

УДК 546.97:546.26–162:546.174:544.171.54

УЧАСТИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО КИСЛОРОДА В СТАБИЛИЗАЦИИ СИСТЕМЫ Rh/ВОПГ ПО ОТНОШЕНИЮ К NO₂

© 2024 г. М. Ю. Смирнов^{а, *}, А. В. Калинин^а, В. И. Бухтияров^а

^аФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 04.10.2023 г.

Принята к публикации 05.10.2023 г.

В работе с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено сравнительное исследование характера взаимодействия NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{–5} мбар с двумя образцами высоко ориентированного пиролиитического графита (ВОПГ), на поверхность которых был предварительно нанесен родий путем напыления в вакууме. Перед нанесением металла один из образцов ВОПГ был отожжен в вакууме при 600°C, а другой подвергнут бомбардировке ионами аргона с последующей выдержкой на воздухе при комнатной температуре в течение часа с целью введения в состав поверхности прочно связанных атомов кислорода. После нанесения родия на приготовленные два образца ВОПГ были получены модельные катализаторы, обозначенные как Rh/C и Rh/C(A)-O. Установлено, что взаимодействие NO₂ с Rh/C приводит к окислению графита с разрушением структуры поверхностного слоя. Частицы Rh остаются в металлическом состоянии, но при этом внедряются в приповерхностный слой углеродного носителя. При обработке в NO₂ образца Rh/C(A)-O, напротив, происходит частичное превращение нанесенного родия в Rh₂O₃, тогда как графит окисляется в незначительной степени и сохраняет свою исходную структуру. Обсуждается роль поверхностного кислорода в стабилизации графита по отношению к окислению в NO₂.

Ключевые слова: родий, высоко ориентированный пиролиитический графит (ВОПГ), NO₂, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

DOI: 10.31857/S0453881124010089, EDN: GZIYAU

ВВЕДЕНИЕ

Сибунит – технический мезопористый углерод с высокой степенью графитизации – обладает высокой механической прочностью и химической устойчивостью [1], в связи с чем он широко используется в качестве носителя родиевых катализаторов, применяемых в многочисленных процессах [2–5]. В специально проведенном исследовании нами было показано, что углеродный носитель в катализаторах Pd/Сибунит устойчив к обработке диоксидом азота при температурах от комнатной до 300°C и давлении 10^{–6}–10^{–5} мбар [6], тогда как носитель в модельных системах Pd/ВОПГ и Rh/ВОПГ, пригото-

вленных вакуумным напылением металлов на высоко ориентированный пиролиитический графит (ВОПГ), при тех же давлениях NO₂ уже при комнатной температуре подвергался интенсивному окислению с разрушением структуры 10–15 графеновых слоев и образованием различных кислородсодержащих поверхностных соединений углерода [7–9]. Было высказано предположение, что устойчивость Сибунита обусловлена присутствием на его поверхности атомов кислорода, которые блокируют места наиболее вероятного инициирования окисления углеродного носителя [6]. В случае модельных систем Pd/ВОПГ и Rh/ВОПГ, изученных в работах [7–9], на момент нанесения частиц металла кислород на поверхности графита практически отсутствовал.

С целью проверки предположения о стабилизирующей функции атомов О нами было предпринято исследование взаимодействия NO₂ с серией образцов Pd/ВОПГ, полученных

Сокращения и обозначения: ВОПГ – высоко ориентированный пиролиитический графит; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РЭМ – растровая электронная микроскопия; E_{св} – энергия связи; E_{кин} – кинетическая энергия.

вакуумным напылением палладия на поверхность ВОПГ, которая содержала кислород в различных концентрациях [10]. Было показано, что обработка в NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар катализаторов, приготовленных с использованием ВОПГ с поверхностной концентрацией кислорода, соответствующей атомному отношению $[\text{O}]/[\text{C}] \approx 0.01\text{--}0.02$, не приводила к окислению углеродного носителя. В случае образцов, полученных на ВОПГ с крайне малым содержанием кислорода, $[\text{O}]/[\text{C}] \leq 0.0035$, наблюдались интенсивное окисление графита и миграция частиц палладия в его объем. В рамках продолжения работ по изучению влияния поверхностных атомов кислорода на устойчивость углеродных носителей к окислительной среде в настоящей работе проведено сравнительное исследование взаимодействия NO_2 с родием, напыленным на два образца графита, один из которых представлял собой ВОПГ, отожженный в вакууме до практически полного удаления кислорода, а другой был намеренно выдержан на воздухе с целью введения в состав его поверхности атомов О.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Родий на поверхность графита наносили вакуумным напылением по методике, описанной в [9]. Для удаления адсорбированной воды и кислородсодержащих органических соединений перед напылением родия ВОПГ прогревали в вакууме в течение 30 мин при температуре 300°C . Были получены два образца, которые в дальнейшем обозначены как Rh/C и Rh/C-A(O) (табл. 1). В первом образце родий был нанесен на исходный ВОПГ, отожженный в сверхвысоком вакууме при 600°C в течение нескольких часов. Перед нанесением металла кислород на поверхности графита присутствовал в незначительном количестве, соответствующем атомному отношению $[\text{O}]/[\text{C}] = 0.0006$. Средний размер частиц родия

(d_{Rh}) в этом образце, определенный методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), составлял ~ 3 нм [9]. Второй образец был приготовлен напылением металла на ВОПГ, предварительно подвергнутый травлению ионами Ag^+ с последующей выдержкой на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение часа, в результате чего на поверхности углеродного носителя достигалась значительная концентрация кислорода, соответствовавшая атомному отношению $[\text{O}]/[\text{C}] = 0.0121$ (табл. 1).

Образцы с нанесенным Rh обрабатывали диоксидом азота, полученным термическим разложением нитрата свинца, используя источник, устройство и принцип работы которого описаны в [11]. Взаимодействие с NO_2 осуществляли при температуре образца, близкой к комнатной, и давлении 10^{-5} мбар.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры образцов Rh/C и Rh/C-A(O) регистрировали на приборе SPECS (Германия). Условия регистрации и обработки спектров подробно изложены в работе [10]. Вследствие хорошей проводимости графита значения энергий связи $E_{\text{св}}$ определяли без корректировки на возможную зарядку образцов в процессе записи РФЭ-спектров. Атомные отношения рассчитывали из интенсивностей соответствующих фотоэмиссионных линий с учетом факторов атомной чувствительности, взятых из справочника [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже последовательно рассмотрено, как в отдельных регионах РФЭ-спектров проявляются различия в поведении двух образцов с нанесенным родием при их взаимодействии с NO_2 .

На рис. 1 приведены спектры в регионе C1s для Rh/C и Rh/C-A(O) (спектры 1, 2) до (рис. 1а) и после (рис. 1б) их взаимодействия с NO_2

Таблица 1. Образцы родия, напыленного на ВОПГ: условия приготовления, состав и условия обработки в NO_2

Образец	Длительность бомбардировки Ar^+ , с	Условия модифицирования кислородом	$[\text{O}]/[\text{C}]$	Условия обработки в NO_2 , мбар $\times$ мин
Rh/C	0	без обработки кислородом	0.0006	$10^{-5} \times 30$
Rh/C-A(O)	10	воздух, 1 атм, RT , 60 мин	0.0121	$10^{-5} \times 30$

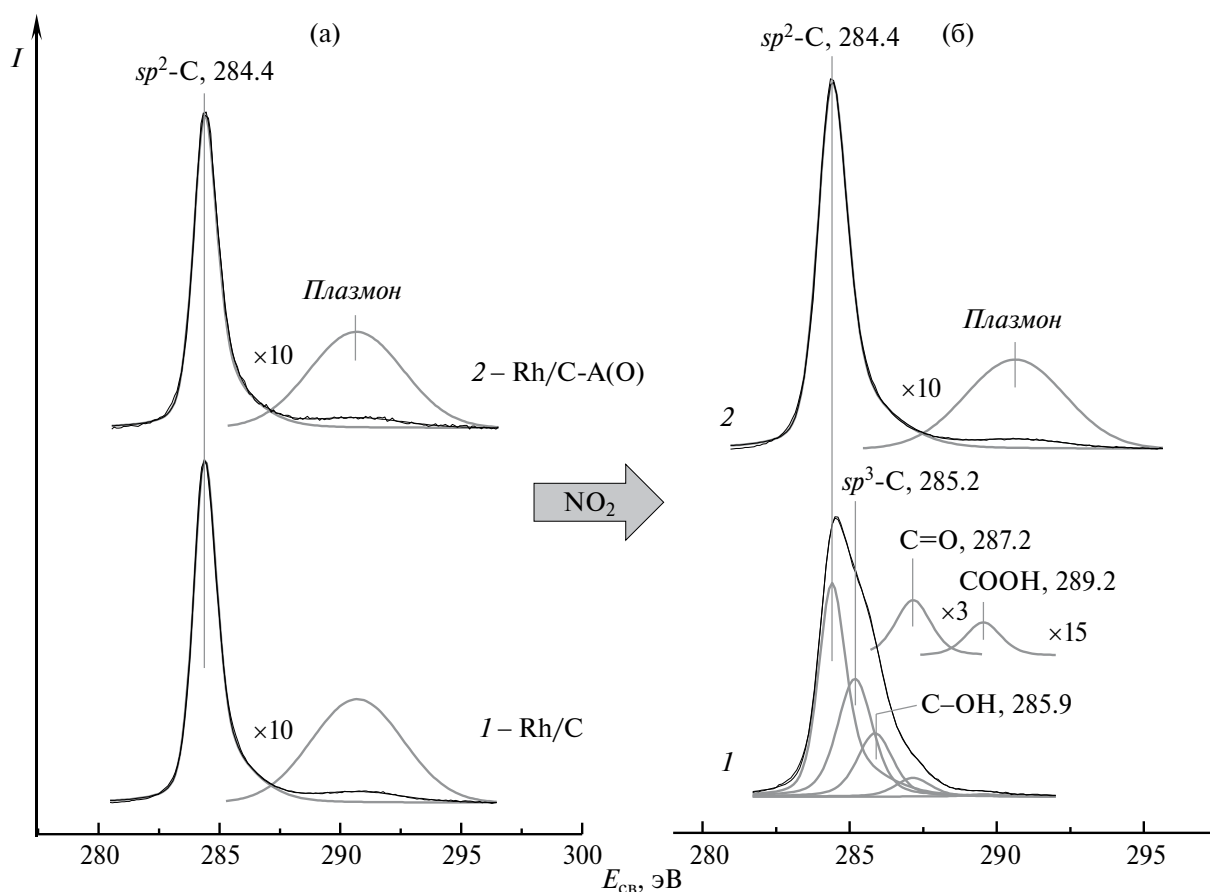


Рис. 1. Спектры C1s образцов Rh/C (1) и Rh/C-A(O) (2) до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

в условиях, указанных в табл. 1. В спектрах исходных образцов (рис. 1а) присутствует асимметричная линия с $E_{\text{св}}(\text{C1s}) = 284.4$ эВ и пиком плазменных потерь при ~ 290.6 эВ, которая принадлежит sp^2 -гибридному углероду в составе графита [13–17]. После взаимодействия с NO_2 образца Rh/C, приготовленного напылением Rh на исходный ВОПГ, спектр C1s претерпевает существенные изменения (рис. 1б, спектр 1). Интенсивность линии sp^2 -гибридного углерода уменьшается, исчезает характерный для упорядоченной протяженной структуры графита пик плазменных потерь, и появляются линии от поверхностных соединений углерода, образованных в результате взаимодействия графита с NO_2 , которые были отнесены sp^3 -гибридным атомам углерода, не имеющим связей с кислородом (285.2 эВ) [14, 17–20], атомам углерода, связанным в гидроксильные и эфирные (285.9 эВ), карбонильные (287.2 эВ) и карбоксильные группы (289.2 эВ) [20–27]. Наблюдаемые изменения в спектре C1s указы-

вают на разрушение упорядоченной структуры графита в верхних слоях углеродного носителя подобно тому, как это происходило при изученном в работах [7, 8] взаимодействии NO_2 с образцами Pd/ВОПГ. В случае Rh/C-A(O), приготовленного на носителе, обработанном на воздухе, спектр в регионе C1s в данных условиях не испытывает каких-либо существенных изменений (рис. 1б, спектр 2).

В РФЭ-спектрах образцов родия присутствует фотоэмиссионная линия $\text{Rh}3d$ (рис. 2) и Оже-линии $\text{Rh}-M_{45}VV$ и $\text{Rh}-M_{45}N_{23}V$ (рис. 3). В исходных образцах линия $\text{Rh}3d$ имеет характерную для металлического состояния асимметричную форму спин-орбитальных компонент; энергия связи $E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2})$ составляет 307.3–307.6 эВ, что типично для мелких частиц родия (рис. 2а) [28]. Положение и форма линии в образце Rh/C после взаимодействия с NO_2 не претерпевает существенных изменений, что указывает на сохранение частицами нанесенного металла их

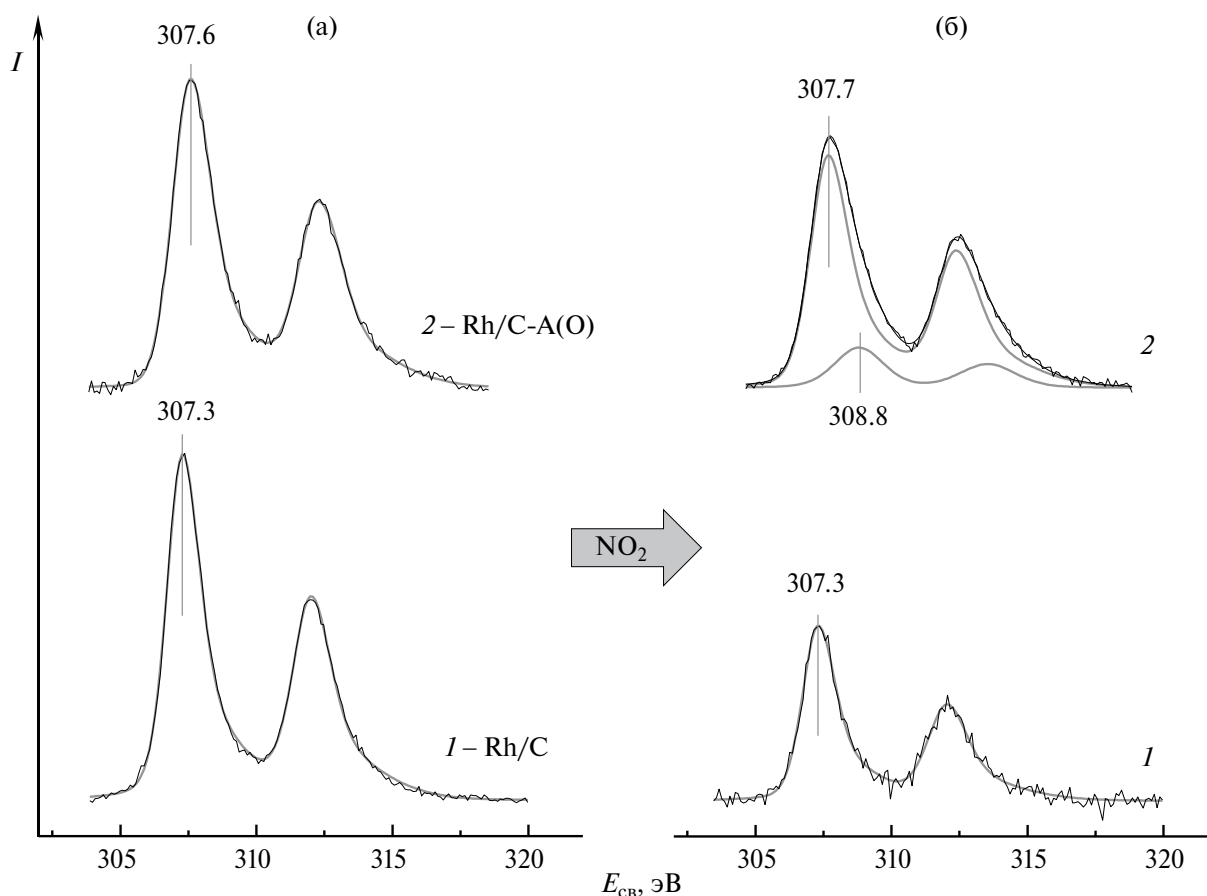


Рис. 2. Спектры $Rh3d$ образцов Rh/C (1) и $Rh/C-A(O)$ (2) до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

первоначального состояния (рис. 2б, спектр 1). В то же время интенсивность линии уменьшается в ~ 1.7 раза. После взаимодействия с NO_2 образца $Rh/C-A(O)$ наблюдается появление второй дублетной линии с энергией связи $E_{св}(Rh3d_{5/2}) = 308.8$ эВ, которую следует отнести оксиду родия Rh_2O_3 [28–31]. Доля Rh_2O_3 от общего количества нанесенного родия составляет $\sim 14\%$. Одновременно отмечается снижение интегральной интенсивности линии $Rh3d$, но всего лишь в ~ 1.15 раза (рис. 2б, спектр 2).

На рис. 3а приведены спектры образцов Rh/C и $Rh/C-A(O)$ в исходном состоянии в регионе, в котором регистрируются Оже-линии родия и углерода. Спектры тех же образцов после взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1, представлены на рис. 3б. В спектрах исходных образцов отчетливо видны интенсивные линии $Rh-M_{45}VV$ и $Rh-M_{45}N_{23}V$. Кинетическая энергия Оже-электронов для отдельно расположенной линии $Rh-M_{45}VV$ составляет

300.6–300.7 эВ, что соответствует металлическому родию [9]. В Оже-спектре углерода особое внимание следует уделить линии с кинетической энергией ~ 270 эВ, которая отвечает упорядоченной протяженной структуре поверхностного слоя графита, образованной совокупностью параллельно ориентированных слоев графена [32]. Регистрация данного Оже-пика в спектрах исходных образцов Rh/C и $Rh/C-A(O)$ указывает на то, что в наших условиях ни бомбардировка ионами Ag^+ (0.5 кэВ, 10^{-6} мбар, 30 с), ни обработка при комнатной температуре на воздухе, ни напыление родия не вызывают серьезных изменений в структуре ВОПГ.

После взаимодействия образца Rh/C с NO_2 Оже-линия углерода с $E_{кин} \approx 270$ эВ исчезает, что согласуется с выводом о разрушении структуры поверхностного слоя углеродного носителя, высказанном выше при обсуждении спектров в регионе $C1s$ (рис. 1, спектр 1). Одновременно с этим наблюдается существенное снижение

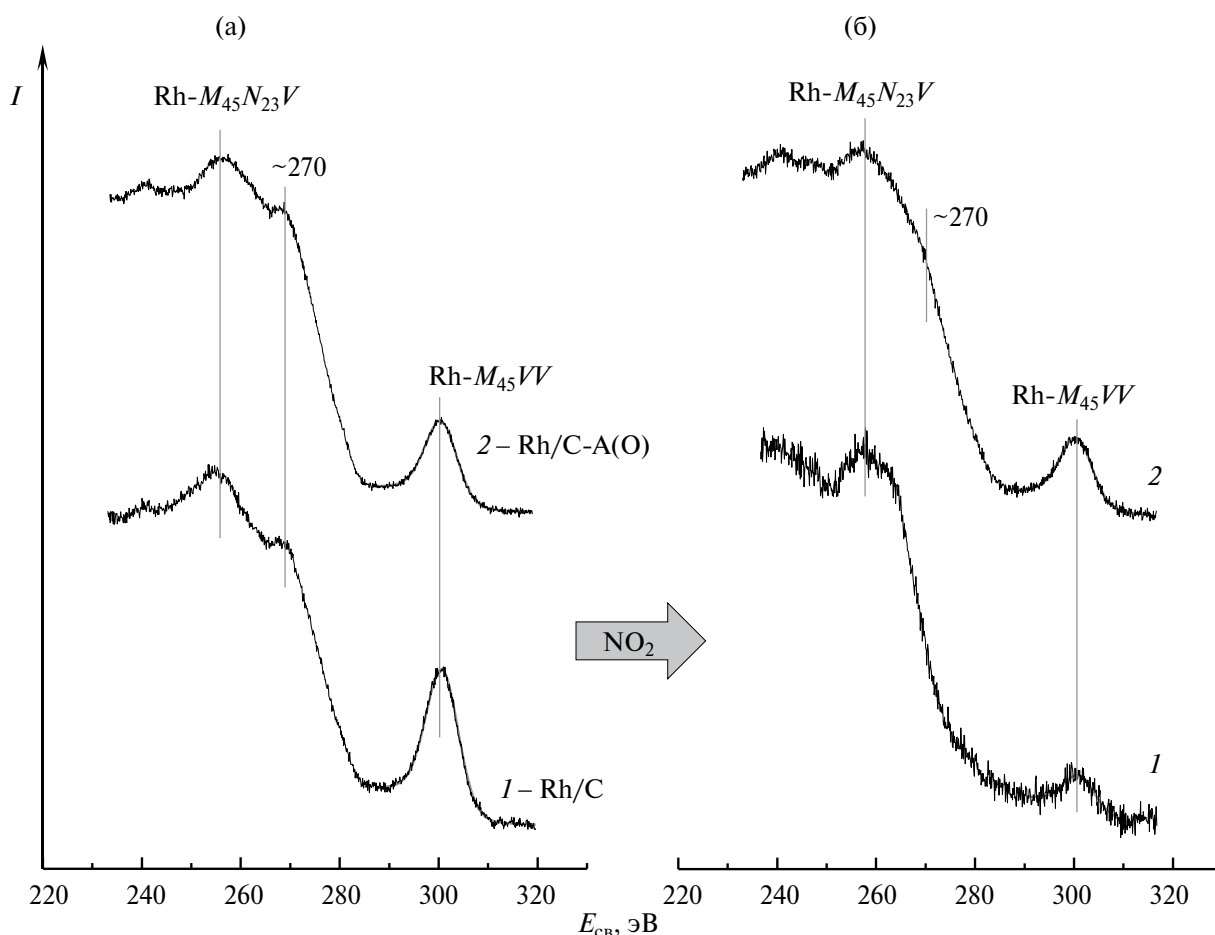


Рис. 3. Спектры для образцов Rh/C (1) и Rh/C-A(O) (2) в регионе регистрации Оже-линий родия и углерода, записанные до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

интенсивности Оже-линий родия, наиболее отчетливо проявляющееся для отдельно расположенной линии $\text{Rh-M}_{45}\text{VV}$. Интенсивность данной Оже-линии уменьшается в 4.5–5 раз, что существенно больше, чем в случае фотоэмиссионной линии $\text{Rh}3d$ (рис. 2, спектр 1). Вследствие того, что у Оже-электронов кинетическая энергия и, соответственно, глубина выхода меньше, чем у фотоэлектронов, наблюдаемое различие в падении интенсивностей линий $\text{Rh}3d$ и $\text{Rh-M}_{45}\text{VV}$ ожидаемо, если предположить инкапсулирование частиц родия углеродным материалом, в результате которого экранировка эмиссии Оже-электронов осуществляется более эффективно. Иная картина наблюдается в Оже-спектре образца Rh/C-A(O) (рис. 3, спектр 2). Интенсивность Оже-пика $\text{Rh-M}_{45}\text{VV}$ уменьшается лишь в 1.2–1.3 раза. В то же время, Оже-линия C-KLL с $E_{\text{кин}} \sim 270$ эВ становится слабо различимой

(рис. 3б, 2), хотя полностью данная линия не исчезает, как это происходит в случае с образцом Rh/C (рис. 3б, 1). Учитывая более высокую поверхностную чувствительность, достигаемую при анализе спектра Оже C-KLL по сравнению со спектром C1s, можно предположить, что структура углеродного носителя в образце Rh/C-A(O) также претерпевает определенные изменения, затрагивающие самый верхний поверхностный слой.

На рис. 4 представлены спектры, записанные в регионе O1s до (рис. 4а) и после (рис. 4б) проведения взаимодействия образцов с NO_2 . В исходном состоянии в образце Rh/C содержание кислорода минимально; оно соответствует атомному отношению $[\text{O}]/[\text{C}] = 0.0006$. Спектр представлен одной линией с энергией связи 532.5 эВ, которая может принадлежать атомам кислорода с одинарными связями с атомами углерода

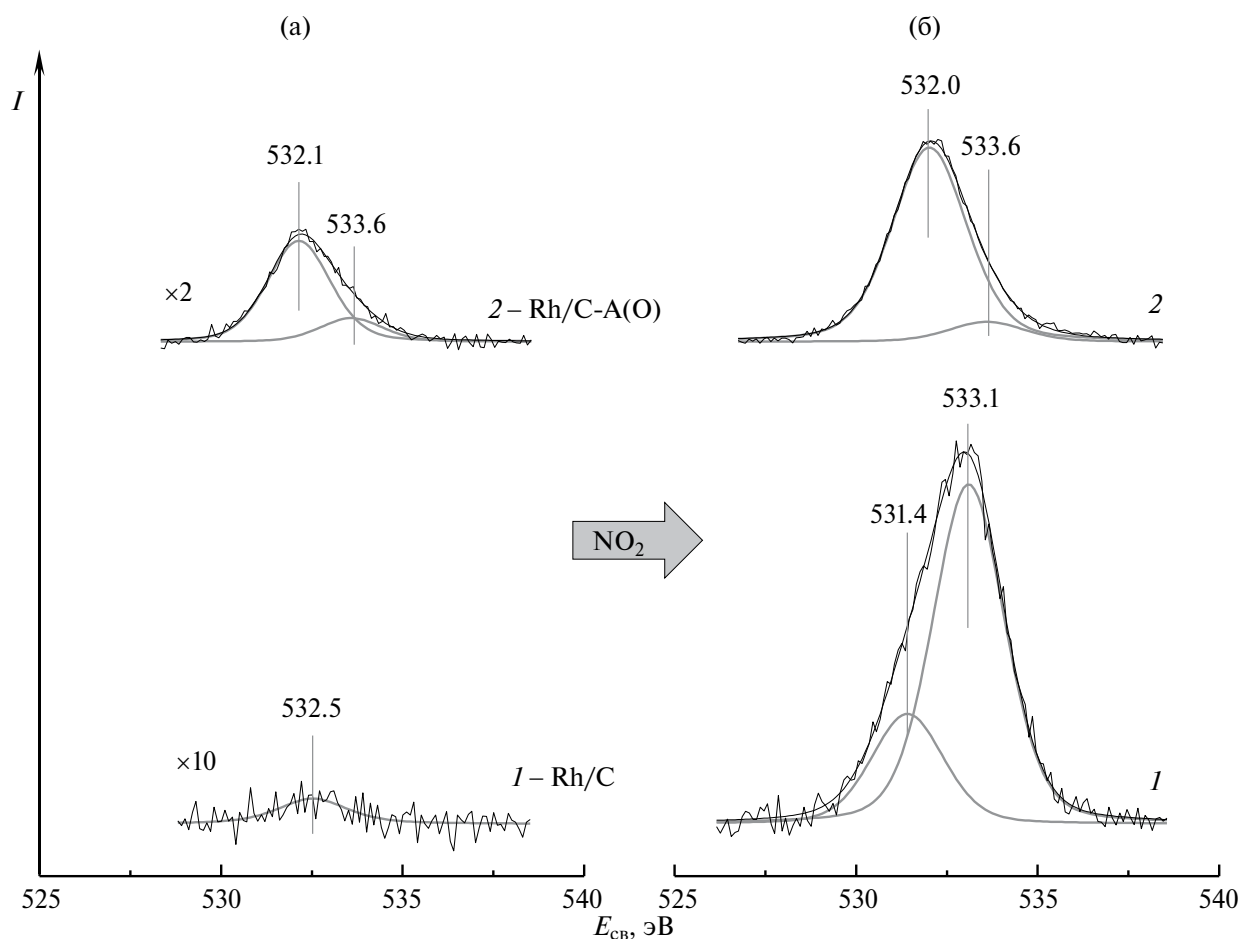


Рис. 4. Спектры $O1s$ для образцов Rh/C (1) и $Rh/C-A(O)$ (2), записанные до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

(как в эфирных $C-O-C$ - или гидроксильных $C-O-H$ -группах) [25, 33]. У образца $Rh/C-A(O)$ спектр $O1s$ несимметричной формы может быть разложен на два компонента, из которых линию с $E_{св} = 533.1$ эВ можно отнести эфирным и фенольным группам [18, 23–26, 33], а линию с $E_{св} = 531.4$ эВ – группам с карбонильными связями [18, 25, 26, 33].

После взаимодействия с NO_2 концентрация поверхностного кислорода в образце Rh/C многократно возрастает до $[O]/[C] = 0.108$. Это согласуется с выводами, сделанными при рассмотрении спектров в регионе $C1s$, свидетельствующими о разрушении структуры поверхностного слоя графита, которое сопровождается образованием кислородсодержащих фрагментов. В образце $Rh/C-A(O)$ концентрация кислорода также значительно увеличивается, хотя и в меньшей степени, до $[O]/[C] = 0.051$. В спек-

трах обоих образцов кислород представлен двумя линиями с энергиями связи 531.4 и 533.1 эВ (Rh/C) и 532.0 и 533.6 эВ ($Rh/C-A(O)$). Поскольку в образце Rh/C весь родий после взаимодействия остается в металлическом состоянии, регистрируемый кислород связан с носителем или входит в состав молекул, адсорбированных на поверхности Rh . Принимая во внимание тот факт, что в спектре данного образца после взаимодействия появляется линия $N1s$ с энергией связи $E_{св}(N1s) \approx 400$ эВ (см. ниже), следует признать, что значительный вклад в интенсивность линии $O1s$ с энергией связи 531.4 эВ вносят молекулы NO , возникающие при диссоциации молекул NO_2 и адсорбирующиеся на поверхности металлического родия [34–38]. Рассчитанное из интенсивностей этих линий атомное отношение $[N]/[O]$ составляет ~ 1 . Линия $O1s$ с энергией связи 533.1 эВ, по-видимому, относится к обра-

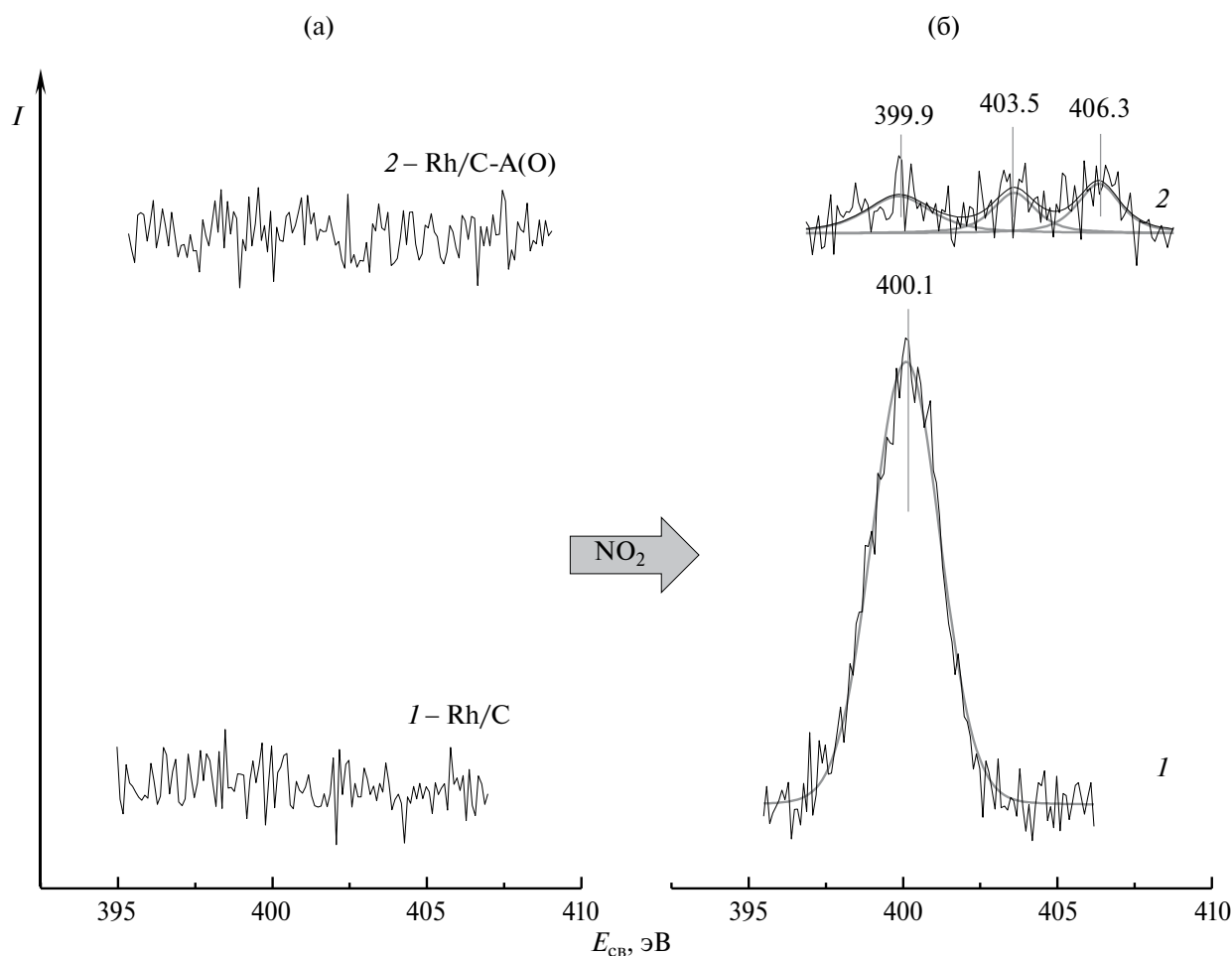


Рис. 5. Спектры N1s для образцов Rh/C (1) и Rh/C-A(O) (2), записанные до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

зующимся при окислении графита гидроксильным группам [18, 23–26, 33]. В отличие от Rh/C, в образце Rh/C-A(O) с увеличением концентрации атомов O после взаимодействия с NO_2 качественный кислородный состав поверхностного слоя не меняется.

На рис. 5 приведены спектры, записанные в регионе N1s для образцов Rh/C (спектр 1) и Rh/C-A(O) (спектр 2) до (рис. 5а) и после (рис. 5б) взаимодействия с NO_2 . В исходном состоянии в обоих образцах азот на поверхности отсутствует (рис. 5а). Значительное накопление азота до атомного отношения $[\text{N}]/[\text{C}] = 0.020$ происходит после взаимодействия с NO_2 образца Rh/C. Спектр представлен единственной симметричной линией с энергией связи 400.1 эВ, соответствующей атомам азота в молекулах $\text{NO}_{\text{ад}}$, адсорбированных на родии [34–38].

Выше было показано (рис. 4б, спектр 1), что параллельно с данной линией N1s также регистрируется линия O1s с подходящим для $\text{NO}_{\text{ад}}$ значением $E_{\text{св}} = 531.4$ эВ и интенсивностью, которая соответствует атомному отношению $[\text{N}]/[\text{O}] \approx 1$. Кроме того, в работе [9] было продемонстрировано, что при нагреве в вакууме исчезновение линии O1s с $E_{\text{св}} = 531.4$ эВ и значительное ослабление линии N1s происходят одновременно, что также подтверждает предположение о принадлежности этих двух линий молекулам $\text{NO}_{\text{ад}}$. Судя по отсутствию в спектре линии N1s с энергией связи $\sim 397.2\text{--}397.8$ эВ [35–37], атомарный азот, который мог бы образовываться при дальнейшей диссоциации $\text{NO}_{\text{ад}}$, на поверхности родиевых частиц отсутствует.

Накопление азота в образце Rh/C-A(O) после взаимодействия существенно меньше; при

этом в спектре наблюдаются три линии N1s с энергиями связи 399.9, 403.5 и 406.3 эВ (рис. 5б, спектр 2). Все три линии очень слабые, их интенсивности соответствуют атомным отношениям $[N]/[C] = 0.0016, 0.0015$ и 0.0018 и $[N]/[Rh] = 0.17, 0.16$ и 0.19 . Линию с $E_{cb} = 399.9$ эВ, как и прежде, можно отнести молекулам NO_{ad} на поверхности родиевых частиц. В настоящий момент мы не располагаем достаточным количеством данных, необходимых для интерпретации двух остальных линий с $E_{cb} = 403.5$ и 406.3 эВ. С одной стороны, они могут быть отнесены нитрит- и нитрат-ионам, образующимся на частицах родия, покрытых оксидной оболочкой. Поверхностные нитриты и нитраты, обнаруживаемые в процессе взаимодействия NO_2 и смесей NO с кислородом с поверхностью оксидов, характеризуются линиями N1s с энергиями связи $\sim 402.5\text{--}404.5$ и $\sim 406\text{--}407.5$ эВ соответственно [39–44]. Известно, что азоту в составе нитратных комплексов Rh(III) принадлежит линия N1s с энергией связи 406.6 эВ [45]. С другой стороны, данные линии могут быть также отнесены группам со структурами $C(O\text{--}NO)$, $C(O\text{--}NO_2)$, $C_2(O\text{--}NO_2)$, которые возникают при соединении молекул NO_2 и атомов O на окисленной поверхности графита. Образование такого сорта групп зарегистрировано при исследовании взаимодействия диоксида азота с активированными углями [46–48]. Было найдено, что центрами фиксации молекул NO_2 служат кислородсодержащие функциональные группы основной природы [49, 50].

Таким образом, как и в случае с нанесенным палладием, при напылении родия на поверхность ВОПГ, содержащую кислород, последний препятствует окислению углеродного носителя при последующем воздействии на него NO_2 при комнатной температуре. В соответствии с высказанным ранее предположением [6, 10], данному явлению можно дать следующее объяснение. Когда на поверхности ВОПГ присутствуют атомы кислорода в составе различных функциональных групп, они могут служить центрами закрепления частиц металла, как это предполагается в работах [51–55]. Подтверждение этому было получено в исследовании Gao *et al.* [56], выполненном с использованием метода СТМ. Посредством напыления металлической платины в присутствии кислорода на гладкую поверхность ВОПГ в [56] удалось прочно связать частицы оксида платины, которые при нагреве в вакууме при $\sim 700^\circ\text{C}$ восстанавливались до металла. При последующем смещении частиц ме-

таллической платины вдоль поверхности с помощью иглы, служащей зондом в методе СТМ, в местах, которые первоначально занимали частицы Pt, обнаруживались атомы кислорода, прочно связанные с поверхностью графита. В соответствии с предложенным в работе [57] механизмом окисления графита в системах Pd/ВОПГ и Rh/ВОПГ, атомы кислорода, образующиеся на поверхности частицы металла в результате диссоциации молекул NO_2 , внедряются в объем частицы (образование растворенных атомов O_p) и перемещаются к границе с углеродом, где и вступают в реакцию окисления. При вышеописанном способе закрепления частиц металла на поверхности ВОПГ, когда между металлом и графитом уже существует “прослойка” из атомов кислорода, на пути атомов O_p к поверхности графита возникает барьер, из-за которого окисление углерода становится невозможным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью метода РФЭС проведено сравнительное исследование поведения двух образцов родия, нанесенных на ВОПГ, в ходе их взаимодействия с NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар. Два образца различались содержанием кислорода на поверхности графита перед нанесением на нее родия. Для приготовления образца Rh/C был использован исходный ВОПГ, отожженный в вакууме при 600°C , и, как следствие, содержащий минимальное количество кислорода. Образец Rh/C-A(O) был получен на ВОПГ, который предварительно подвергали травлению ионами аргона и далее выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких часов с целью достижения на его поверхности значительной концентрации кислорода. Было установлено, что в результате взаимодействия образца Rh/C с NO_2 происходит окисление углерода, приводящее к разрушению структуры поверхности носителя. Частицы родия сохраняли при этом металлическое состояние, но происходило их внедрение в приповерхностную область носителя. В аналогичных условиях в образце Rh/C-A(O) графит демонстрировал устойчивость по отношению к окислению, тогда как родий частично окислялся до Rh_2O_3 . Предполагается, что стабилизация ВОПГ обусловлена атомами кислорода, которые, с одной стороны, могут выступать в качестве центров закрепления частиц

металла на поверхности ВОПГ, а, с другой стороны, служить барьером на пути растворенных в частицах атомов кислорода к углеродному носителю, препятствующим окислению последнего.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Саланову А. Н. за исследование образца Rh/C методом РЭМ на приборе JEM-2010.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Chuvilin A.V., Bogdanov S.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. P. 435.
2. Simonov P.A., Likholobov V.A. Physicochemical Aspects of Preparation of Carbon-Supported Noble Metal Catalysts / In: *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. CRC Press, Eds. A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas. 2003, Ch. 12, P. 409.
3. Стахеев А.Ю., Ткаченко О.Р., Клементьев К.В., Grünert W., Брагина Г.О., Машковский И.С., Кустов Л.М. // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46. С. 122. (Stakheev A. Yu., Tkachenko O. P., Klement'ev K.V., Grünert W., Bragina G. O., Mashkovskii I. S., Kustov L. M. // *Kinet. Catal.* 2005. V. 46. P. 114.)
4. Делий И.В., Симакова И.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. Т. 57. С. 2020. (Deliy I. V., Simakova I. L. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2008. V. 57. P. 2056.)
5. Deliy I.V., Simakova I. L., Ravasio N., Psaro R. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 357. P. 170.
6. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Симонов П.А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. С. 602. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Simonov P. A., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. P. 532.)
7. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. С. 568. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Sorokin A. M., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. P. 637.)
8. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. С. 893. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Sorokin A. M., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. P. 907.)
9. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Саланов А.Н., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. С. 619. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Salanov A. N., Sorokin A. M., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. P. 664.)
10. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. С. 336. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. P. 320.)
11. Калинин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. С. 371. (Kalinkin A. V., Sorokin A. M., Smirnov M. Yu., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2014. V. 55. P. 354.)
12. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Co, 1992.
13. Yang D.-Q., Sacher E. // *Surf. Sci.* 2002. V. 504. P. 125.
14. Rousseau B., Estrade-Szwarckopf H., Thomann A.-L., Brault P. // *Appl. Phys. A*. 2003. V. 77. P. 591.
15. Blume R., Rosenthal D., Tessonnier J.-P., Li H., Knop-Gericke A., Schlögl R. // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 2871.
16. Susi T., Pichler T., Ayala P. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 177.
17. Kovtun A., Jones D., Dell'Elce S., Treossi E., Liscio A., Palermo V. // *Carbon*. 2019. V. 143. P. 268.
18. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I. // *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 2014. V. 195. P. 145.
19. Merel P., Tabbal M., Chaker M., Moisa S., Margot J. // *Appl. Surf. Sci.* 1998. V. 136. P. 105.
20. Utsumi S., Honda H., Hattori Y., Kanoh H., Takahashi K., Sakai H., Abe M., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 5572.
21. Wang Z.-M., Kanoh H., Kaneko K., Lu G. Q., Do D. // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 1231.
22. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A. M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J. L.G., Maser W.K. // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 2247.

23. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R. D., Stankovich S., Jung I., Field D. A., Ventrice C. A., Ruoff R. S. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 145.
24. Hou S., Su S., Kasner M. L., Shah P., Patel K., Madarang C. J. // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 501. P. 68.
25. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R. // *Catal. Today*. 2010. V. 150. P. 2.
26. Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P., Hamilton J. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 17009.
27. Fu C., Zhao G., Zhang H., Li S. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 6269.
28. Weng-Sieh Z., Gronsky R., Bell A. T. // *J. Catal.* 1997. V. 170. P. 62.
29. Kibis L. S., Stadnichenko A. I., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Boronin A. I. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. P. 19142.
30. Peuckert M. // *Surf. Sci.* 1984. V. 141. P. 500.
31. Tolia A. A., Smiley R. J., Delgass W. N., Takoudis C. G., Weaver M. J. // *J. Catal.* 1994. V. 150. P. 56.
32. Dementjev A. P., Ivanov K. E., Tsyvkunova E. A. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 357. P. 1434.
33. 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.
34. Baird R. J., Ku R. C., Wynblatt P. // *Surf. Sci.* 1980. V. 97. P. 346.
35. Baraldi A., Dhanak V. R., Kiskinova M., Rosei R. // *Appl. Surf. Sci.* 1994. V. 78. P. 445.
36. Lizzit S., Baraldi A., Cocco D., Comelli G., Paolucci G., Rosei R., Kiskinova M. // *Surf. Sci.* 1998. V. 410. P. 228.
37. Saito T., Esaka F., Furuya K., Kikuchi T., Imamura M., Matsubayashi N., Shimada H. // *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 1998. V. 88–91. P. 763.
38. Bondino F., Comelli G., Baraldi A., Vesselli E., Rosei R., Goldoni A., Lizzit S. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 12534.
39. Rodriguez J. A., Jirsak T., Dvorak J., Sambasivan S., Fischer D. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 319.
40. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Бухтияров В. И. // *ЖСХ*. 2007. Т. 48. С. 1120. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I. // *J. Struct. Chem.* 2007. V. 48. P. 1053.)
41. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Дубков А. А., Вовк Е. И., Сорокин А. М., Низовский А. И., Карберри Б., Бухтияров В. И. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. С. 876. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Dubkov A. A., Vovk E. I., Sorokin A. M., Nizovskii A. I., Carberry B., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. P. 831.)
42. Haubrich J., Quiller R. G., Benz L., Liu Z., Friend C. M. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 2445.
43. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Назимов Д. А., Бухтияров В. И., Вовк Е. И., Озензоу Е. // *ЖСХ*. 2014. Т. 55. С. 791. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Nazimov D. A., Bukhtiyarov V. I., Vovk E. I., Ozenzoy E. // *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. P. 757.)
44. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Назимов Д. А., Токтарев А. В., Бухтияров В. И. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. С. 547. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Nazimov D. A., Toktarev A. V., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. P. 540.)
45. Помогайло А. Д., Калинина К. С., Голубева Н. Д., Джардималиева Г. И., Помогайло С. И., Кнерельман Е. И., Протасова С. Г., Ионов А. М. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. С. 704. (Pomogailo A. D., Kalinina K. S., Golubeva N. D., Dzhardimalieva G. I., Pomogailo S. I., Knerel'man E. I., Protasova S. G., Ionov A. M. // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. P. 694.)
46. Jeguirim M., Tschamber V., Brilhac J. F., Ehrburger P. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2004. V. 72. P. 171.
47. Gao X., Liu S., Zhang Y., Luo Z., Ni M., Cen K. // *Fuel Proc. Technol.* 2011. V. 92. P. 139.
48. Fang M.-L., Chou M.-S., Chang C.-Y., Chang H.-Y., Chen C.-H., Lin S.-L., Hsieh Y.-K. // *Aerosol Air Quality Res.* 2019. V. 19. P. 2568.
49. Belhachemi M., Jeguirim M., Limousy L., Addoun F. // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 253. P. 121.
50. Ghouma I., Jeguirim M., Limousy L., Bader N., Ouederni A., Bennici S. // *Materials*. 2018. V. 11. P. 622.
51. Стахеев А. Ю., Ткаченко О. П., Капустин Г. И., Телегина Н. С., Баева Г. Н., Бруева Т. Р., Клементьев К. В., Грунерт В., Кустов Л. М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 3. С. 502. (Stakheev A. Yu., Tkachenko O. P., Kapustin G. I., Telegina N. S., Baeva G. N., Brueva T. R., Klementiev K. V., Grunert W., Kustov L. M. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2004. V. 53. P. 528.)
52. Korovchenko P., Renken A., Kiwi-Minsker L. // *Catal. Today*. 2005. V. 102–103. P. 133.
53. Mager N., Meyer N., Leonard A. F., Job N., Devillers M., Hermans S. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. V. 148–149. P. 424.
54. Jia N., Shi Y., Zhang S., Chen X., Chen P., An Z. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 8255.
55. German D., Pakrieva E., Kolobova E., Carabineiro S. A. C., Stucchi M., Villa A., Prati L., Bogdanchikova N., Corberán V. C., Pestryakov A. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 115.
56. Gao J., Guo Q. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 5412.
57. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Сорокин А. М., Саланов А. Н., Бухтияров В. И. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 63. № 1. С. 3 (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Sorokin A. M., Salanov A. N., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 63. № 1. P. 78)

Participation of Surface Oxygen in the Stabilization of the Rh/HOPG System with Respect to NO₂

M. Yu. Smirnov^{1,*}, A. V. Kalinkin¹, V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
5 Acad. Lavrentiev pr., Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: smirnov@catalysis.ru*

In this work, using the method of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), a comparative study of the nature of the interaction of NO₂ at room temperature and a pressure of 10⁻⁵ mbar with two samples of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), on the surface of which rhodium was preliminarily deposited by vacuum deposition, was carried out. Before metal deposition, one of the HOPG samples was annealed in vacuum at 600°C, and the other was subjected to bombardment with argon ions, followed by exposure to air at room temperature for an hour in order to introduce strongly bound oxygen atoms into the surface composition. After deposition of rhodium on two samples of HOPG prepared, two model catalysts were obtained, designated as Rh/C and Rh/C(A)-O. It was found that the interaction of NO₂ with Rh/C led to the oxidation of graphite with the destruction of the surface layer. The Rh particles remained in the metallic state, but at the same time they were introduced into the near-surface layer of the carbon support. On the contrary, when the Rh/C(A)-O sample was treated with NO₂, the deposited rhodium was partially converted into Rh₂O₃, while the graphite was oxidized to an insignificant degree and retained its original structure. The role of surface oxygen in the stabilization of graphite with respect to oxidation to NO₂ was discussed.

Keywords: rhodium, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), NO₂, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)