

## МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ АЗОТОМ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ В NO

© 2023 г. А. В. Нартова<sup>а</sup>\*, А. А. Ананьина<sup>а</sup>, С. В. Семиколенов<sup>а</sup>, А. М. Дмитрачков<sup>а</sup>,  
Р. И. Квон<sup>а</sup>, В. И. Бухтияров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: nartova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

В работе предложен метод модификации углеродного материала Сибунит обработкой в NO в условиях статического реактора. Показано, что состав и содержание функциональных азот- и кислородсодержащих групп – определяется условиями обработки, а именно: температурой и продолжительностью, что позволяет управлять результатом модификации. Особенности модификации Сибунита в NO исследованы методами РФЭС и адсорбции N<sub>2</sub>. Предложен механизм модификации Сибунита травлением углеродных слоев в NO через превращение кислородсодержащих функциональных групп в NO<sub>x</sub>-группы (–NO и –NO<sub>2</sub>) и далее в пиридиновые и пиррольные группы. Разработанная процедура введения азота в углеродный материал проста в реализации, что важно для практических применений.

**Ключевые слова:** углеродный носитель, Сибунит, модификация азотом, NO, РФЭС

**DOI:** 10.31857/S0453881123040093, **EDN:** RRHOWM

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современного фундаментального катализа является контролируемое влияние носителя катализатора на частицы нанесенного активного компонента с целью управления каталитическими свойствами системы в целом. Показано, что модификация носителя может приводить к увеличению термической устойчивости катализатора к спеканию, изменению его поверхностных свойств и, как результат, изменению каталитической активности и селективности [1–4].

Углеродные материалы – значимый класс носителей катализаторов [1, 5–7], важным и коммерчески доступным представителем которого является семейство “Сибунит” [8]. Сибунит – углерод-углеродный композитный материал, в процессе приготовления которого формируется матрица из пиролитического углерода с пористой внутренней частью и плотными стенками [8]. Важно, что методика получения материала позволяет настраивать текстурные характеристики носителя [9–11]. Нанесенные катализаторы на Сибуните показали высокую эффективность в про-

цессах гидрирования, гидроочистки, ацетоксилирования, декарбоксиирования и аминирования органических соединений [12, 13]. Практическая значимость и доступность Сибунита определили выбор данного носителя для отработки методики модификации углеродного материала в рамках представленной работы.

Одним из вариантов модификации углеродных носителей катализаторов является введение в их состав различных гетероатомов – бора, серы, азота и т.д. [14–19]. Допирование углеродных носителей катализаторов азотом привлекает особое внимание исследователей с точки зрения практического применения, экологичности и стоимости коммерческого использования систем, а также реализации технологии модификации носителя. Такие углеродные материалы в настоящее время рассматриваются в качестве эффективного инструмента для синтеза нанесенных металлических катализаторов с управляемыми характеристиками дисперсности и электронного состояния металлов. Показано, что модифицирование носителя азотом приводит к изменению свойств катализатора, в частности активности и стабильности систем [1, 4, 17–19].

Допирование углеродных материалов азотом может быть достигнуто с помощью различных так

**Сокращения и обозначения:** РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;  $E_{св}$  – энергия связи.

называемых “внутренних” и “внешних” методов синтеза. Внутреннее легирование рассматривается как *in situ* процесс, в котором используются материалы-предшественники, содержащие азот и углерод. Внешнее легирование определяется как модификация готового материала в ходе постобработки, которая включает легирующую добавку азота в нелегированную углеродную матрицу [4]. Иными словами, модификация углеродного материала может быть проведена прямым синтезом (химическое осаждение из паровой фазы, сольво-термический синтез, дуговой разряд и т.д.) [17, 19–21] и последующей обработкой (ионная имплантация, термическая обработка в газах, плазменная обработка, обработки в кислотах и т.д.) [22–28]. Так как важным аспектом разработки катализаторов является повышение экономической эффективности процессов в целом, требуется поиск путей усовершенствования каталитических систем без их значительного усложнения и удорожания. В этом плане использование газовых обработок для постмодификации коммерчески доступных углеродных материалов представляет собой перспективное решение задачи целенаправленной модификации носителя для улучшения свойств готовых катализаторов. В частности, в литературе приводятся данные о введении азота в структуру углеродного носителя путем обработки в реакторе в потоке  $\text{NH}_3$  с варьированием температуры для изменения степени легирования [23].

Включение атомов азота в структуру углерода оказывает важное влияние на общий химический состав поверхности. Тип азотных соединений, присутствующих на поверхности углерода, во многом зависит от применяемого метода модификации носителя [29]. Рассматривают следующие азотсодержащие группы: пиррольные, нитрилы, вторичные амины, нитрогруппы, нитрозогруппы, третичные амины, пиридиновые группы, имины, амиды, лактамы, пиридоны, четвертичный амин/графитовый азот – атомы азота, включенные в графитовый слой вместо С-атомов [29, 30]. Считается, что функциональные группы азота, введенные в углеродный носитель, воздействуют по меньшей мере на три аспекта системы катализатор/носитель: 1) модифицируют кинетику зарождения и роста наночастиц катализатора при их формировании, что влияет на дисперсность частиц активного компонента в готовом катализаторе [20]; 2) увеличивают химическое связывание носителя/катализатора, что приводит к повышению стабильности систем [4]; 3) модифицируют электронную структуру наночастиц катализатора, повышая каталитическую активность в реакциях переноса электронов [1].

При этом свойства систем на основе углеродных материалов определяются и кислородсодержащими функциональными группами, формирующимися как в ходе приготовления, хранения на

воздухе материалов, так и в ходе различных их обработок. Углерод-кислородные функциональные группы не только оказывают влияние на смачиваемость или электрические и каталитические свойства систем, но также дают возможность адаптировать химический состав поверхности под задачи предполагаемого их применения путем дальнейшей функционализации [29].

В рамках представленной работы предложен метод модификации углеродного материала Сибунит обработкой в  $\text{NO}$  в условиях статического реактора. Приготовленные образцы охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также в ходе адсорбционных экспериментов. Исследована зависимость состава и содержания функциональных азот- и кислородсодержащих функциональных групп от условий обработки в  $\text{NO}$ , а именно: температуры и продолжительности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработку углеродного материала в  $\text{NO}$  проводили в стальном реакторе высокого давления (“Parr Instrument Company”, США) объемом  $25 \text{ см}^3$ , оборудованном манометром, мешалкой и термопарой, заведенной в реактор и находящейся в контакте с образцом. Система нагрева реактора обеспечивает стабильное поддержание температуры в диапазоне от комнатной до  $250^\circ\text{C}$ . В качестве углеродного материала использовали Сибунит марки 1562 (средний размер гранул – 1 мм). Циклогексан (“Aldrich”, 99.9%) применяли в качестве растворителя. Носитель обрабатывали  $\text{NO}$  (объемная доля окиси азота – 99.93%, ООО “Чистые газы плюс”, Новосибирск, Россия).

Навеску 3 г Сибунита, предварительно прогретого на воздухе при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 ч в муфеле, и  $15 \text{ см}^3$  циклогексана помещали в реактор. Для удаления воздуха реактор откачивали в течение 30 с и затем напускали  $\text{NO}$ , для чего баллон с оксидом азота подсоединяли к реактору и доводили давление газа до 15.0 атм, контролируя процесс по образцовому манометру. Далее реактор закрывали, нагревали со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$  до температуры реакции и выдерживали при ней заданное время (условия обработок приведены в табл. 1). Образцы сравнения готовили по этой же методике с тем отличием, что после загрузки реактор только откачивали и нагревали до требуемой температуры без напуска газа.

После окончания реакции реактор охлаждали до комнатной температуры и медленно выпускали газ из реактора. Углеродные образцы отфильтровывали через бумажный фильтр и сушили на воздухе последовательно при комнатной температуре в течение 3 ч и при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

**Таблица 1.** Условия модификации образцов Сибунита и результат обработки

Образец	Температура, °С	Продолжительность обработки, ч	Состав газовой фазы	Содержание*, ат. %		Атомное отношение N/NO <sub>x</sub>
				N	O	
N-C-25-24	25	24	NO	0.61	4.5	0.23
N-C-50-12	50	12	NO	0.93	5.2	0.87
N-C-130-3	130	3	NO	1.3	5.1	2.15
N-C-180-3	180	3	NO	2.6	4.9	2.36
N-C-230-3	230	3	NO	2.5	4.2	3.42
N-C-230-12	230	12	NO	2.5	4.6	6.44
C-230-12	230	12	Вакуум	<0.07	2.6	—
C-230-3	230	3	Вакуум	—	2.6	—

\* При расчете содержания кислорода вклад кислорода воды был вычтен.

Прочерки означают, что азот в соответствующих образцах отсутствует.

Эксперименты методом РФЭС проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS (“SPECS Surface Nano Analysis GmbH”, Германия), оснащенный полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и источниками рентгеновского излучения с двойным анодом (MgK<sub>α</sub> (1253.6 эВ)/AlK<sub>α</sub> (1486.6 эВ)) и монохроматизированного рентгеновского излучения AlK<sub>α</sub> (1486.7 эВ)). Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало  $1 \times 10^{-9}$  Торр. Образцы наносили на держатель спектрометра с применением двусторонней проводящей медной клейкой ленты. Эксперименты по исследованию термической стабильности образцов в вакууме выполняли на фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB High Pressure (“VG Scientific”, Великобритания) с использованием рентгеновского источника MgK<sub>α</sub> (1253.6 эВ). Образцы помещали в танталовую лодочку, нагреваемую резистивно. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой, приваренной к лодочке с образцом. Спектрометры были откалиброваны с помощью фотоэлектронных линий Au4f<sub>7/2</sub> (энергия связи E<sub>св</sub> = 84.0 эВ) и Cu2p<sub>3/2</sub> (E<sub>св</sub> = 932.7 эВ), записанных для металлических золотой фольги и медной фольги [31]. Энергия связи линии C1s Сибунита для всех образцов составляла 284.5 эВ. Анализ спектров осуществляли в программе Peak 4.1 XPS. Значения энергий связи и площади фотоэлектронных пиков определяли после вычитания фона по методу Ширли и анализа формы спектральной линии с использованием функции Гаусса–Лоренца. Для проведения количественного анализа применяли атомные отношения, рассчитываемые как отношения интенсивностей основных линий элементов, отнесенных к факторам элементной чувствительности с учетом функции пропускания анализатора [31].

Эксперименты по адсорбции N<sub>2</sub> проводили при температуре адсорбции 77 К на установке

ASAP-2400 (“Micromeritics”, США) после тренировки образцов при температуре 150°C. Записанные изотермы использовали для определения суммарной доступной поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [32, 33].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены РФЭ-спектры района линии N1s для образцов Сибунита в зависимости от условий обработки. Видно, что обработка в NO приводит к появлению азота в составе образцов углеродного материала, при этом форма спектра (состав и соотношение форм азота), а также интенсивность сигнала (т.е. количество введенного азота) зависят от условий обработки (табл. 1). Сравнение спектров N1s образцов, приготовленных при одинаковых условиях (NO, 230°C, 12 ч), показывает, что соблюдение условий приготовления обеспечивает высокую воспроизводимость использованной процедуры введения азота в состав Сибунита, при этом остаются неизменными количества азота и кислорода (атомное отношение N/C составляет 0.027 и 0.025 (повторный эксперимент), атомное отношение O/C равно 0.050 и 0.050 (повторный эксперимент)), а также форма спектра, что указывает на сохранение соотношения форм азота. Этот результат показывает, что можно нарабатывать партии модифицированных образцов носителя, воспроизводя условия обработки.

На рис. 2 приведено разложение линии N1s для образца Сибунита, обработанного в NO при 230°C в течении 3 ч. Состояние азота с энергией связи 399.2 эВ в работе [34] предлагается использовать для идентификации фрагмента C=N–C (пиридиновый азот). Линия, соответствующая состоянию азота C≡N, по данным [35] располагается очень близко к линии, относящейся к пиридиновому фрагменту, однако значение энергии

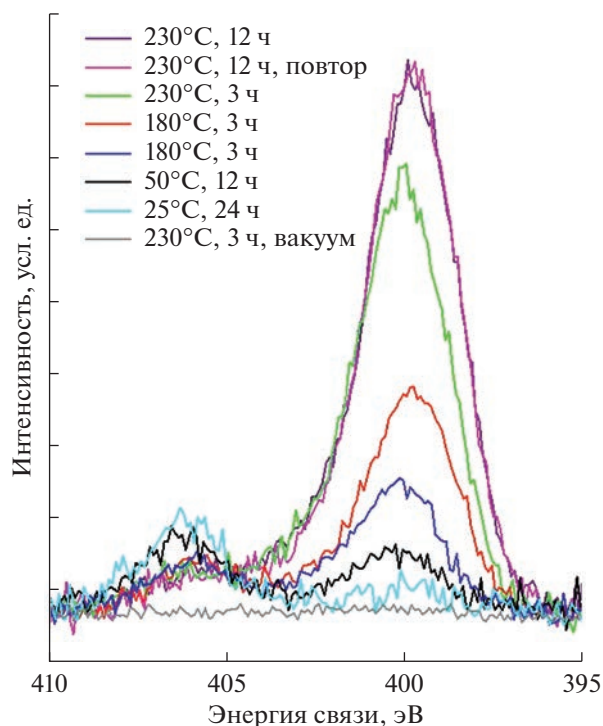


Рис. 1. РФЭ-спектры района N1s в зависимости от условий обработки Сибунита.

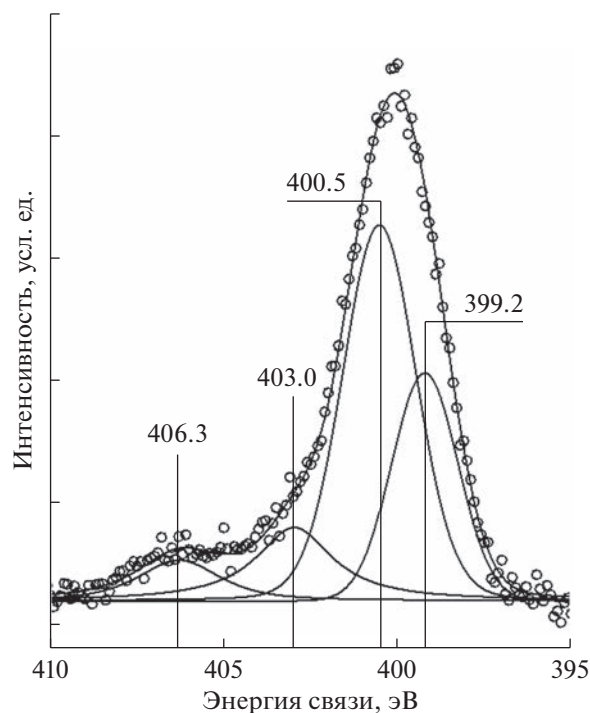


Рис. 2. РФЭ-спектр района N1s образца Сибунита, обработанного в NO при 230°C в течение 3 ч.

связи N1s для нее несколько меньше (398.8 эВ согласно [34]). Состояние N1s с энергией связи 400.5 эВ в большинстве случаев интерпретируется как пиррольный азот [30, 36–39]. По литературным данным линия, характеризующая “графитовый азот”, находится в районе  $E_{св} = 401–402$  эВ [30, 36, 37, 39], что несколько выше наблюдаемого в наших экспериментах значения. Пики с энергиями связи 403.0 и 406.3 эВ (рис. 2) могут быть отнесены к  $–NO_x$ -группам [30, 39, 40]. Увеличение энергии связи линии N1s коррелирует с возрастанием количества кислорода, связанного с азотом; таким образом, линия с положением 403 эВ соответствует C–N=O [30], а 406 эВ – группам C–NO<sub>2</sub> [40]. В целом азот, вводимый в состав образцов Сибунита в результате обработки в NO, можно разделить на связанный с углеродом и связанный с углеродом и кислородом. В табл. 1 указаны атомные отношения N/NO<sub>x</sub> в зависимости от условий обработки Сибунита. Из приведенных данных следует, что и повышение температуры, и увеличение продолжительности обработки при фиксированной температуре ведут к росту отношения N/NO<sub>x</sub>. На рис. 3 показаны атомные отношения для обнаруженных форм азота в зависимости от температуры обработки в NO при фиксированной ее продолжительности (рис. 3а) и от продолжительности обработки при фиксированной температуре (рис. 3б). Из рис. 3 видно, что суммарное содержание азота, начиная со 180°C,

держится приблизительно постоянным, однако, повышение температуры и увеличение длительности прогрева приводят к снижению вклада NO<sub>x</sub>, прежде всего за счет уменьшения числа C–NO<sub>2</sub>-групп, максимальное содержание которых наблюдается в образцах, обработанных в NO при 25 и 50°C (рис. 1). Это позволяет предположить, что NO<sub>x</sub>-группы являются “предшественниками” для формирования бескислородных форм азота.

По данным РФЭС кислород присутствует в исходном Сибуните, образце, прогревом при 120 и 230°C в вакууме в камере РФЭ-спектрометра, и в образцах после холостых обработок в реакторе. В образцах Сибунита, прогретых в вакууме в камере спектрометра и в холостых экспериментах в реакторе, кислород содержится в близких количествах. Причем ни повышение температуры прогрева в вакууме от 120 до 230°C, ни увеличение продолжительности холостой обработки в реакторе (табл. 1) на этот показатель не влияют. Обработка в NO ведет к возрастанию содержания кислорода в составе функциональных групп.

Разложение спектров линии O1s обработанных в NO образцов указывает на наличие четырех пиков с энергиями связи 531.5, 532.6, 533.5 и 536.4 эВ (рис. 4). Приведенные компоненты в спектрах могут быть отнесены к группам C(O)O (531.5 эВ), C=O (532.6 эВ), C–OH (533.5), а также к адсорбированной воде (536.4 эВ) (образцы переносили через воздух и хранили в негерметизированной

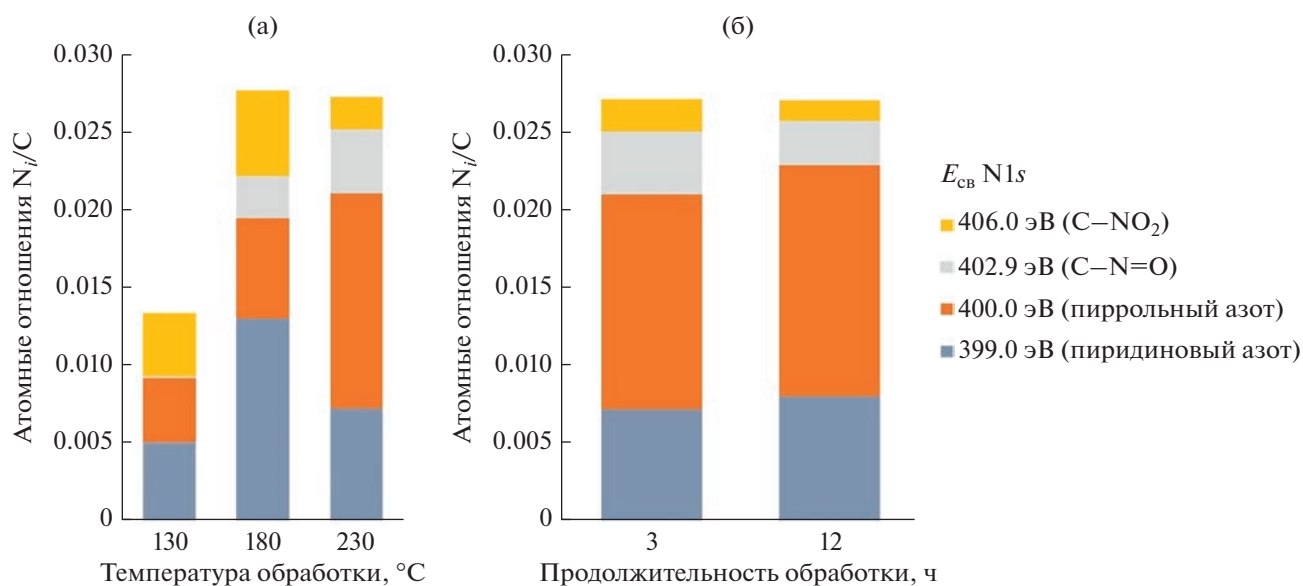


Рис. 3. Атомные отношения форм азота  $N_i/C$  в зависимости от температуры обработки в NO при положительности обработки 3 ч (а) и продолжительности обработки в NO при температуре 230°C (б).

таре) [41, 42]. Следует заметить, что в район 533 эВ попадает пик кислорода, входящего в NO<sub>2</sub>-группы [43], однако форма спектров и содержание вышеуказанной формы не позволяют обособленно идентифицировать это состояние кислорода даже в спектрах высокого разрешения, записанных с использованием монохроматизированного источника излучения AlK<sub>α</sub>.

На рис. 5 показана зависимость атомных отношений O/C для всех форм кислорода. Из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 5, видно, что суммарное содержание кислорода остается приблизительно постоянным (4.2–5.2 ат. %) для всех образцов, а атомное отношение O/C колеблется на уровне ~0.05. С повышением температуры обработки в NO падает содержание кислорода, отнесенного к C=O-группам (рис. 5). При продолжительной обработке в NO при 230°C карбонильные группы расходятся полностью. Это позволяет предположить, что указанные группы участвуют в процессе взаимодействия NO с углеродным материалом. Стоит заметить, что количество кислорода, связанного с азотом, с учетом обеих форм (–NO и –NO<sub>2</sub>) сохраняется приблизительно постоянным до 180°C и заметно падает при 230°C с ростом продолжительности обработки в NO.

Прогрев образца Сибунита N-C-180-3 в вакууме при 230°C в режиме *in situ* с параллельной записью РФЭ-спектров не изменяет суммарного содержания азота в образце, однако происходит перераспределение форм по сравнению с образцом до прогрева в вакууме: доля –NO<sub>2</sub> снижается на 17%, в то время как доля –NO повышается, ко-

личество пиридинового азота падает на 10%, а количество пиррольного азота возрастает на 15%. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что –NO<sub>x</sub>-группы являются предшественниками бескислородных форм азота.

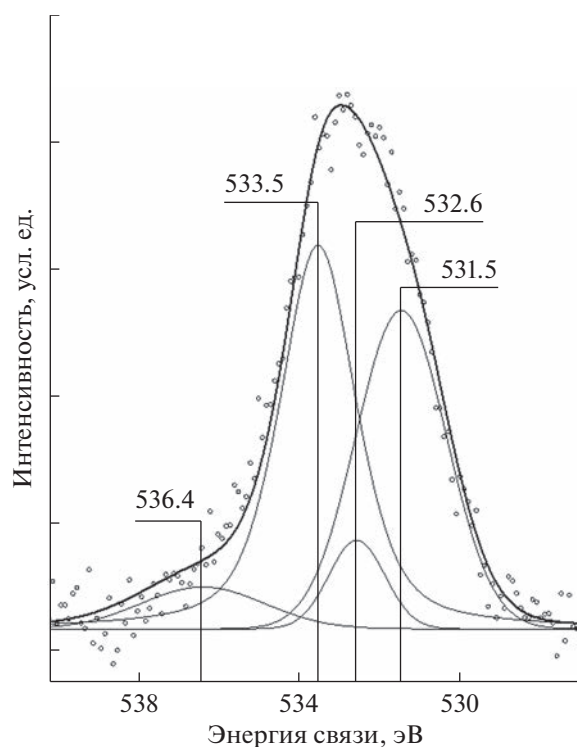


Рис. 4. РФЭ-спектр района O1s образца Сибунита, обработанного в NO при 180°C в течение 3 ч.

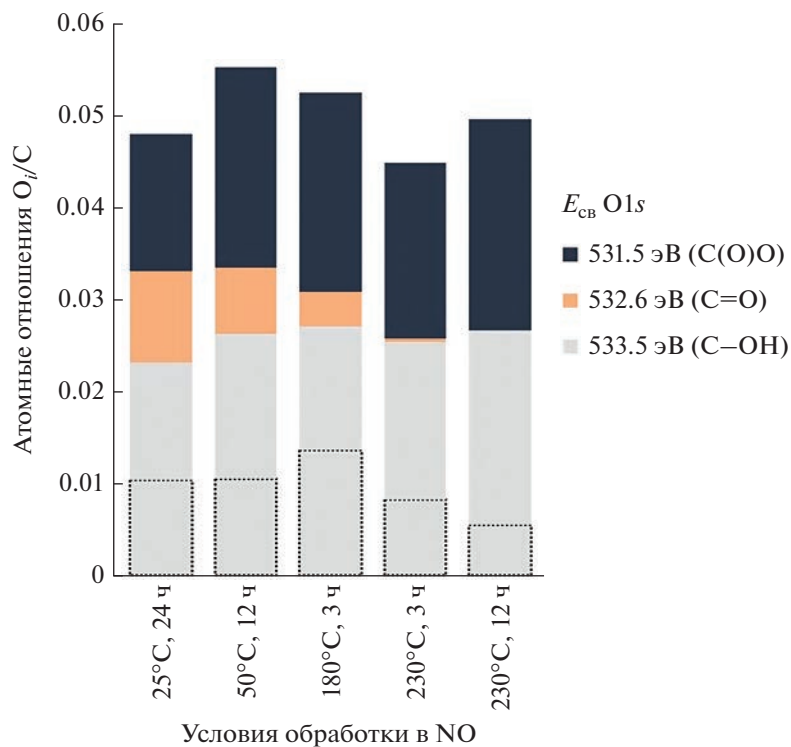


Рис. 5. Атомные отношения форм кислорода  $O_i/C$  в зависимости от условий обработки Сибунита в NO; пунктиром выделены атомные отношения O/C для кислорода, связанного с азотом с учетом стехиометрии ( $NO + NO_2$ ).

Таблица 2. Удельная поверхность образцов

Образец	Условия модификации	Удельная поверхность по методу БЭТ, $m^2/g$
Исходный Сибунит	Без обработки	598
N-C-230-3	NO, 15 атм, 230°C, 3 ч	453
N-C-230-12	NO, 15 атм, 230°C, 12 ч	396

В табл. 2 приведены результаты определения удельной поверхности образцов по методу БЭТ. Из данных табл. 2 видно, что в условиях обработки в NO происходит заметное снижение удельной поверхности Сибунита, коррелирующее с продолжительностью обработки, что указывает на травление пористой структуры углеродного композита.

Сопоставление данных РФЭС и адсорбционных исследований позволяет предположить, что процесс модификации углеродного материала Сибунит идет путем травления углеродных слоев в NO через превращение кислородсодержащих функциональных групп, прежде всего карбонильных, в  $NO_x$ -группы ( $-NO$  и  $-NO_2$ ) и далее в пиридиновый и пиррольный азоты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе предложен метод модификации углеродного материала Сибунит 1562 обработкой в NO в условиях статического реактора с использованием циклогексана в качестве растворителя в диапазоне температур от комнатной до 230°C. По данным РФЭС в результате обработки в состав Сибунита вводятся азотсодержащие группы:  $C=N-C$  (пиридиновый азот), пиррольный азот, а также  $-NO$ - и  $-NO_2$ -группы, содержание которых определяется условиями обработки. Показано, что увеличение температуры и продолжительности обработки приводит к уменьшению количества  $-NO_x$ -групп, при этом суммарное содержание введенного азота достигает максимума уже при 180°C и при дальнейшей обработке держится постоянным при увеличении

доли “бескислородного” азота. На основе полученных данных предложен механизм модификации Сибунита травлением углеродных слоев в NO через превращение кислородсодержащие функциональных групп носителя в NO<sub>x</sub>-группы (–NO и –NO<sub>2</sub>) и далее в пиридиновый и пиррольный азоты. Представленный механизм служит ключом к управлению финальными характеристиками углеродного носителя, модифицированного азотом.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Serp P., Machado B.* Nanostructured Carbon Materials for Catalysis, RSC: Cambridge. 2015. V. 23. P. 1.
2. *Nartova A.V., Kovtunova L.M., Khudorozhkov A.K., Shefer K.I., Shterk G.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I.* // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 566. P. 174.
3. *Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A.V.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 566. P. 150631.
4. *Zhou Y., Neyerlin K., Olson T.S., Pylypenko S., Bult J., Dinh H.N., O'Hayre R.* // Energy Environ. Sci. 2010. № 3. P. 1437.
5. *Ramli Z.A.C., Kamarudin S.K.* // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 410.
6. *Mirabile Gattia D., Antisari M.V., Giorgi L., Marazzi R., Piscopiello E., Montone A., Bellitto S., Licocchia S., Traversa E.* // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 243.
7. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.* Carbon Materials for Catalysis. John Wiley & Sons, Inc., 2008. P. 177.
8. *Пахомов Н.А.* Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.
9. *Plaskin V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Likhonobov V.A.* // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. № 6. P. 349.
10. *Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* // Химия твердого топлива. 2014. Т. 48. № 6. С. 349.
11. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995. 301 с.
12. *Godina L.I., Kirilin A.V., Tokarev A.V., Simakova I.L., Murzin D.Y.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 6. P. 2050.
13. *Simakova O.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Simakova I.L.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 95. № 1. P. 3.
14. *Cermignani W., Paulson T.E., Onneby C., Pantano C.G.* // Carbon. 1995. V. 33. № 4. P. 367.
15. *Nie R., Bo X., Luhana C., Nsabimana A., Guo L.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 24. P. 12597.
16. *Yang Z., Yao Z., Li G., Fang G., Nie H., Liu Z., Zhou X., Chen X., Huang S.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 1. P. 205.
17. *Чесноков В.В., Лисицын А.С., Соболев В.И., Герасимов Е.Ю., Просвиринов И.П., Чесалов Ю.А., Чичкань А.С., Подьячева О.Ю.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 472.
18. *Суслова Е.В., Савилов С.В., Егоров А.В., Лукин В.В.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 108.
19. *Субоч А.Н., Евтушок В.Ю., Кубис Л.С., Холдеева О.А., Подьячева О.Ю.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 233.
20. *Wang H., Maiyalagan T., Wang X.* // ACS Catal. 2012. V. 2. № 5. P. 781.
21. *Droppa R., Hammer P., Carvalho A.C.M., Alvarez dos Santos M.C.* // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 299–302. P. 874.
22. *Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granozzi G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 2923.
23. *Shi W., Wu K.-H., Xu J., Zhang Q., Zhang B., Su D.S.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 8670.
24. *Paraknowitsch J.P., Thomas A., Antonietti M.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6746.
25. *Tuaev X., Paraknowitsch J.P., Illgen R., Thomas A., Strasser P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 6444.
26. *Brodie B.C.* // Ann. Chim. Phys. 1860. V. 59. P. 466.
27. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
28. *Staudenmaier L.* // Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1898. V. 31. P. 1481.
29. *Bandosz T.J., Ania C.O.* // Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Oxford: Elsevier Ltd., 2006. P. 159.
30. *Ayiania M., Smith M., Hensley A.J.R., Scudiero L., McEwen J.-S., Garcia-Perez M.* // Carbon. 2020. V. 162. P. 528.
31. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992. 261 p.
32. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. Academic Press, 1982. 303 p.
33. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Из-во СО РАН, 2002. 414 с.
34. *Dementjev A.P., de Graaf A., van de Sanden M.C.M., Maslakov K.I., Naumkin A.V., Serov A.A.* // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. № 11. P. 1904.
35. *Ma H.A., Jia X.P., Chen L.X., Zhu P.W., Guo W.L., Guo X.B., Bex P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11269.



36. Xu Y., Mo Y.P., Tian J., Wang P., Yu H.G., Yu J.G. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 181. P. 810.
37. Kuntumalla M.K., Attrash M., Akhvlediani R., Michaelson S., Hoffman A. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 25. P. 146562.
38. Sui Y., Zhu B., Zhang H., Shu H., Chen Z., Zhang Y., Liu X. // Carbon. 2015. V. 81. P. 814.
39. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. // Carbon. 2018. V. 132. P. 104.
40. Lindberg B.J., Hedman J. // Chem. Scr. 1975. V. 7. № 4. P. 155.
41. Chen C.-M., Zhang Q., Yang M.-G., Huang C.-H., Yang Y.-G., Wang M.-Z. // Carbon. 2012. V. 50. P. 3572.
42. Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y.I., Yoon J.K., Yoon H.N., Kim J.H., Park S.B. // Electrochim. Acta. 2014. V. 116. P. 118.
43. Folkesson B., Sundberg P. // Spectrosc. Lett. 1987. V. 20. № 3. P. 193.

## Carbon Catalyst Support Modification by Nitrogen Via Nitric Oxide Treatment

A. V. Nartova<sup>1</sup>, \*, A. A. Ananina<sup>1</sup>, S. V. Semikolenov<sup>1</sup>, A. M. Dmitrachkov<sup>1</sup>,  
R. I. Kvon<sup>1</sup>, and V. I. Bukhtiyarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: nartova@catalysis.ru

In the present work the method of carbon material Sibunit modification by the NO treatment under static reactor condition is proposed. It is shown that the composition and amount of nitrogen- and oxygen-contained functional groups is determined by the treatment conditions (temperature, duration), which allows controlling the result of the modification. The process of Sibunit modification by NO is studied by XPS and N<sub>2</sub> adsorption. The mechanism of Sibunit modification as the carbon layers etching by NO through the conversion of oxygen-contained functional groups into NO<sub>x</sub>-groups (–NO and –NO<sub>2</sub>) and further into pyridic and pyrrolic nitrogen-contained groups is assumed. Developed procedure of nitrogen introduction into carbon material is simple for realization, that is important for practical applications.

**Keywords:** carbon support, Sibunit, nitrogen modification, NO, XPS