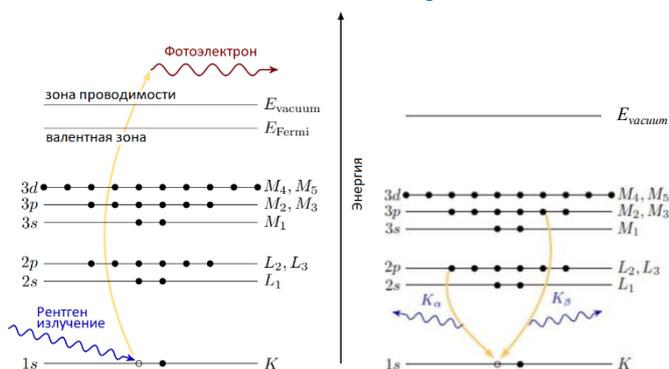


## Методика XAFS-спектроскопии

Группа компаний ЭМТИОН

+7(499) 390-90-81  
info@mteon.ru  
www.mteon.ru

## Тонкая структура спектра поглощения X-ray



Тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS) - спектр поглощения рентгеновских лучей, демонстрирующий осцилляции зависимости коэффициента поглощения вещества от энергии поглощаемого электромагнитного излучения вблизи края поглощения. Эти осцилляции дают информацию об электронной и атомной структурах исследуемого вещества. Это один из самых чувствительных методов для исследования ближнего порядка.

### 👍 Особенности метода

# 01

Тонкая структура спектра поглощения рентгеновских лучей возникает из-за вклада атомов около поглощающего атома, в основном определяемого ближним порядком и не зависящего от кристаллической структуры. Поэтому его можно использовать как для изучения кристаллических материалов, таких как изучение активных центров на катализаторах, структур поверхностного слоя, металлопротеинов в биологических ферментах и аморфных материалах, так и для изучения жидких и газообразных веществ.

# 02

Различные хим. элементы имеют различные края поглощения рентгеновских лучей. Прецизионно регулируя энергию падающих рентгеновских фотонов около края поглощения определенного атома, измеряется локальное окружение только этого атома без помех со стороны других атомов. Таким образом, на основе изучения различных краев поглощения по отдельности можно получить более полную информацию об исследуемом материале в целом.

# 03

Зависимость амплитуды рассеяния от координационного числа позволяет определить количество ближайших атомов и связей, а измерение расстояния между атомами может быть проведено с точностью до 0,01 ангстрема.

## Тех. характеристики

# Лабораторный XAFS-спектрометр

Модель	XAFS-500	XAFS-500A	XAFS-3000
Энергетический диапазон	5-15 keV	4.5-20 keV	4.5-25keV
Энергетическое разрешение	1-2 eV около края	0.5-1.5 eV около края	0.5-1 eV около края
Максимальный поток рентгеновского излучения на образце	500 000 photons/(sec-eV)	1 000 000 photons/(sec-eV)	2 000 000photons/(sec-eV)
Рентгеновская трубка	1.2kW Mo	1.6kW Mo	2kW Mo/W
Монохроматор	Si 10 sets	Si 8 sets and Ge 4 sets	Si 10 sets and Ge 5 sets
Повторяемость по энергии	<50 meV	<40 meV	<30 meV
Автоматическая смена образцов	на 8 образцов	На 16 образцов	На 16 образцов
XES режим измерения	Опционально	Да	Да
In-situ изменение	Нет	Электрохимия, фотокатализ, работа батарей	Измерения при высоких температурах газы– твердые вещества, электрохимия, фотокатализ, работа батарей
Запасные детали	1 Мо рентгеновская трубка	2 Мо рентгеновских трубки	2 Мо и 2 W рентгеновских трубки
Гарантия	На детектор - 1 год, на остальные части - 2 года	2 года	3 года
Время доставки (до местного отделения)	4 месяца	6 месяцев	8 месяцев

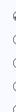
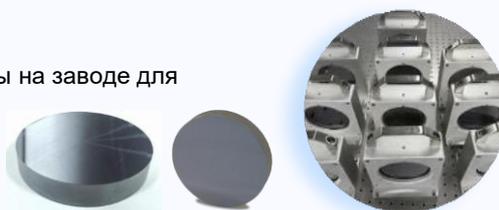


### Небольшой лабораторный прибор, удобный в работе

- ✓ Поддерживает функцию быстрого сканирования;
- ✓ Поддерживает расширенные функции, такие как in-situ сканирование
- ✓ Эргономичный дизайн, удобный в использовании
- ✓ Встроенное запатентованное программное обеспечение, с пресетами для быстрых измерений
- ✓ Быстрое переключение между образцами и режимами измерений в один клик
- ✓ Удаленная передача данных, отображение в реальном времени процесса измерения и результатов
- ✓ Профессиональная техническая поддержка и поддержка в анализе данных
- ✓ Сертифицированная радиационная безопасность и пользовательская безопасность

## Изогнутый кристалл-монокроматор

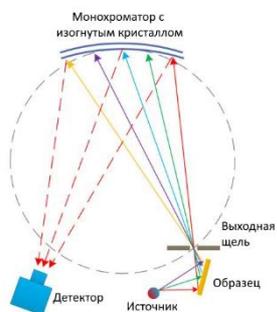
- ✓ Наборы кристаллов-монокроматоров ориентированы так, чтобы обеспечить оптимальное покрытие по энергиям
- ✓ Кристалл-монокроматоры пре-коллимированы и настроены на заводе для быстрой сборки и запуска прибора
- ✓ Изогнутые кристалл-монокроматоры могут быть кастомизированы для конкретных задач и энергетических диапазонов



## Режимы



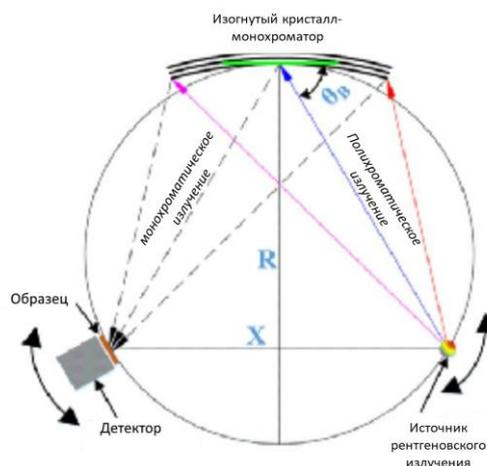
-XAFS режим-



-XES режим-

## Механизм сканирования по энергии

- ✓ Запатентованный механизм сканирования
- ✓ Прецизионное синхронное движение рентгеновского источника, кристалл-монокроматора, образца, детектора
- ✓ Высокая точность и разрешение, хорошая стабильность



## ПРИЛОЖЕНИЯ



### Новая энергетика

Аккумуляторные батареи, топливные элементы, фотокатализ, материалы для хранения водорода, и т. д.



### Материаловедение

Сложные системы и неупорядоченные материалы, радионуклиды, исследования поверхностей и интерфейсов, электрохромные материалы и т. д.



### Катализ

Гетерогенный катализ, катализатор на основе наночастиц, одноатомный катализатор и т. д.



### Науки о жизни

Биомиметические материалы и механизм действия биомолекул металлов, токсикология лекарственных средств и динамический процесс миграции металлов в живых организмах.

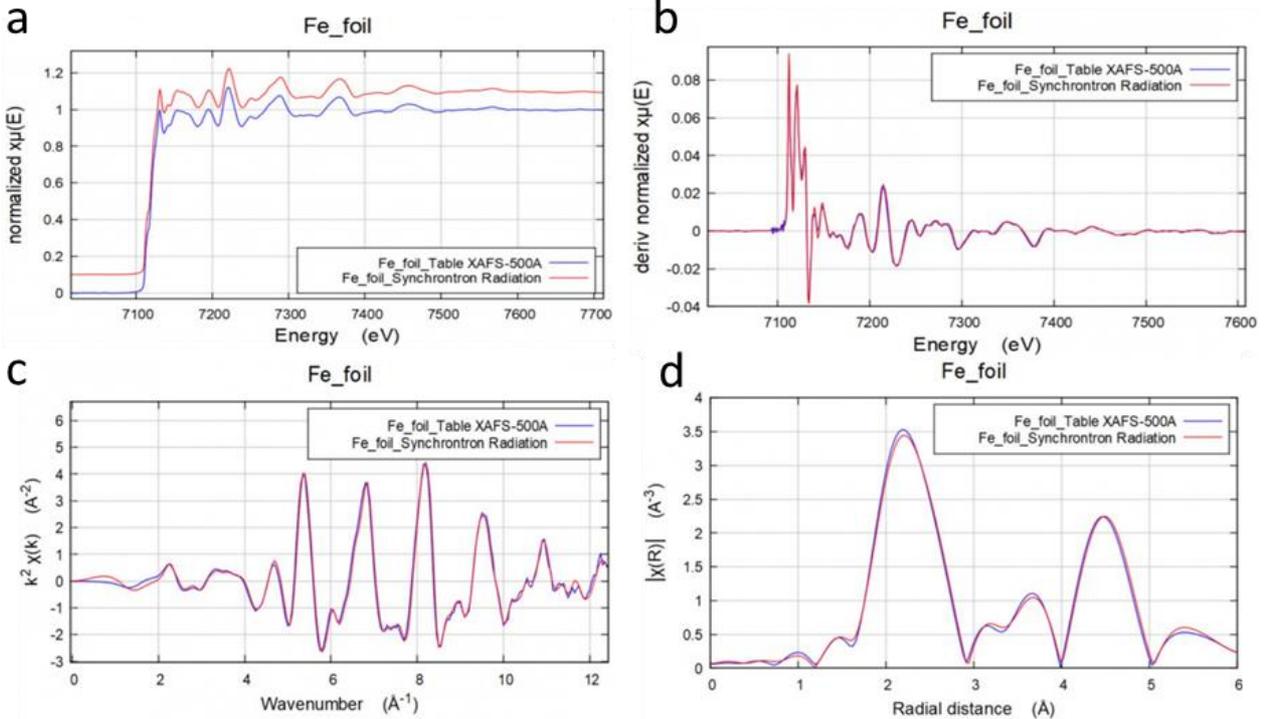


### Экология

Анализ валентности и химических свойств элементов тяжелых металлов в минералах и промышленных продуктах.

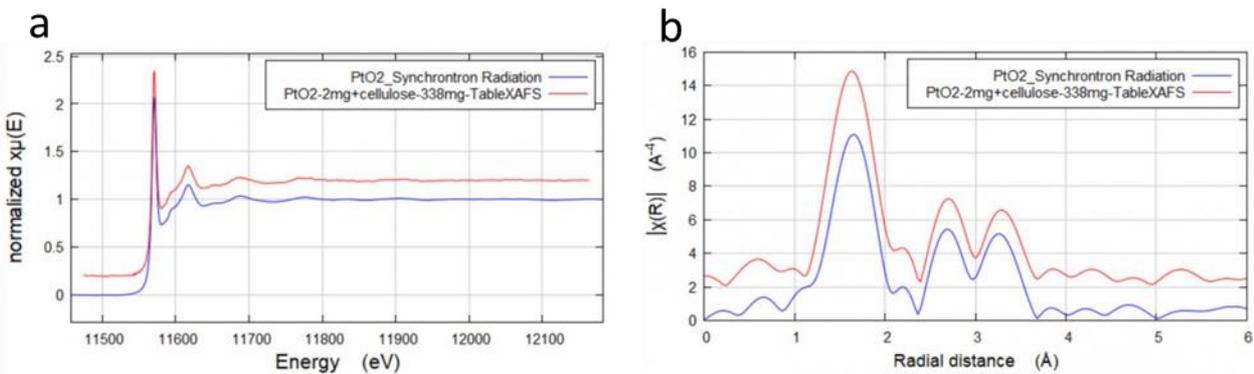
## Примеры XAFS-спектров

Сравнение спектров железной фольги, полученных на синхротроне и на лабораторном XAFS-спектрометре



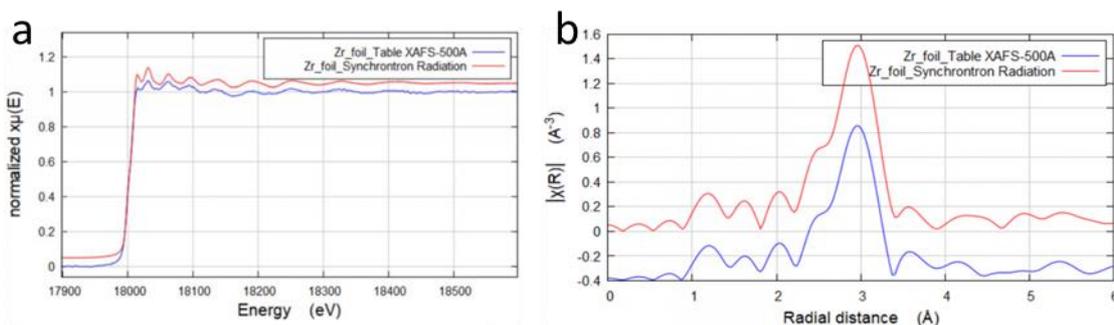
XAFS-спектр железной фольги полученной на синхротроне и лабораторном спектрометре XAFS-500A(a), производная XAFS-спектра(b), спектр в пересчете на волновое число  $k$  фотоэлектрона(c), модуль результата Фурье-преобразования зависимости от волнового числа(d) (пик на 2.14 Å соответствует Fe-Fe координационной оболочке [Tanaka, Y. et al. ChemCatChem 10, 649 (2018)])

## Образцы с низкой концентрацией вещества



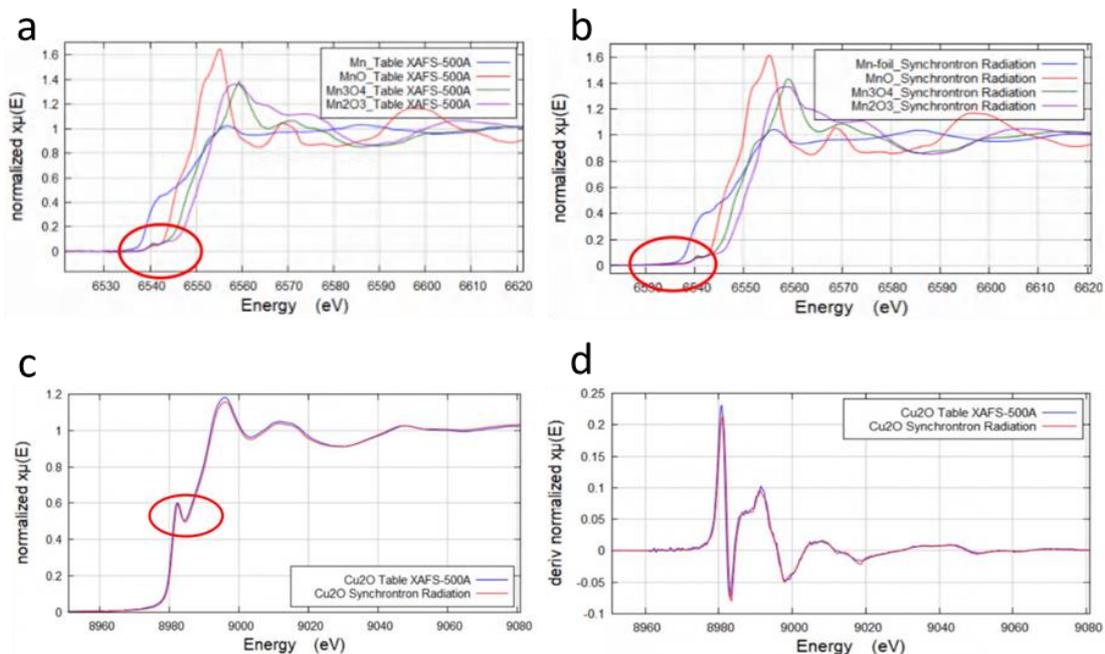
XAFS-спектр образца с массовым содержанием PtO<sub>2</sub> менее 1%(a), модуль результата Фурье-преобразования зависимости от волнового числа фотоэлектрона(b)(пики на 1.6 Å, 2.8 Å и 3.2 Å соответствуют Pt-O, Pt-O-Pt координационным оболочкам [Tan, W. et al. Fine-tuned local coordination environment of Pt single atoms on ceria controls catalytic reactivity. Nat Commun 13, 7070 (2022).])

## Край поглощения Zr-K (элемент с высокой энергией края поглощения - 18 кэВ)



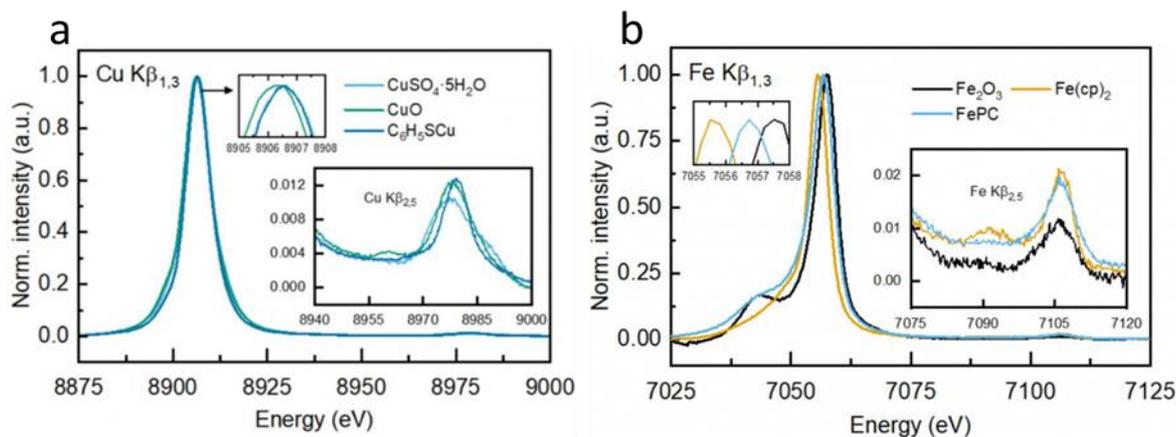
XAFS-спектр циркониевой фольги(a), модуль результата Фурье-преобразования зависимости от волнового числа фотоэлектрона(b) (пик на 3.0 Å соответствует Zr-Zr координационной оболочке [Liu, J. et al. Rational construction of rich coordination-unsaturated Zr-BTB electrocatalyst towards advanced lithium-sulfur batteries. Chemical Engineering Journal 471, 144238 (2023)])

## Идентификация веществ по XAFS-спектру



XAFS-спектры различных оксидов марганца ( $Mn$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ) полученные на XAFS-500F (a) и синхротроне (b); XAFS-спектр оксида меди  $Cu_2O$ (c) и его производная(d)

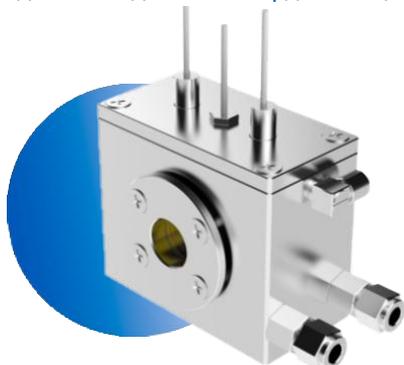
## Рентгеновские эмиссионные спектры (XES)



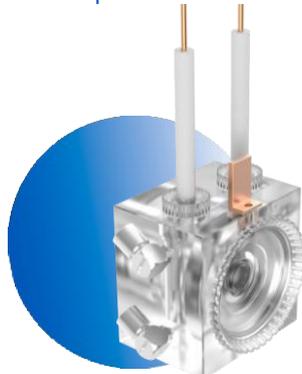
XES-спектры различных соединений с содержанием меди(a) и железа(b), демонстрирующих влияние нахождения элемента в соединениях на его рентгеновский эмиссионный спектр

## Ячейки для in-situ экспериментов

► Ячейка высокой температуры и давления для газа-твердого вещества



► Электрохимическая ячейка



In-situ исследования литиевых батарей

In-situ исследования каталитических реакций

Создание кастомизированных ячеек

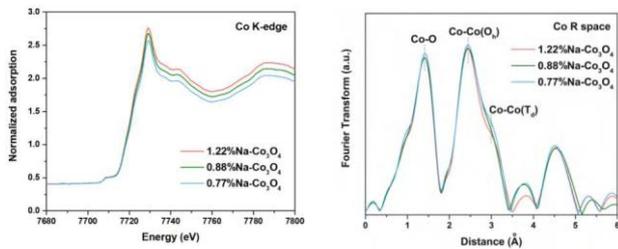


## 01

## Валентное состояние и структура катализатора

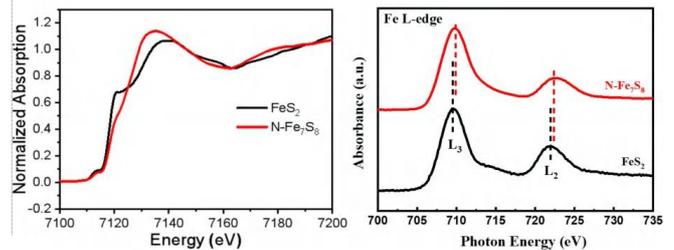
Applied Catalysis B: Environmental 330 (2023) 122644

Влияние щелочного металла на валентное состояние и координационное окружение катализатора на основе кобальта



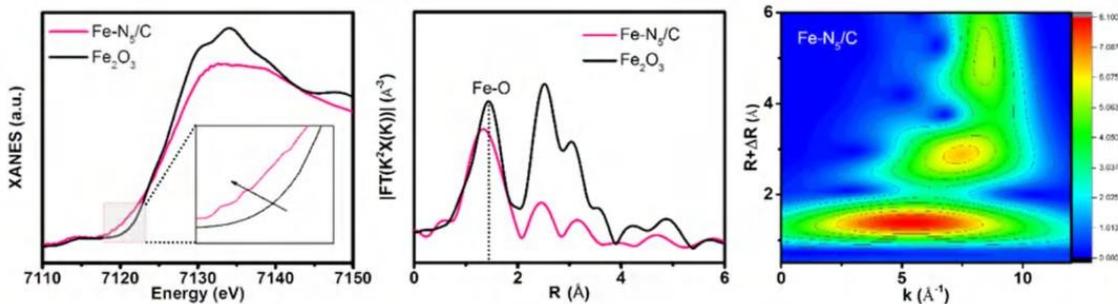
Chem. Commun. (2023), DOI: 10.1039/d3cc03376g

Катализаторы на основе Fe легированные N, для щелочной реакции выделения кислорода (OER). Разрешение сопоставимое с синхротронным, позволяющее детектировать незначительные изменения около края поглощения



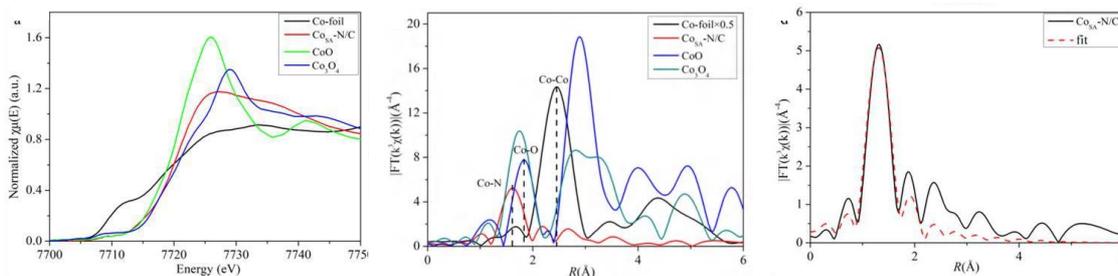
Catal. Sci. Technol., (2023), 13, 3946–3952

Точная идентификация сложной координационной структуры Fe одноатомного катализатора



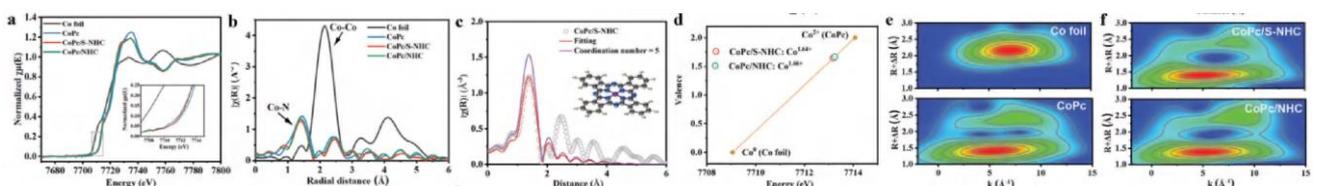
Angew. Chem. Int. Ed. (2023), e202314364

Характеризация 2 wt% Co моноатомных катализаторов



Adv. Funct. Mater. (2023), 2312552

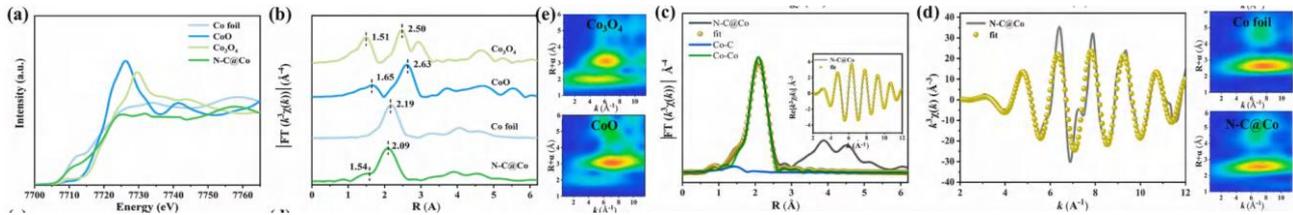
Характеризация 1.6 wt% Co моноатомных катализаторов



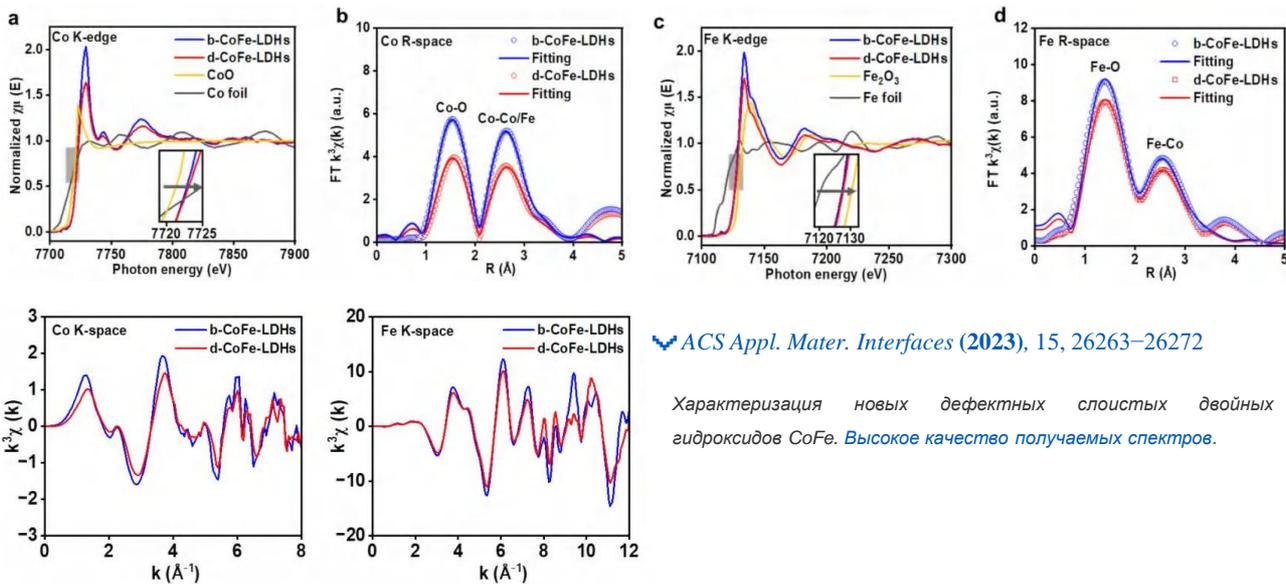
# Валентное состояние и структура катализатора

Chemical Engineering Journal 444 (2022) 136585

Характеризация катализатора на основе Co для реакции фотокаталитического восстановления CO<sub>2</sub>. Получение карт высокого качества в K-пространстве.



## 02 Характеризация новых материалов

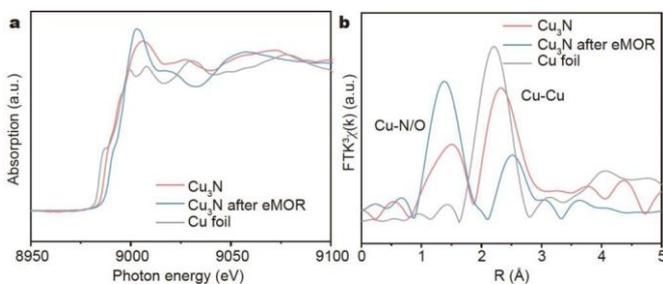


ACS Appl. Mater. Interfaces (2023), 15, 26263–26272

Характеризация новых дефектных слоистых двойных гидроксидов CoFe. Высокое качество получаемых спектров.

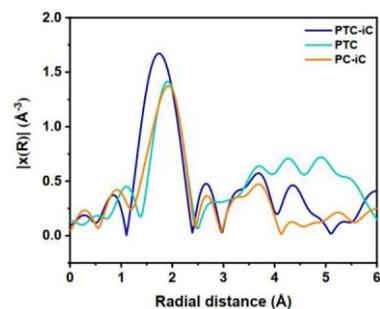
Sci China Mater (2023), 66(5): 1820–1828

Реконструкция поверхности до и после реакции наноллистов Cu<sub>3</sub>N со структурой антиперовскита для электрокатализа



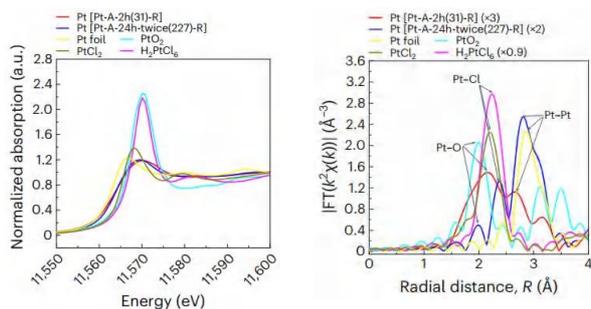
ACS Appl. Mater. Interfaces (2023), 15, 10795–10802

Проведение исследований на твердом растворе CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> в качестве носителя катализатора. L3 край поглощения Ce отлично подходит для исследования сложных систем.



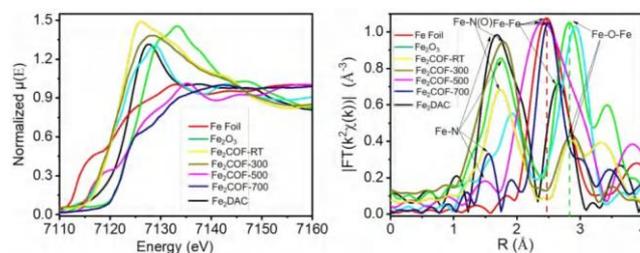
▼ *Nature Catalysis* 6.6 (2023): 506-18,  
<https://doi.org/10.1038/s41929-023-00968-7>

Доказательство того взаимодействуют ли участки Ge-каркаса с Pt, вызывая ориентированную дисперсию.



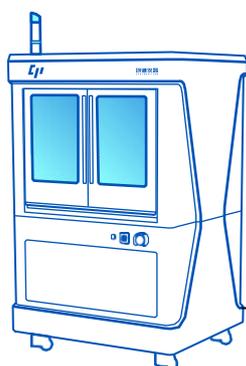
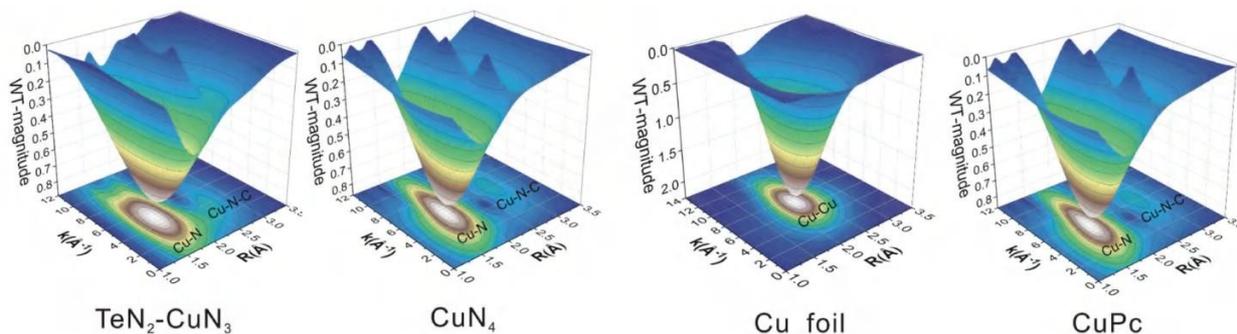
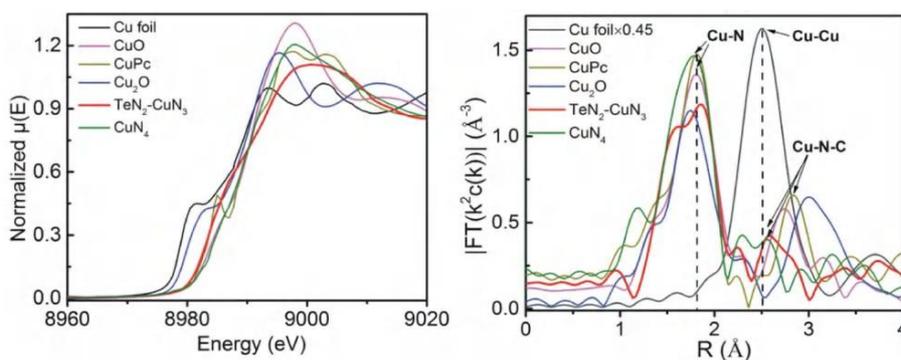
▼ *Angew. Chem. Int. Ed.* (2023), 62, e202304412,  
<https://doi.org/10.1002/anie.202304412>

Определение валентного состояния Fe в ковалентных органических каркасах с биметаллическими участками хелатирования Fe



▼ *Nature Communications* (2023): 6164, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41863-w>

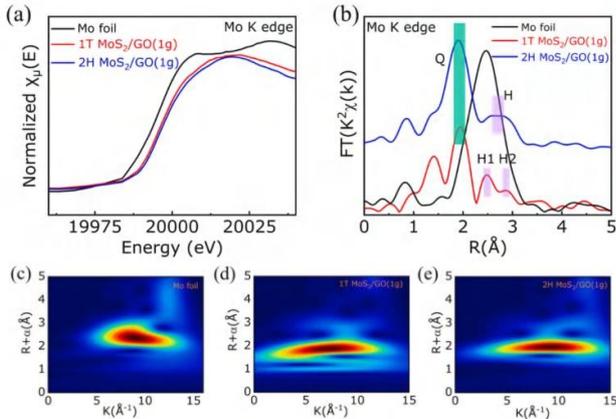
Доказательства, что атомы Cu в CuN₄ имеют более высокую степень окисления.



TableXAFS может выполнить более **80%**  
 экспериментов в лаборатории,  
 и повысить эффективность исследований для ускорения  
 процесса публикации в высокорейтинговых журналах!

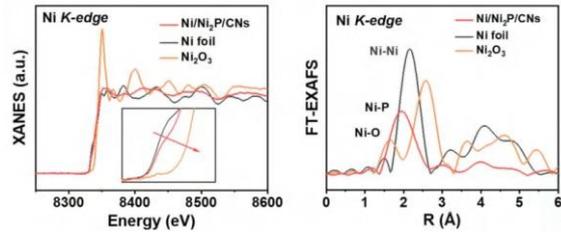
Journal of Alloys and Compounds 971 (2024) 172640

Характеризация валентного состояния и структуры материала MoS<sub>2</sub>/GO. Исследования на краю поглощения Mo(высокой энергии - 20 keV).



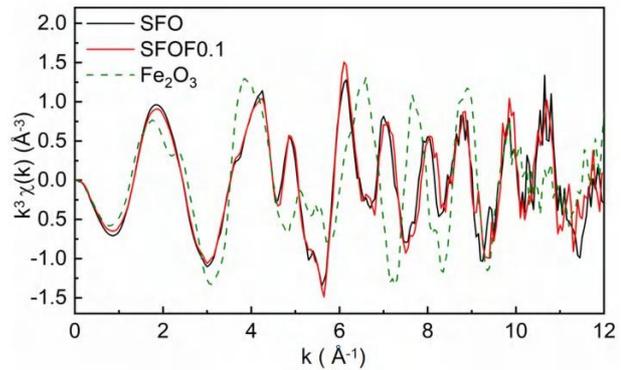
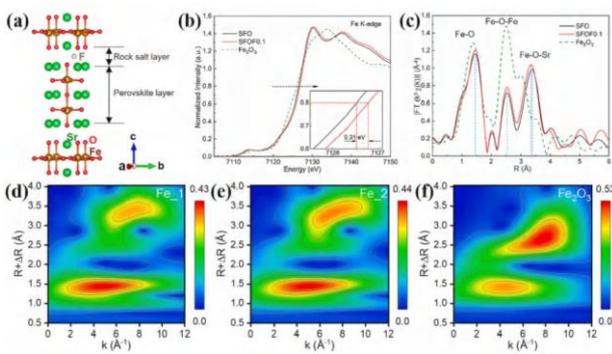
J. Mater. Chem. A, (2023), 11, 23498–23510

Исследование микросфер Ni/Ni<sub>2</sub>P/CNs в качестве материала для поглощения электромагнитных волн.



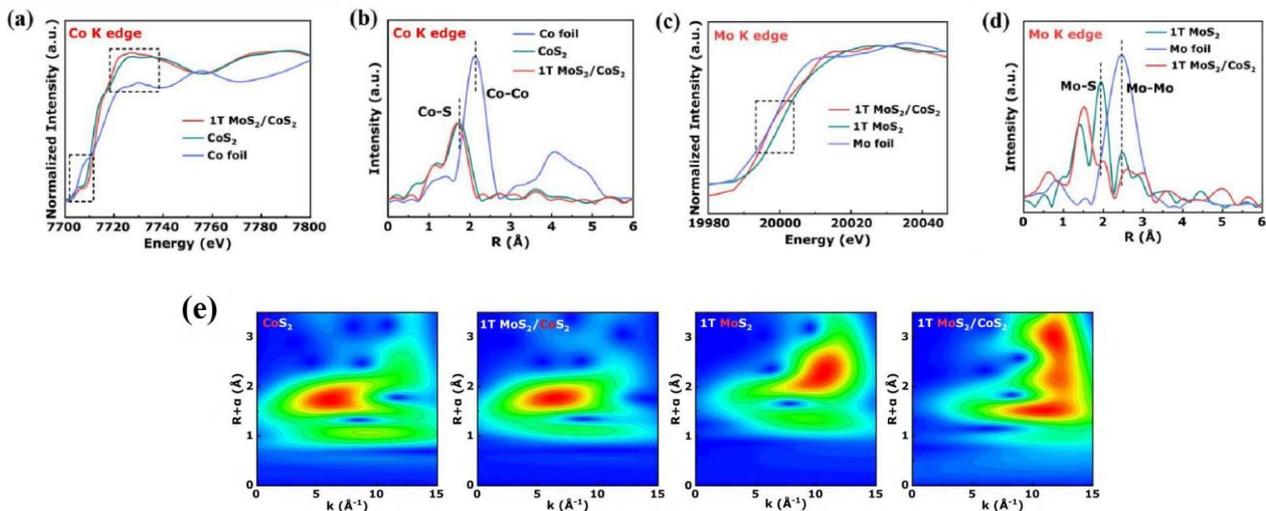
Sustainable Materials and Technologies 38 (2023) e00754

Исследование и характеристика перовскитных катализаторов.



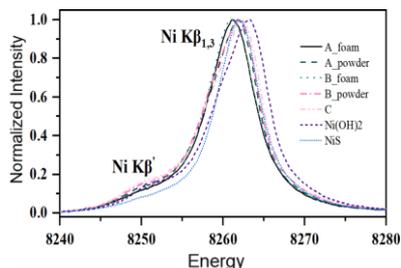
J. Mater. Chem. C, (2023), DOI: 10.1039/D3TC03147K

Исследование и характеристика интеркаляционного материала MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> для гибкой резистивной памяти с произвольным доступом (FRRAM). Исследования на краю поглощения Mo(высокой энергии - 20 keV).

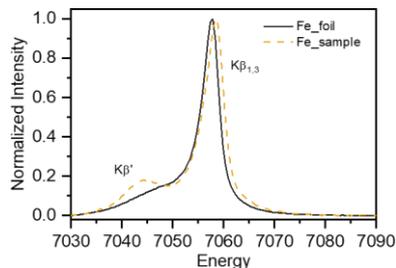


## 05 Рентгеновская эмиссионная спектроскопия (XES)

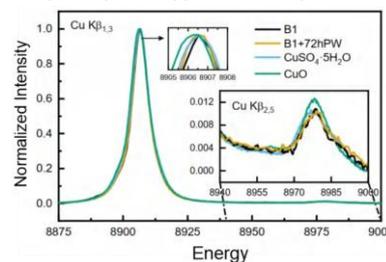
Эмиссионные пики  $K\beta_{1,3}$  и  $K\beta'$  соответствуют переходу электронов с  $3p$  орбиталей, называемых спектральными линиями Core to Core (CtC), которые отражают состояния электронов. На рисунке показаны XES-спектры различных образцов Ni и соединений с Ni.



XES-спектр Fe образца демонстрирует более выраженный  $K\beta'$  пик, чем у фольги Fe, что указывает на более высокое спиновое состояние электронов.



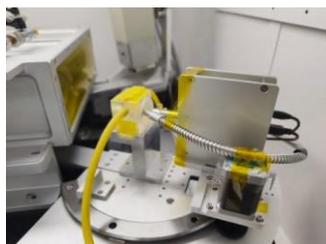
Спектральные линии  $K\beta_{2,5}$  и  $K\beta'$ , соответствующие переходам валентных электронов называются Valence to Core (VtC), которые содержат информацию о связывании лигандов. На графике показаны XES-спектры различных медьсодержащих образцов, демонстрирующие различия в пробах разных рудных месторождений.



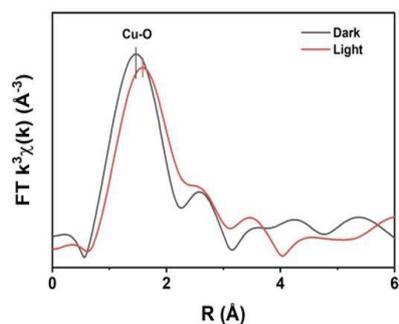
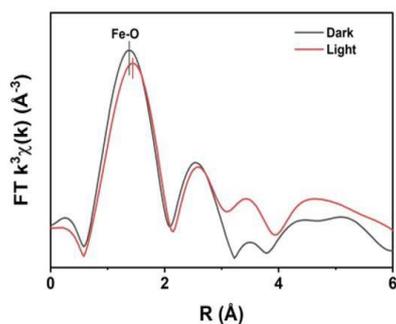
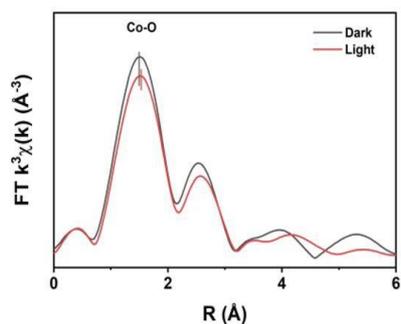
## 06 In-situ XAFS-спектроскопия

Angew. Chem. Int. Ed. (2023), e202304562

In-situ XAFS-спектроскопия фотокаталитической реакции.

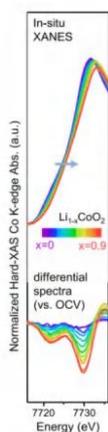


>>> Наблюдение эффекта Яна-Теллера  
Модуляция спонтанных искажений под действием света



ACS Energy Lett. (2023, 8), 4806-4817

In-situ XAFS-спектроскопия материалов батарей

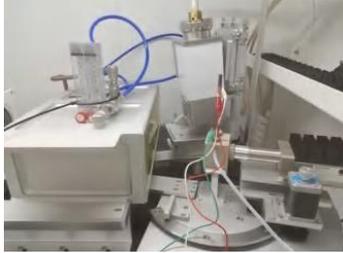


>>> Наблюдение изменения валентности Co в литий-кобальтовой-оксидной батарее при разных уровнях заряда

# In-situ XAFS-спектроскопия

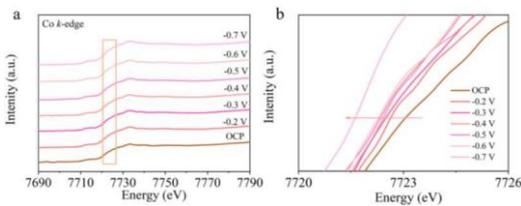
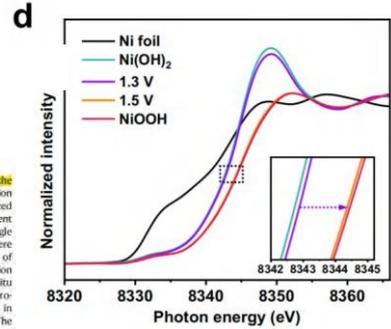
▼ Nature Communications (2023) 14:7987

In-situ XANES-спектроскопия электрокаталитической реакции.



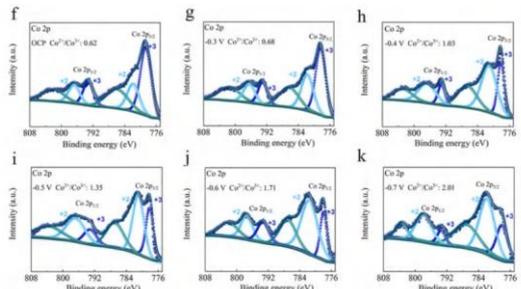
>>> Наблюдение за изменениям валентного состояния и структуры электрокатализаторов на основе Ni в реакции разложения мочевины (UOR)

**In situ XANES**  
The in-situ X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra at the Ni K-edge were collected on Table XAFS-500A (Anhui Speciation Instrument Technology Co., Ltd., Hefei, China). Monochromatized X-ray beam was provided by an X-ray tube and a spherically bent crystal assembled on the R250 mm Rowland circle. The Bragg angle was about 78° with the Si(111) lattice plane. All the spectra were recorded in transmission mode with a photon energy resolution of about 1 eV. The photon energies were calibrated to the first inflection point of the K edge from Ni foil at 8333 eV. The sample for in situ measurement was Ni(OH)<sub>2</sub> on carbon cloth (CC) which was electrochemically deposited at a constant potential of -3.5 V for 600 s in 100 mL electrolyte containing 0.025 M Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. The in situ XANES spectra were acquired by amperometric measurements at open circuit potential (V<sub>ocp</sub>) and potential windows from 1.3 to 1.5 V vs. RHE in 1 M KOH + 0.33 M urea, which were conducted on a CHI660E electrochemical workstation (Shanghai Chenhua Instrument Co.). The acquired XANES data were normalized using the ATHENA module implemented of Demeter software packages.



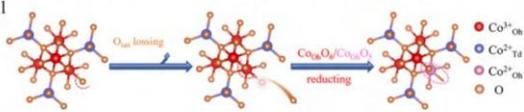
▼ J. Am. Chem. Soc. (2023), DOI:10.1021/jacs.3c06904

In-situ XANES-спектроскопия выявила изменения валентности катализаторов на основе Co в электрохимической реакции восстановления нитрата (NO<sub>3</sub>RR), что было подтверждено другими методами.

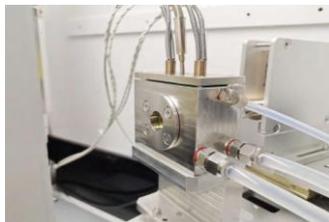


The in-situ Co-K edge XAFS spectra were recorded in transmission mode on Table XAFS-500

(Speciation Instruments Co., Ltd.). The measurements were performed using a home-built electrochemical cell and an electrochemical workstation. The carbon paper (2 × 2 cm<sup>2</sup>) loaded with the as-obtained catalysts (100 mg) was used as the working electrode, accompanied with a carbon rod as the counter electrode, and an Ag/AgCl electrode as the reference electrode. A 0.1 M KNO<sub>3</sub> with 1.0 M KOH solution was used as the



▼ In-situ XAFS-спектроскопия каталитической реакции при высоких температурах



>>> Наблюдение кинетики восстановления конверсии Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в Co в атмосфере H<sub>2</sub>

