях, высокодисперсных объектов (катализаторов, наноматериалов) в условиях, близких к эксплуатационным, включая температуру и газовую среду;
- регистрацию рентгеновских спектров для всех элементов Периодической системы, начиная с титана, для концентрации исследуемого химического элемента не менее 0.1 масс.%;
 - определение зарядового состояния химического элемента и структуры его локального окружения (химическая природа соседних атомов, межатомные расстояния и координационные числа) со следующими погрешностями: а) для межатомных расстояний в области 1.5 - 6 Å с погрешностью $\pm 0.5-1\%$; б) для координационных чисел с погрешностью $\pm 10\%$;
 - возможность съёмки реакционно-активных соединений и катализаторов в инертных условиях, а также исследование образцов при температурах от 77 до 900 К в условиях заданной атмосферы;
 - возможность регистрации спектров при температурах от 77 до 900 К в герметичных кюветах с окнами для рентгеновского излучения, сделанными из бериллия или органических пленок (лавсан, тефлон), которые позволяют перегружать образцы из реактора без контакта с воздухом, и обеспечить возможность проводить во время съёмки спектров сорбцию реагентов на образец в статических условиях.

Аналогичные исследования наноструктуры и морфологии активного компонента низкопроцентных нанесенных платиновых катализаторов обезвреживания токсичных выбросов автомобильного транспорта, а также наноструктуры и кристаллохимических особенностей активного компонента сложных оксидных катализаторов на основе MoVNb для селективного окисления углеводородов выполняются на станции BM26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF), Гренобль, Франция

3. Характеристика выполненных работ

Для достижения основной цели контракта выполнены следующие методические работы:

1) Проведена доукомплектация УСУ необходимым оборудованием. Изготовлены кюветы для регистрации "in situ" спектров EXAFS. Проведена модернизация многоэлементного рентгено-флюоресцентного детектора, обеспечивающего регистрацию спектров рентгеновского поглощения при концентрациях элемента до 0.01%. Приобретен и установлен источник бесперебойного питания на 2.5 кВт, повышающий помехозащищенность системы электропитания регистрирующего тракта спектрометра.

2) Разработана и испытана методика регистрации спектров EXAFS в контролируемой атмосфере в отпаянных кюветах. Данная методика позволяет производить измерения

в контролируемых условиях для иногородних организаций без присутствия потребителей, с приготовлением образцов в организации заказчике и пересылкой их в отпаянных контейнерах.

3) Разработана технологическая схема установки для методики измерений EXAFS спектров в ходе синтеза, тренировки или реакции в динамическом режиме. Сконструированы и изготовлены система подачи газов и кюветное отделение.

На основе разработанных методик проведены исследования и получены следующие основные результаты:

1. Установлена наноструктура и морфология активного компонента палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена в зависимости от содержания палладия и типа носителя. Показано, что для носителя - столбчатого графита активным компонентом является моноатомный палладий. Зарядовое состояние палладия в основном нульвалентно, но существует перенос заряда с атома металла на носитель. Для носителя - сибунита не происходит до конца разложение исходных нитратных соединений и палладий также присутствует в виде "палладий дельта плюс" в моноатомном состоянии.

2. Установлена наноструктура и морфология активного компонента низкопроцентных нанесенных платиновых катализаторов (с содержанием платины в катализаторах 0.1-1.0 масс.%) обезвреживания токсичных выбросов автомобильного транспорта.

Для нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ высокодисперсных платиновых катализаторов с различным размером частиц активного компонента показана возможность регулирования состояния нанесенной платины на поверхности носителя при варьировании условий приготовления катализатора. Методами спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES/EXAFS) установлена локальная структура и электронное состояние нанесенной платины. Показано, что на поверхности носителя в зависимости от способа приготовления могут быть получены различные формы платиновых частиц - объемные или поверхностные оксиды Pt(II) или Pt(IV), смешанные металл-оксидные структуры, объемные частицы металлической платины и двумерные поверхностные частицы Pt⁰, сильно взаимодействующие с носителем.

Проведено исследование стабилизации поверхностных форм платины в низкопроцентных нанесенных монодисперсных платиновых катализаторах на носителях различной природы (C, SiO₂, TiO₂), отличных от ранее исследованного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, методами XAFS спектроскопии. В качестве основных объектов для исследования генезиса формирования активного компонента исследовались образцы исходных (частично окисленная форма) и восстановленных в токе водорода катализаторов. Были зарегистрированы PtL₃ спектры серии исходных (оксидных) и восстановленных монодисперсных платиновых катализаторов, стабилизированных на углеродном носителе (сибунит) и оксидных носите-

лях (SiO_2 , TiO_2 -анатаз) с различным размером частиц активного компонента. Зарядовое состояние активного компонента и поверхностный фазовый состав катализаторов изучены методом XANES, дополнительно по данным ПЭМВР определены морфология и размер наночастиц. С помощью метода XAFS исследована структура локального окружения и состояние платины в образцах катализаторов. Использована методика оценки фазового состава с учетом наноразмерных эффектов и изменения степени окисления металла активного компонента по полученным данным. Показано влияние природы носителя на морфологию и фазовый состав наночастиц активного компонента, представляющего собой высокодисперсные дефектные металлические или многофазные металл-оксидные системы. Рассмотрены возможные варианты структурных моделей и причины стабилизации различных поверхностных форм активного компонента под воздействием носителя и предыстории катализатора.

3. Установлена наноструктура и кристаллохимические особенности активного компонента сложных оксидных катализаторов на основе MoVNb для селективного окисления углеводородов.

Методом EXAFS-спектроскопии исследована локальная структура и распределение катионов в Mo-Nb и V-Mo-Nb оксидах со структурой типа Me_5O_{14} , активных в окислительных превращениях этана. Показано, что в аморфном (или нанокристаллическом) состоянии имеются фрагменты структуры Me_5O_{14} в виде звездочек из пентагональных бипирамид MeO_7 , соединенных с MeO_6 октаэдрами по ребрам, расположенные в разупорядоченной матрице из октаэдров. Выявлены возможные кристаллографические позиции, занимаемые катионами ванадия. Эти результаты получены при исследовании образцов $\text{V}_{0.3}\text{MoNb}_{0.37}\text{O}_x$, прокаленных при температуре 400°C (аморфный) и 550°C (кристаллический), образцов $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{Te}_{0.23}$, $\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.37}$ и $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}$, приготовленных при различных условиях, включая аморфную и кристаллическую форму. Изучено состояние ванадия в этих катализаторах, которое не может быть определено другими структурными методами. Установлено, что максимальная степень искажения наблюдается для V_2O_5 , а минимальная для окристаллизованного катализатора. С помощью метода EXAFS показано, что для аморфного оксида интенсивность максимумов, отвечающих расстояниям между ванадием и катионами молибдена или ниобия, находится на уровне шума, в то время как при том же уровне шума аналогичные пики для кристаллического оксида четко наблюдаемы. Это свидетельствует о большем разбросе межатомных расстояний в рентгеноаморфном оксиде.

4. Проведены исследования по установлению строения раствора каталитически активной системы на основе пероксокомплексов вольфрама и последующего контроля за изменением ее строения в ходе реакции. Проведены исследования с привлечением метода

EXAFS спектроскопии с целью установления структуры образующихся пероксокомплексов в процессе взаимодействия водных растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислоты и пероксида водорода. Показано, что при синтезе пероксокомплекса с использованием в качестве предшественника фосфорновольфрамовой гетерополикислоты происходит два основных типа изменений в ее структуре. Во-первых, уменьшается до димеров ядерность комплекса, который исходно является структурой W_{12} , при этом во всех случаях расстояние W-W сохраняется. Во-вторых, меняется симметрия кислородного окружения вольфрама. При изучении структуры выделенного комплекса $\{[(n-C_4H_9)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, используемого как катализатор в виде раствора в ацетонитриле, было установлено, что кривые РРА для комплекса в кристаллическом виде и комплекса, растворенного в ацетонитриле, полностью совпадают. Это свидетельствует о том, что структура комплекса при растворении сохраняется.

5. Проведено исследование изменений структуры аниона $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ в зависимости от природы органического катиона. Показано, что замена катионов приводит к структурной перестройке аниона вплоть до его распада до димеров. Обнаружены расстояния вокруг атома вольфрама в районе 2.9А, не относящиеся к структуре комплекса. Проведено исследование структуры комплексов в условиях модельной каталитической реакции окисления циклогексена. Показано, что основные изменения в окружении вольфрама происходят в той же области - 2.9 А. Полученные данные позволяют говорить о сильном влиянии сольватации на строение и реакционную способность таких катализаторов.

6. Для исследования наноматериалов в условиях, близких к проведению каталитической реакции (вариант *in situ*), разработана и испытана методика регистрации спектров EXAFS в контролируемой атмосфере в отпаянных кюветах. Данная методика позволяет производить измерения в контролируемых условиях для иногородних организаций без присутствия потребителей, с приготовлением образцов в организации заказчика и пересылкой их в отпаянных контейнерах. С помощью этой методики были изучены процессы приготовления биметаллических Pd/Ga₂O₃, катализаторов селективного гидрирования ацетилена до этилена, а также исследован *in situ* процесс синтеза PtSn сплава в Pt-Sn/TiO₂ катализаторах.

Разработана конструкция поликапиллярных рентгеновских линз для синхротронного излучения с целью повышения чувствительности и уменьшения объема исследуемого вещества.

Изготовлена установка позволяющая проводить измерения спектров EXAFS в контролируемой атмосфере в токе газа при заданной температуре.

7. Для разработки нового поколения нанесенных металлических катализаторов, в частности, катализаторов низкотемпературного синтеза аммиака определена морфология на-

ночастиц активного компонента и распределение активного компонента по объему и поверхности носителя на всех стадиях приготовления.

Изучены катализаторы следующего состава: 4%Ru/Сибунит нанесенный из аммиачного комплекса рутения; 4%Ru/Сибунит + 8.7% RbNO₂; 4%Ru/Сибунит + RbNO₂ (8.7% Rb), прокаленный в токе Ar при 350 °С; 4%Ru/Сибунит + RbNO₂ (8.7% Rb), прокаленный в токе Ar при 350 °С, восстановленный в токе H₂ при 350 °С; 4%Ru/Сибунит + RbNO₂ (8.7% Rb), восстановленный в токе H₂ при 350 °С, прокаленный в токе Ar при 350 °С; 8.7 % Rb/сибунит RbNO₂, прокаленный в токе Ar при 350 °С; 8.7 % Rb/сибунит RbNO₂, прокаленный в токе Ar при 350 °С, восстановленный в токе H₂ при 350°С.

Для всех образцов снимались EXAFS и XANES спектры рутения и рубидия. Установлено, что рутений восстанавливается до металлического состояния уже при прокалке в аргоне. Последующая прокалка в водороде не производит изменений. При такой последовательности операций формировались столбчатые наночастицы металлического рутения с развитыми боковыми гранями. При обратной последовательности операций (восстановление в водороде и затем прогрев в аргоне) формировались уплощенные частицы с развитой базальной гранью. Каталитическая активность проявлялась для первой последовательности (прогрев в аргоне и затем восстановление в водороде). При введении рубидия структура наночастиц рутения не меняется, но меняется электронное строение рутения, что проявляется в XANES спектрах. Происходит подзарядка рутения. Рубидий не осуществляет прямого контакта с рутением и растворен в сибуните. Подзарядка происходит за счет переноса заряда по носителю.

8. Исследовано состояние атомов Ni, Zn, Pd в биметаллических нанесенных катализаторах на примере модельных катализаторов, полученных на основе биядерных комплексов PdM(m-OOCMe)₄L (M = Ni, Zn, L = MeCN). Детально исследовалось состояние металлов и локальная структура исходных и восстановленных (в мягких условиях) модельных Pd-M катализаторов. Были зарегистрированы спектры EXAFS и XANES (Pd-K, Ni-K, Zn-K) для: а) исходного образца Pd-Ni, б) исходного образца Pd-Zn, в) восстановленного образца Pd-Ni, г) восстановленного образца Pd- Zn. Показано, что в исходных образцах палладий, никель и цинк находятся преимущественно в виде Pd(2+), Ni(2+), Zn(2+), тогда как в восстановленных образцах происходит образование металлических сплавов переменного состава из биметаллических наночастиц. Подробно рассмотрены возможные варианты структурных моделей. Дополнительно наносистема была исследована методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и элементного анализа. Данные всех использованных методов хорошо согласуются между собой.

9. Выполнено исследование локальной структуры и состояния атомов палладия и марганца в промежуточных соединениях (на стадии геля) и конечных продуктах (гетерометаллических нанокompозитных катализаторах), полученных на основе гетеробиметаллических карбоксилатных комплексов палладия. Методом XAFS (XANES/EXAFS) спектроскопии исследованы нанесенные образцы #1 – Pd-Mn/TiO₂ (гель) и #2 – Pd-Mn/TiO₂ (оксид), предоставленные ИНХС РАН. Анализ полученных структурных данных показывает, что для промежуточных соединений (на стадии геля) в исследованных модельных Pd-Mn системах, по-видимому, происходит образование дефектной нанофазы зарождения оксида палладия, состоящей как из остатков (фрагментов) исходных комплексов Pd-Mn, так и наночастиц PdO. Тогда как в конечных продуктах (гетерометаллических нанокompозитных катализаторах), полученных на основе гетеробиметаллических карбоксилатных комплексов палладия, происходит образование высокодисперсной нанофазы оксида палладия, стабилизированной на оксидном носителе TiO₂. Искажения локальной структуры (в сравнении с реперным массивным PdO) для данных наночастиц, по-видимому, связаны как с размерными эффектами, так и влиянием ионов второго металла - Mn. Установлено наличие искаженных (дефектных) поверхностных нанофаз - MnO_x. Однако по всей видимости большая часть ионов марганца внедряется в приповерхностную структуру анатаза. При этом происходит стабилизация изолированных локализованных по дефектам ионов и образование сложной нанофазы взаимодействия MnO_x-TiO_y.

10. Исследованы исходные поликарбоксилатные комплексы платины и палладия, термо-окисленные на воздухе, восстановленные в водороде. Показано, что в случае Pt-Pd образца, прошедшего термообработку на воздухе, со стороны платины идет формирование сложной металлоксидной фазы (либо оксид + металл), тогда как со стороны палладия идет образование высокодисперсной фазы оксида палладия – PdO. При мягкой (до 250С) восстановительной обработке в водороде образуются преимущественно металлические платиновые и палладиевые наночастицы. Присутствует незначительный вклад окисленной фазы - PdO. Следует отметить, что образование сплавов, по-видимому, не происходит (либо вклад данной фазы весьма мал).

11. Проведено исследование модельных Pd-Co наносистем, катализаторов на основе поликарбоксилатных комплексов платины и палладия, а также основные полиоксопероксокомплексы вольфрама. Детальный комплексный анализ полученных данных дает основание предположить, что в исследованных модельных Pd-Co системах происходит сильное взаимодействие палладия и кобальта, наносимых на TiO₂ (анатаз) из гетеро-ядерного ацетатного металлокомплекса уже на стадии соосаждения. Ионы Co встраиваются в структуру носителя - TiO₂, образуя смешанные оксидные соединения, на которых преимущест-

венно закрепляется палладий, также образуя оксидные структуры, модифицированные взаимодействием со вторым металлом.

По-видимому, в локальном окружении, как кобальта, так и палладия присутствуют расстояния до титана носителя. Соединения кобальта и палладия не являются стехиометрическими, но проявляют особенности структур, характерных для смешанных оксидов. Большая часть палладия находится в виде модифицированного таким взаимодействием оксида палладия.

12. Изучены биядерные комплексы состава $PdM(m-OOCMe)_4L$ и $PtM(m-OOCMe)_4L$ ($M = Co, Ni, Zn, L = MeCN$), определено их строение и их превращение в процессе термообработки. Показано, что в исходных образцах палладий, никель и цинк находятся преимущественно в виде $Pd(2+), Ni(2+), Zn(2+), Co(2+)$, тогда как в восстановленных образцах при 300С происходит образование металлических сплавов переменного состава из биметаллических наночастиц. Наиболее однородный состав имеют $PdZn$ наночастицы. Для $PdCo$ наночастиц поверхность обогащена кобальтом. Для $PdNi$ наночастиц - палладием.

Изучены наноструктура и морфология биметаллических нанесенных катализаторов, полученных с использованием биядерных $PdM(m-OOCMe)_4L$ ($M = Co, Ni, Zn, L = MeCN$), на всех стадиях приготовления.

Исследовалось состояние металлов и локальная структура исходных и восстановленных (300С) модельных $Pd-M$ катализаторов. Показано, что в исходных образцах палладий, никель и цинк находятся преимущественно в виде $Pd(2+), Ni(2+), Zn(2+), Co(2+)$ и строение окружения элементов такое же как в исходных комплексах. В восстановленных образцах происходит образование металлических сплавов переменного состава из биметаллических наночастиц.

При проведении НИР обеспечено достижение основных технических характеристик:

1. Обеспечена возможность определения локального окружения атомов (координационное число, межатомные расстояния), находящихся в объёме, на поверхности или в приповерхностных слоях, для рентгеноаморфных образцов в жидком и твердом состояниях, высокодисперсных объектов (катализаторов, наноматериалов) в условиях близких к эксплуатационным.

2. Достигнута возможность регистрации рентгеновских спектров для концентрации исследуемого химического элемента не менее 0.1 масс.%, которая определяется энергетическим интервалом регистрируемого рентгеновского излучения, который составляет 4.5-32кэВ.

3. Для образцов, содержащих Pt, Pd, Ru, Co, Ni, Zn, V, зарегистрировано более 500 рентгеновских спектров К краев поглощения (ионизация 1s уровня); для образцов, содер-

жащих Pt, W, Eu, Ce, La, зарегистрировано 300 рентгеновских спектров L_3 краев поглощения (ионизация $2p_{3/2}$ уровня).

4. Методики подготовки образцов обеспечивали возможность съёмки реакционно-активных соединений и катализаторов в инертных условиях, а также исследование образцов при температурах от 77 до 900 К в условиях заданной атмосферы.

5. Протяженность спектров поглощения на К краях соответствующих элементов, погрешность измерения в точке и погрешность определения шага сканирования были определены в ходе метрологической аттестации спектрометра.

6. Погрешность определения межатомных расстояний и координационных чисел для спектрометра также была определена в ходе метрологической аттестации спектрометра с использованием стандартного образца предприятия СОП-М00-ИК также аттестованного. В качестве стандартного образца использовалась медная фольга.

Погрешность определения зарядового состояния химического элемента и структуры его локального окружения (химическая природа соседних атомов, межатомные расстояния и координационные числа) составила:

- для межатомных расстояний в области 1.5-6 Å с погрешностью $\pm 0.5-1\%$,
- для координационных чисел с погрешностью $\pm 10\%$.

7. Исследованы 8 образцов катализаторов селективного гидрирования ацетилена: 3 образца Pd/нанонить углерода с концентрацией палладия 0.5, 0.25 и 0.05%; 1 образец Pd-Ag/нанонить катализатор; 4 образца Pd/сибунит с концентрацией палладия 0.5, 0.1, 0.25 и 0.05% .

8. Изучены модельные и опытные образцы металлических рутениевых катализаторов низкотемпературного синтеза аммиака, определена морфология и распределение активного компонента по объему и поверхности носителя.

9. Изучены модельные и опытные образцы низкопроцентных нанесенных платиновых катализаторов на всех стадиях приготовления с содержанием платины в катализаторах 0.1-1.0 масс. %.

10. Изучены биядерные комплексы состава $PdM(m-OOCMe)_4L$ и $PtM(m-OOCMe)_4L$ ($M = Co, Ni, Zn, L = MeCN$), определено их строение и их превращение в процессе термообработки.

11. Изучены строение и каталитические свойства сложных MoVNb оксидных катализаторов для процессов окисления.

12. Изучены основные полиоксопероксокомплексы вольфрама в растворах, определено строение и их превращение в модельной реакции каталитического окисления.

В процессе выполнения НИР достигнуты следующие основные технико-экономические требования:

1. Проведенные исследования с использованием УСУ обеспечили генерацию знаний в научной области строения активного компонента катализаторов для промышленно важных процессов - селективного гидрирования ацетилена (очистка сырья в многотоннажном процессе производства полиэтилена), селективного окисления (многотоннажные процессы производства мономеров, производство продуктов тонкого органического синтеза, в том числе, биологически активных соединений); в области разработки новых подходов к получению каталитически активных гетерометаллических материалов для процессов нефтепереработки.

2. Полученные результаты и разработанные методы ориентированы на широкое применение в научно-исследовательских институтах.

3. Разработанные методы исследования обеспечивают контроль за изменениями состояния активной фазы катализатора после проведения каждого этапа его приготовления и активации, позволяющего изучать формирование активных центров катализаторов; расширение природы исследуемых объектов (изучение композитных материалов, находящихся в рентгеноаморфном состоянии, включая растворы и живые системы); изучение объектов в условиях *in situ* или *in viva* (живые системы), при более низких концентрациях исследуемого химического элемента.

4. Проведены мероприятия по текущему содержанию и модернизации УСУ, созданы условия для достижения высоких значений загрузки УСУ, была разработана программа развития УСУ на 2009-2010 годы.

5. Выполнены работы по обеспечению 21 исследования и оказанию услуг сторонним научным организациям на УСУ.

4. Области и масштабы использования полученных результатов

Преимущественная специализация станции EXAFS-спектроскопии - исследование высокодисперсных объектов - катализаторов, наноматериалов, функциональных материалов. Метод EXAFS позволяет изучать структуру локального окружения атомов избранного химического элемента (координационное число, межатомные расстояния). В зависимости от применяемой методики анализируются объём, поверхность либо приповерхностные слои вещества.

Результаты EXAFS-исследований предназначены для использования при создании новых эффективных катализаторов ряда промышленно-важных процессов, а также в области металлоорганической химии, добывающей промышленности и микроэлектроники.

5. Показатели выполнения контракта

Показатель	2009 г.		2010 г.		Всего	
	план	факт	план	факт	план	факт
Объем финансирования, млн. руб. в том числе:	2.4	2.4	2.5	2.5	4.9	4.9

Показатель	2009 г.		2010 г.		Всего	
	план	факт	план	факт	план	факт
бюджетные средства, млн. руб.	2.4	2.4	2.5	2.5	4.9	4.9
внебюджетные средства, млн. руб.	-	-	-	-	-	-
Объем продаж (выручки от реализации) новой и усовершенствованной высокотехнологичной продукции, произведенной в результате реализации проекта, млн. руб.	-	-	-	-	-	-
в том числе НДС, млн. руб.	-	-	-	-	-	-
в том числе объем экспорта новой и усовершенствованной высокотехнологичной продукции, произведенной в результате реализации проектов, млн. руб.	-	-	-	-	-	-

Руководитель работ по проекту
Зам. директора Института катализа СО РАН,
чл.-корр. РАН В.И. Бухтияров
2010 г.