Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа

им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Дмитрачков Алексей Михайлович

Взаимодействие NO с оксидными носителями и нанесенными платиновыми катализаторами в ходе их приготовления и в условиях реакции нейтрализации оксидов азота

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научный руководитель

кандидат химических наук

Нартова Анна Владимировна

Оглавление

Введение4
Глава 1. Литературный обзор 10
1.1. Введение в литературный обзор 10
1.2. Селективное каталитическое восстановление (SCR)
1.3. Исследование модельных платиновых систем
1.4. Механизм реакции селективного восстановления NO водородом
1.5. Оксид алюминия как носитель гетерогенных катализаторов 20
1.5.1. Поверхность γ-Al ₂ O ₃
1.5.2. Взаимодействие активного компонента с центрами на Al ₂ O _{3.} 22
1.6. Методы повышения термической стабильности нанесенных на оксидные носители
катализаторов
1.7. Введение азота для повышения термической стабильности
1.8. Модельные носители на основе оксида алюминия
1.8.1. Модельные системы AlOx на монокристаллах CoAl и NiAl 34
1.8.2. Система AlOx/FCA 35
1.9. Заключение к литературному обзору 37
Глава 2. Экспериментальная и методическая часть 39
2.1. Физические основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) 39
2.2. Физические основы метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) 42
2.3. Использование искусственного интеллекта для обработки микроскопических
изображений
2.4. Экспериментальная установка и методики измерений и приготовления использованные в
работе
2.4.1. РФЭС – исследование: приборы и методики измерений
2.4.1.1. Описание экспериментальных установок
2.4.1.2. Методика записи спектров 48
2.4.1.3. Конструкция закрепления образцов для РФЭС-исследований 49
2.4.2. Приготовление образцов 50

2.4.2.1. Процедура приготовления модельных носителей оксида алюминия	50
2.4.2.2. Процедура модификации пористого оксида алюминия	51
2.4.2.3. Приготовление платиновых катализаторов	52
2.4.3. СТМ - исследование: приборы и методики измерений	52
2.4.4. ПЭМ - исследование: приборы и методики измерений	52
2.4.5. Исследование методом порошковой рентгеновской дифракции	53
2.4.6. Реактор для окисления СО	53
Глава 3. Нанесенные на оксидные носители платиновые катализаторы	54
3.1. Ex situ РФЭС - исследование	54
3.2. In situ РФЭС - исследование активного компонента	58
3.3. In situ РФЭС - исследования поверхностных состояний азота	59
Глава 4. Модификация пористого оксида алюминия и платиновые катализаторы на его основ	3e67
4.1. Модификация пористого оксида алюминия в NO	67
4.2. Нанесенные катализаторы Pt/γ-Al ₂ O ₃ и Pt/N-γ-Al ₂ O ₃	71
4.3. Термическая стабильность Pt/γ-Al ₂ O ₃ и Pt/N-γ-Al ₂ O ₃ при прогреве в вакууме	74
4.4. Термическая стабильность Pt/γ-Al ₂ O ₃ и Pt/N-γ-Al ₂ O ₃ в реакции окисления CO	75
Глава 5. Приготовление и исследование модифицированного азотом модельного оксида	
алюминия	77
5.1. Приготовление и исследование носителя N-AlOx/FeCrAl	77
5.2. Механизм формирования азотсодержащей пленки оксида алюминия	86
5.3. Морфология N-AlOx/FeCrAl и термическая стабильность нанесенных золотых	
катализаторов	88
Выводы	91
Благодарности	92
Список сокращений и условных обозначений	92
Список опубликованных по теме диссертации работ	93
Список литературы	94

Введение

Актуальность темы исследования

Проблема нейтрализации токсичных продуктов горения ископаемого топлива является актуальной задачей современной науки [1–4]. На данный момент нейтрализация выбросов как для стационарных, так и для мобильных устройств главным образом осуществляется с применением катализаторов [4,5]. Соответственно, повышение экологичности данного процесса, и в целом всего процесса получения энергии, в том числе связано с улучшением существующих, а также разработкой новых катализаторов нейтрализации опасных компонентов выбросов. Платиновые катализаторы на оксидных носителях применяются для различных каталитических процессов, в том числе в фотокатализе [6], в реакциях окисления и паровой конверсии синтезгаза [7,8], а также в процессе риформинга [9]. Кроме того, платиновые катализаторы применяются и для целей нейтрализации выхлопных газов и, несмотря на попытки заменить платину во многих типах процессов нейтрализации (TWC, NH₃-SCR), с развитием селективного каталитического восстановления в целях нейтрализации оксида азота (II) [10,11].

Совершенствование существующих систем и создание новых эффективных катализаторов требует детального исследования особенностей взаимодействия компонентов реакционной смеси как с активным компонентом, так и материалом носителя. Это делается с применением арсенала различных поверхностно-чувствительных физических методов анализа, в том числе, позволяющих проводить эксперименты в режиме *in situ*, т.е. в присутствии реакционной смеси и при повышенных температурах.

Однако исследование реальных катализаторов на атомно-молекулярном уровне является крайне сложной задачей в связи с рядом методических трудностей, таких как: сложность состава, отсутствие электрической и тепловой проводимости, низкие содержания активного компонента. Вероятно, это и является причиной немногочисленности подобных исследований, при этом данные работы не рассматривают взаимодействие носителя с реакционной смесью, чаще всего рассматривая только активный компонент, и обращают внимание лишь на взаимодействие «активный компонент-носитель».

Еще одной важной задачей катализа является решение проблемы дезактивации катализаторов, в том числе, за счет термического спекания частиц активного компонента. Изменение взаимодействия между носителем и активным компонентом может способствовать термической стабильности нанесенных частиц. Одним из способов достижения такого результата является химическая модификация носителя.

Оксид алюминия является распространенным носителем катализаторов и улучшение термической стабильности нанесенных систем на его основе является актуальной задачей. Однако исследования исключительно высокопористого носителя сопряжено с рядом методических трудностей, которые затрудняют получение и последующую интерпретацию экспериментальных данных. Для преодоления указанных сложностей применяются специально разработанные модельные системы, которые представляют собой аналоги реальных катализаторов и упрощают их, что в свою очередь, позволяет исследовать определённые аспекты катализа. Примером таких систем являются тонкие оксидные плёнки, сформированные на проводящих подложках. Данные системы обладают рядом преимуществ, такими как: высокая проводящих подложках. Данные системы обладают рядом преимуществ, такими как: высокая проводимость, возможность контроля химического состава и планарный рельеф вплоть до атомарно-гладкого. Такие модели позволяют проводить детальный анализ процессов, протекающих на поверхности катализатора в ходе реакции с применением современных физико-химических методов (*in situ*), что способствует более глубокому пониманию механизмов катализа и разработке новых эффективных катализаторов.

Степень разработанности темы исследования

Проблема контроля выбросов оксидов азота (NO_x) от стационарных и, особенно, мобильных источников стала острой в 1960-70-х годах. Параллельно начались интенсивные поиски альтернатив. Водород, как экологически чистый восстановитель и топливо, привлек внимание, а платина, известная своей выдающейся способностью активировать H-H связь, естественно, стала первым кандидатом для катализаторов H₂-DeNO_x.В дальнейшем, с развитием методов исследования было достигнуто фундаментальное понимание процессов, происходящих на поверхности платиновых монокристаллов и фольг в условиях реакции, чего, однако, нельзя сказать о нанесенных платиновых системах, что объясняется крайне высокой сложностью их исследования.

Публикации по восстановлению NO_x водородом (H₂-DeNO_x) показывают устойчивый рост в последнее десятилетие, что, обусловлено развитием технологий водородной энергетики и доступностью H₂, поиском альтернатив NH₃-SCR и решением проблемы низкотемпературной очистки ("холодный старт"). Однако, среди этих публикаций наблюдается недостаток работ посвященных исследованию процессов происходящих на поверхности нанесенных катализаторов с помощью физико-химических методов исследования. Кроме того, исследования, посвященные влиянию носителя, как правило, ограничиваются лишь изучением взаимодействия металл-носитель, а работы, посвященные взаимодействию оксидов азота с носителем, являются немногочисленными.

Исследованиям, посвященным повышению и исследованию термической стабильности катализаторов, а также механизмам спекания наночастиц посвящено множество

5

исследовательских работ, но в последние десятилетие интерес к данной проблеме значительно вырос. Согласно базе данных Scopus за последние десять лет было опубликовано более 14000 работ, посвященных данной проблеме, что составляет более 50 % от общего числа работ. Это объясняется высокой востребованностью стабильных катализаторов, а также значительным прогрессом в методах синтеза и исследования наноструктур. В литературе рассматриваются различные стратегии повышения устойчивости к спеканию активного компонента, такие как изменение состава активного компонента, создание защитных покрытий, но наиболее распространенным подходом является химическая и морфологическая модификация носителя. Одним из наиболее исследованных способов является введение азотсодержащих групп с состав углеродных носителей. Данный подход также был распространен на оксидные носители, однако, количество работ в данном направлении крайне мало.

Цель и задачи

Целью настоящей работы является изучение особенностей взаимодействия поверхности платиновых нанесенных катализаторов с реакционной смесью в ходе реакции нейтрализации NO водородом в избытке кислорода, включая изучение закономерностей взаимодействия NO с поверхностью оксидных носителей, а также использование полученных закономерностей для разработки процесса модификации модельного и пористого оксидов алюминия посредством введения азота для изменения стабильности нанесенных наночастиц платины по отношению к термическому спеканию. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- Изучение методом *in situ* РФЭС с использованием ячейки высокого давления взаимодействия реакционной среды NO+H₂+O₂ (и ее отдельных компонентов) с платиновыми катализаторами на оксидных носителях и с исходными носителями;
- Изучение процесса модификации γ-Al₂O₃ посредством обработки в потоке NO, изучение поверхностных групп азота и установление их природы;
- Сравнительное исследование методами РФЭС и ПЭМ платиновых катализаторов на основе γ-Al₂O₃ и модифицированного азотом γ-Al₂O₃ для изучения влияния процесса модификации на процесс формирования, а также термическую стабильность нанесенных платиновых частиц при прогреве в сверхвысоком вакууме и в условиях реакции окисления CO;
- Изучение методами РФЭС и СТМ процесса модификации модельной системы «пленка
 AlOx/FeCrAl» введением азота путем обработки в NO на стадии формирования пленки с целью воздействия на термическую стабильность нанесенных систем.

Научная новизна

Методом *in situ* РФЭС показано, что условиях реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота водородом в богатых кислородом условиях платина находится в металлическом состоянии, при этом в зависимости от природы носителя наблюдаются различия в аккумулировании кислорода в поверхностных и приповерхностных слоях платины. Показано, что в присутствии NO в газовой фазе на всех изученных оксидных носителях (γ -Al₂O₃, WO₃/ZrO₂ и ZrO₂) наблюдается образование поверхностных форм азота, описываемых общей формулой Me_xO_yN_z. Показана принципиальная особенность оксида алюминия и носителей, на его основе заключающаяся в способности стабилизировать комплекс NO на поверхности в присутствии в восстановителей.

Впервые разработаны процедура модификации γ-Al₂O₃ и методика модификации модельной системы AlOx/FeCrAl введением азота в состав поверхности. Показано влияние таких модификации на термическую стабильность нанесенных Pt и Au наночастиц. Исследован механизм быстрой стадии модификации модельной системы AlOx/FeCrAl.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученная информация о влияния природы оксидного носителя на химическое состояние активного компонента и состав азотсодержащих адсорбционных состояний поверхности носителя может быть использована для оптимизации и улучшения каталитических свойств платиновых катализаторов на оксидных носителях в реакции нейтрализации оксида азота в выхлопных газах, выделяемых в результате работы двигателя внутреннего сгорания.

Разработанные процедуры модификации пористого и модельного оксидов алюминия могут быть использованы для контроля распределения активного компонента по размерам и по поверхности носителя и стабилизации нанесенных металлических частиц по отношению к спеканию, таким образом снижая скорость термической деактивации катализаторов.

Методология и методы исследования

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны различные оксидные носители и нанесенные платиновые катализаторы на их основе, а также модельная система AlOx/FeCrAl. В качестве основного метода исследования выступила рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), в том числе в режиме *in situ*. Так же, для характеризации модельных систем (топография поверхности и размер частиц) применялся метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Для определения фазового состава при исследовании пористых носителей применялся рентгенофазовый анализ (РФА). Для определения удельной площади поверхности применялась низкотемпературная адсорбция азота. Для

исследования распределения частиц по размерам применялась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в том числе использовалась обработка полученных изображений с применением технологии искусственного интеллекта. Для уточнения идентификации обнаруженных состояний были проведены расчеты с применением теории функционала плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния природы оксидного носителя на химическое состояние активного компонента и состав азотсодержащих адсорбционных состояний поверхности носителя в присутствии NO, а также в условиях реакции H₂ – SCR;

2. Процедура модификации пористого оксида алюминия введением азота в состав поверхности, а также влияние модификации на нанесение активного компонента и термическую стабильность нанесенных наночастиц;

3. Методика приготовления модельного носителя N-AlOx/FeCrAl и механизм быстрой стадии процесса модификации.

Личный вклад автора

Принимал участие в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы. Непосредственно проводил все измерения с использованием методов СТМ и РФЭС (в том числе в режиме in situ), анализе, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных. Занимался приготовлением серии модельных модифицированных и не модифицированных носителей. Анализировал и интерпретировал данные, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Участвовал в подготовке статей для публикации, представлял результаты работы на международных и российских конференциях.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, представленных в настоящей работе, обеспечена проведением исследований с использованием точных физико-химических методов на современном экспериментальном оборудовании. Получаемые экспериментальные данные проходили неоднократную проверку на воспроизводимость. Все сформулированные выводы и положения были основаны на фактических данных, представленных в работе в виде рисунков и таблиц. Достоверность интерпретаций и выводов по результатам проведённых исследований подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых научных журналах, а также представлением материалов работы на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты были доложены на 5 всероссийских и международных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021 (Mockвa 2021); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Новосибирск, 2021); Современная химическая физика : XXXIV симпозиум (Tyance, 2022); Catalysis: from Science to Industry : VII International School-Conference for Young Scientists (Томск, 2022); VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии (Омск, 2023)

Публикация результатов

По данным диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, которые входят в перечень в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликовано 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 108 страницах, содержит 4 таблицы, 42 рисунка. Список литературы состоит из 159 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Введение в литературный обзор

Несмотря на развитие и внедрение возобновляемых источников энергии, их доля по состоянию на 2022 год не превышала 20% (Рисунок 1) [12]. Хотя эта доля ежегодно растет, тенденция к снижению потребления ископаемых ресурсов (углеводороды и уголь) в абсолютных значениях отсутствует (Рисунок 2) [12]. Главными продуктами горения ископаемого топлива являются вода и углекислый газ, относящийся к парниковым газам. Побочные продукты реакции включают монооксид углерода (СО), углеводороды, продукты неполного окисления органических соединений (альдегиды, карбоновые кислоты), твердые частицы микрометрового и нанометрового размеров, а также неорганические оксиды, в том числе оксиды азота (NO_x)[13]



Рисунок 1 – Доля различных источников энергии в мировом потреблении по годам[12].

Оксиды азота (NO_x), выделяемые стационарными источниками (промышленные предприятия) и мобильными источниками (выхлопы транспортных средств), нанесли большой вред окружающей среде и здоровью человека [14,15]. Оксиды азота (NO_x) в основном включают оксид азота (NO), диоксид азота (NO₂) и закись азота (N₂O). NO_x, образующиеся в процессе сгорания, в основном представлены NO, на долю которого приходится более 90% от общего объема выбросов, в то время как NO₂ составляет всего 0,5-10% от общего объема[16,17]. Оксиды азота также являются источниками кислотных дождей, фотохимического смога и разрушения озонового слоя. Кроме того, оксиды азота могут попадать в кровь человека и соединяться с гемоглобином, вызывая гипоксию крови, представляя определенную угрозу для здоровья человека [18,19].



Рисунок 2 – Мировое потребление энергии из различных источников по годам [12].

Существуют разные технологии нейтрализации оксидов азота и их главным образом можно подразделить на некаталитические, например, селективное некаталитическое

восстановление оксидов азота (SNCR deNOx) [20], и различные каталитические методики, такие так трухмаршрутные катализаторы (TWC), системы селективного каталитического восстановления (SCR), совмещаемые с последней катализаторы дожигания дизельных выхлопов (DOC) и катализаторы с адсорберами NO (NSC) [11,21,22].

Первые крупномасштабные усилия по использованию каталитических нейтрализаторов для контроля выбросов выхлопных газов автомобилей начались в конце 1950-х годов. Большая часть работ проводилась производителями катализаторов самостоятельно или совместно с производителями глушителей или конвертеров. Эти усилия были направлены на калифорнийский рынок и касались автомобилей с высоким уровнем выбросов. Каталитический нейтрализатор не стал применяться в это время, потому что автопроизводители сочли более экономичным и удобным уменьшить выбросы выхлопных газов путем модификации карбюратора и процесса зажигания, а также установить устройства для уменьшения выбросов выхлопных газов, генерируемых двигателем [23].

В конце 1960-х годов стало очевидно, что модификации только двигателя внутреннего сгорания не могут соответствовать ожидаемым стандартам. Была необходима вспомогательная система, и каталитический нейтрализатор стал главным кандидатом. Многие производители катализаторов возобновили свои усилия в данном направлении, и были организованы крупные совместные исследования между нефтяными компаниями и производителями автомобилей. Эти программы были направлены на разработку автомобиля с низким уровнем выбросов, в котором каталитические нейтрализаторы являются частью комплексной системы [23]. В результате таких (TWC), первые трухмаршрутные катализаторы способные исследований появились одновременно окислять моноксид углерода и органические соединения, а также восстанавливать оксиды азота, однако эффективность работы таких систем была ограничена достаточно узким диапазоном карбюрации. Однако разработка эффективных катализаторов восстановления оксидов азота ограничивалась, во-первых, слабо контролируемым составом выхлопных газов, выделяемых двигателем внутреннего сгорания, во-вторых, низким качеством топлива, и, втретьих, отсутствием фундаментальных данных о механизме реакции [24].

Спустя более чем полвека достигнут значительный прогресс в снижении выбросов оксидов азота, в том числе за счет повышения качества топлива, оптимизации работы двигателя внутреннего сгорания и, не в последнюю очередь, за счет совершенствования катализаторов и систем на их основе, в значительной мере подстегиваемые стандартами, регламентирующими предельно-допустимые содержания различных компонентов выбросов, принятыми на законодательном уровне в различных странах, в том числе стандартами «Евро» [11]. Однако все еще существуют нерешенные задачи, связанные, в частности, со стабильностью систем, и недостатки современных методов нейтрализации, решение которых лежит в области

12

исследования процессов, происходящих на катализаторах в том числе на атомно-молекулярном уровне.

1.2. Селективное каталитическое восстановление (SCR)

Под селективным каталитическим восстановлением подразумевается процесс восстановления оксидов азота за счет взаимодействия с различными восстанавливающими агентами (углеводороды, аммиак, водород) с конкурирующей реакцией восстановления кислорода зачастую при его значительном избытке [25]. На рисунке 3 показана схема реакции при использовании в качестве восстановителя углеводород.



Рисунок 3 – Схема реакции селективного каталитического восстановления [25].

На данный момент технологии селективного каталитического восстановления используются для контроля выбросов предприятий, а также на транспортных средствах высокой мощности, как правило работающих на дизельном топливе.

При использовании в качестве восстановителя углеводородов применяются катализаторы на основе различных металлов таких как платина, серебро, медь [26-28]. Реакционная способность углеводородов при восстановлении NO_x в условиях избытка кислорода зависит от природы самих углеводородов, катализатора и температуры. Различные углеводороды могут вести себя несколько по-разному. При более высоких температурах конкурентное окисление углеводородов начинает превалировать, и тогда большая часть восстановителя окисляется, что практически не дает возможности для восстановления NOx. Это является следствием того, что энтальпия активации окисления HC выше, чем энтальпия активации восстановления NOx, и приводит к ограниченному температурному «окну», в котором может быть достигнуто значительное снижение содержания NO_x [25]. Максимальная конверсия в пределах этого температурного «окна» может быть увеличена за счет увеличения содержания углеводородов, но это имеет как экономические последствия, так и технологические, включая значительное усложнение конструкции для предотвращения превышения выбросов норм самих углеводородов.

На данный момент самой применяемой технологией селективного каталитического восстановления оксидов азота является восстановление аммиаком. С 1970-х годов в стационарных установках на электростанциях используется технология для снижения содержания оксидов азота [29]. Впервые она была применена для тяжелой автомобильной промышленности в 2004 году [10]. С введением стандарта Euro 6 в Европейском союзе местные производители начали оснащать системой SCR и легковые автомобили [10]. Главным источником аммиака для этого процесса на сегодняшний день является водный раствор мочевины, главным образом из-за низкой токсичности и удобства хранения [30]. В последнее время большой интерес к использованию в автомобилестроении представляют две группы катализаторов селективного восстановления на основе неблагородных металлов — ванадиевые и на основе цеолитов. В легковых автомобилях преимущественно используются катализаторы на основе цеолитов с медью или железом [31,32].

Однако данная технология не лишена недостатков, таких как появление в выхлопных газах аммиака и его утечка при стационарном использовании, отравление катализаторов, а также высокие эксплуатационные расходы [21,33,34]. Кроме того, использование водного раствора мочевины хоть и удобно в условиях европейского климата, однако представляется практически невозможным в климатических условиях большей части территорий Российской Федерации изза кристаллизации раствора при низких температурах.

В качестве альтернативы в последние годы активные усилия исследователей направлены на использование водорода в качестве восстановителя для SCR [35–37]. Водород является гораздо более экологичным веществом, кроме того, он является сырьем для синтеза аммиака, процесса, который является крайне энергозатратным и, соответственно, использование водорода может быть и гораздо более экономически выгодным. Особенно актуальным это становится с развитием технологий хранения водорода и разработки двигателей внутреннего сгорания, использующих в качестве топлива водород, что также перспективно с точки зрения снижения выбросов углекислого газа. Кроме непосредственного использования водорода в качестве топлива, можно использовать его для впрыска в выхлопную смесь по аналогии с раствором мочевины.

В 1971 году Шелеф и соавторы [38] показали, что оксиды азота восстанавливаются до N₂ и H₂O с помощью H₂ в условиях, богатых кислородом на нанесенных на катализаторы на основе благородных металлов. По сравнению с другими восстановителями, водород требует самой низкой температуры реакции при использовании в качестве восстановителя и может быть преобразован в H₂O при взаимодействии с NO_x без вторичного загрязнения. Активность при низких температурах особенно полезна, так как при наметившихся тенденциях к более

14

экономному потреблению энергии двигатели внутреннего сгорания работают в режиме все большего избытка воздуха, что приводит к понижению температуры выхлопных газов.

В основном для такого применения используются и исследуются катализаторы на основе платины или палладия нанесенные на оксидные носители или цеолиты [39–42]. Это связано с высокой активностью этих металлов, а также стабильностью данных катализаторов в условиях реакции [21]. Однако, даже среди платиновых катализаторов наблюдаются значительные различия в свойствах, так на различных носителях катализаторы значительно отличаются по каталитической активности, селективности и эффективному диапазону температур.

1.3. Исследование модельных платиновых систем

В конце 1960-х - начале 1970-х появляются работы, исследующие адсорбцию газов на поверхности металлов, в том числе и нескольких газов одновременно, с применением метода температуро-программируемой десорбции (ТПД) и поверхностно чувствительных методов, которые как раз в это время получили значительное развитие. И платина, как уже широко применяемый активный компонент во множестве каталитических процессов, стала, пожалуй, самым распространенным объектом исследований. Главной задачей таких работ было изучение процессов, протекающих на поверхности, для разработки фундаментальных теорий относительно природы каталитической активности с целью предсказания каталитического поведения и его управления.

Первая работа по адсорбции NO на монокристаллах платины была сделана Ламбертом и Комри в 1974 году [43]. В данной работе исследовалась совместная адсорбция CO и NO на поверхностях Pt (111) и Pt (110), что, судя по всему, вызвано именно возрастающей проблемой нейтрализации выхлопных газов, ведь, вероятно, более логичным первым шагом является исследование адсорбции одного компонента, однако, стоит отметить, что на тот момент уже было немало работ по индивидуальной адсорбции CO [44], так что такой подход тоже более чем оправдан. В данной работе авторы получили прорывные результаты. Используя методы температуро-программируемой десорбции (ТПД) и дифракции медленных электронов (ДМЭ), был сделан вывод, что, во-первых, реакция между компонентами происходит через стадию диссоциации NO на атомы азота и кислорода, во-вторых, адсорбция CO сильно влияет на реакционную способность адсорбированных молекул NO и в целом на адсорбцию NO, за счет более сильного взаимодействия CO и поверхности платины. Также, хотя и было показано, что процессы, происходящие при адсорбции на монокристаллах Pt (110) и Pt (111), по своей сути не отличаются, но количественные показатели заметно расходились. Данный факт приводит к выводу, что геометрия поверхности влияет на протекание реакции. Данная работа показала, что даже при максимально простом варианте реакции нейтрализации, когда отсутствует кислород и когда в качестве катализатора выбрана максимально однородная система, картина не является простой и, следовательно, открывается огромный простор для исследований.

Впоследствии, к началу 1980-х годов появляется множество работ, исследующих адсорбцию NO на поверхностях платины различной геометрии. В работах [45–48] при помощи спектроскопии характеристических потерь энергии электронами было показано, что процесс адсорбции NO является еще более сложным, так как конфигурация молекулярноадсорбированного NO зависит от покрытия и геометрии поверхности. Например, в работе Ибаха и Лехвальда была исследована низкотемпературная адсорбция NO на поверхности Pt (111), исследователи пришли к выводу, что при низких покрытиях NO адсорбируется как мономер, в то время как при высоком покрытии, близкому к насыщенному, на поверхности преимущественно существуют димерные формы [46].

Альтернативную интерпретацию в своей работе привели Гланд и Секстон [45], сравнив полученные результаты, с частотами колебаний нитрозильных комплексов в координационных соединениях, они предположили, что существует 2 вида адсорбционных участков, находящихся в разных местах поверхности и предпочтительность заполнения которых зависит от суммарного покрытия поверхности молекулами NO. В работах [47] и [49] исследовалась адсорбция NO на поверхности Pt (100), в них авторы пришли к выводам о том, что реконструкция поверхности и образованные в ходе этого процесса дефекты значительно изменяют адсорбционные характеристики, в том числе и способность адсорбированных молекул к диссоциации. Но стоит отметить, что в своих работах авторы, проводя сравнение своих данных с данными, полученными другими исследователями, зачастую обращают внимание на то, что часть результатов является противоречащими друг другу. Часть этих противоречий объясняется все еще малым на тот момент количеством методов исследования поверхности, что безусловно, осложняет интерпретацию полученных экспериментальных результатов.

В дальнейшем, с развитием методов исследования, появляются работы, в которых проводятся сравнительные исследования поверхности платины, одновременно несколькими спектральными методами, а также методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. В качестве примера можно привести работу [50], в которой авторы исследуют системы Pt (100) и Pt (310), при этом проводят сравнительный анализ результатов со своими работами и работами других исследователей. Одновременное исследование методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС и УФЭС), а также Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) позволило получить достаточно убедительные результаты. Во-первых, подтверждаются выводы многих других исследователей, что

конфигурация атомов металла на поверхности значительно влияет на ее способность к разрыву связи N-O, во-вторых, эффективность диссоциации увеличивается с ростом температуры, что в общем не вызывало сомнений, так как энергия диссоциации положительная величина.

В-третьих, существует диапазон температур, в котором атомы кислорода, оставшиеся на поверхности, диффундируют в объем и происходит обратная реконструкция поверхности к состоянию чистого кристалла, а при дальнейшем нагреве происходит обратная диффузия атомарного кислорода, с последующей десорбцией в виде двухатомной молекулы. Также стоит отметить, что на всех исследуемых поверхностях одновременно присутствовали как NO в молекулярной форме, так и атомы азота и кислорода, получившиеся в ходе диссоциации, при этом, во время прогрева, одновременно происходит увеличение доли диссоциированных атомов, как за счет интенсификации процесса с ростом температуры, так и за счет десорбции молекул NO. Как следствие, на поверхностях, которые более способны к разрыву связи N-O, итоговое количество азота десорбированного в форме N₂ больше.

К началу 2000-х годов по миру в неединичном количестве появляются источники синхротронного излучения третьего поколения. При работе на данных источниках можно получать информацию о процессах, происходящих в ходе реакции, в том числе в небольших временных промежутках. Кроме того, метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), который позволяет получать изображения поверхности с высоким разрешением, вплоть до атомарного, в том числе был использован для получения более детальной информации о процессах адсорбции NO на монокристалле Pt (111) [51,52]. Данная система стала наиболее исследуемой из всех «идеальных» систем платины, скорее всего вследствие того, что является наименее склонной к диссоциации NO, вследствие чего можно гораздо лучше понять начальные этапы адсорбции, вызывавшие на тот момент наибольшее количество вопросов у исследовательских групп.

Кроме метода СТМ, для исследования Pt (111) были использованы динамическая дифракция медленных электронов [53], спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения [52], NEXAFS [54,55], и РФЭС высокого разрешения [56]. Результаты, полученные разными методами, взаимно дополнили друг друга. Было выяснено, что адсорбция происходит по механизму последовательного заполнения, в первую очередь, заполняются ГЦК-пустоты, во вторую, происходит заполнение «on-top» центров, в третью, в близи уровня насыщения адсорбционного слоя, ГПУ-пустот. В свою очередь, десорбция в процессе нагрева происходит в обратном порядке. Также, чем более выгодна адсорбция NO на определенном центре, тем более вероятно дальнейшая диссоциация молекулы на атомы азота и кислорода.

17

Совместная адсорбция кислорода и NO на поверхности платины исследовалась несколькими научными группами [45,56–59]. Главным образом, можно выделить, что, вопервых, совместная адсорбция NO и O₂ или атомарного кислорода не приводит к образованию NO₂ при невысоких температурах вследствие того, что активационный барьер окисления NO на платине выше, чем активационный барьер десорбции. Во-вторых, все же присутствие кислорода уменьшает способность платины адсорбировать NO, так как кислород занимает те участки платины, которые наиболее легко адсорбируют NO. Данные факты особенно важно учитывать при создании разных моделей, так как кислород зачастую находится в большом избытке в газовых смесях по сравнению с газами, которые необходимо нейтрализовать.

1.4. Механизм реакции селективного восстановления NO водородом

В целом, процессы, происходящие на катализаторе, можно описать следующими бруттореакциями:

$2NO + 4H_2 + O_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O$	(1.4.1)
$2NO+3H_2+O_2 \rightarrow N_2O+3H_2O$	(1.4.2)
$2NO+H_2 \rightarrow N_2O+H_2O$	(1.4.3)
NO+5/2 H ₂ \rightarrow NH ₃ +H ₂ O	(1.4.4)
NO+1/2 O ₂ \rightarrow NO ₂	(1.4.5)
$H_2+1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	(1.4.6)

Только реакция (1.4.1) является целевой в рассматриваемом процессе, реакции (1.4.2-1.4.3), в свою очередь, приводят к образованию оксида азота (I), который является парниковым газом и может приводить к разрушению озонового слоя [60]. Протекание реакций (1.4.4-1.4.5) также не является желательным, однако протекание реакции (1.4.4) менее вероятно в условиях, богатых кислородом, главным образом из-за процесса (1.4.6), а реакция (1.4.5), как обсуждалось выше, практически не происходит при невысоких температурах.

Значительная часть исследователей согласна в том, что механизм реакции, главным образом, состоит из стадий адсорбции и диссоциации NO и затем активные адсорбаты взаимодействуя друг с другом превращаются в азотсодержащие продукты [26,61,62], в общем механизм можно описать следующей схемой:

$$NO + M^* \leftrightarrow NO_{aa}$$

(1.4.7)

$H_2 + 2 M^* \leftrightarrow 2 H_{ad}$	(1.4.8)
$O_2 + 2 M^* \leftrightarrow 2 O_{ad}$	(1.4.9)
$NO_{a \textrm{\tiny A}} + M^{*} \longrightarrow N_{a \textrm{\tiny A}} + O_{a \textrm{\tiny A}}$	(1.4.10)
$2 N_{aa} \rightarrow N_2 \uparrow + 2 M^*$	(1.4.11)
$NO_{aa} + N_{aa} \rightarrow N_2O\uparrow + 2 M^*$	(1.4.12)
$O_{ad} + H_{ad} \rightarrow OH_{ad} + 2 M^*$	(1.4.13)
$OH_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_2O + 2 M^*$	(1.4.14)
$NO_{a \pi} + H_{a \pi} \rightarrow N_{a \pi} + OH_{a \pi}$	(1.4.15)
$NO_{a \pi} + NO \rightarrow N_2O + O_{a \pi}$	(1.4.16)

где М*- представляет собой свободный активный центр благородного металла на оксидном носителе.

Из приведенных выше реакционных процессов адсорбционно-диссоциативный механизм может быть описан следующим образом: сначала NO адсорбируется на поверхности активного центра катализатора с образованием NO_{aд}, который затем разлагается на N_{aд}. NO_{aд} вступает в реакцию с N_{aд} с образованием побочного продукта N₂O, который десорбируется в газовую фазу. Н₂ и O₂ адсорбируются и диссоциируют на H_{aд} и O_{aд} соответственно.

Данный механизм хорошо согласуется с результатами исследований модельных платиновых катализаторов. Однако данный механизм никак не рассматривает и не учитывает взаимодействие реакционной среды с носителем, принимая его полностью инертным, тем самым сводя объяснения различий свойств катализаторов исключительно к электронным эффектам и различием в особенностях закрепления частиц на разных носителях. Действительно, нанесенные катализаторы являются достаточно сложными системами, в которых частицы активного компонента имеют разный размер, при этом в составе одной частицы присутствуют различные грани, в частности, (100) или (111). Данный факт особенно важен, учитывая, что структура поверхности значительно влияет на процесс адсорбции и, соответственно, на каталитическую реакцию. Однако можно ожидать, что носитель не является полностью инертным материалом и может способствовать образованию новых интермедиатов, тем самым увеличивая количество путей протекания каталитической реакции [63]. Кроме того, при любой степени участия носителя в каталитическом процессе, отдельной задачей является стабилизация частиц активного

компонента на поверхности носителя по отношению к спеканию, как одному из основных путей дезактивации катализаторов.

Таким образом, необходимо учитывать как природу активного компонента, так и носителя в ходе совершенствования существующих и создании новых каталитических систем.

1.5. Оксид алюминия как носитель гетерогенных катализаторов

Оксид алюминия является крайне важным материалом, применяемым в различных областях от керамики до медицины. В гетерогенном катализе наиболее распространённой модификацией является γ -Al₂O₃ применяемая как в качестве носителя, поскольку она обладает высокой механической прочностью, может быть получена с большой площадью поверхности и довольно недорога в производстве так и в качестве катализатора поскольку ее поверхность содержит кислотные и основные группы.

у-Al₂O₃ может быть получен дегидратацией бемита (у-AlOOH), оксигидроксида алюминия, и гидроксидов Al(OH)₃ байерита (α -Al(OH)₃) и гиббсита (γ -Al(OH)₃) (Рисунок 4). Все три соединения имеют слоистую структуру. Байерит и гиббсит имеют многослойную структуру HO-Al-OH со слоями катионов Al³⁺ и находится между слоями OH⁻анионов. Бемит состоит из двух слоев катионов Al^{3+} и анионов O^{2-} , расположенных между слоями OH^{-} анионов. Чистый у-Al₂O₃ может быть получен из бемита, а также из байерита и гиббсита при достаточно высоком давлении водяных паров. В этом случае гидроксиды сначала обезвоживаются до бемита, который затем обезвоживается до γ -Al₂O₃. Байерит и гиббсит также могут образовывать η - Al₂O₃ и θ - Al₂O₃ соответственно, когда давление водяного пара поддерживается на низком уровне, так что происходит полное обезвоживание. Небольшие частицы байерита и гиббсита (которые позволяют воде, образующейся при дегидратации, легко удаляться), низкая скорость нагрева и способствуют образованию η -Al₂O₃ θ -Al₂O₃ не гидротермальные условия И соответственно[64,65].



21

Рисунок 4 – Превращение бемита (γ-AlOOH), байерита (α-Al(OH)₃) и гиббсита (γ-Al(OH)₃) в переходные оксиды алюминия и корунд (α-Al₂O₃) (температура увеличивается слева направо)[66].

Даже после многих лет исследований несколько вопросов о структуре γ -Al₂O₃ остаются без ответа несмотря на большое количество экспериментальных и расчетных методов, используемых для выяснения структуры. Структура γ -Al₂O₃ обычно рассматривается как дефектная структура шпинели [67–69]. Однако, некоторые исследователи предлагают и используют не шпинельные модели [70,71]. Различия в структурных моделях могут быть объяснены влиянием способов синтеза и свойств прекурсора на структуру, дисперсию и морфологические характеристики γ -Al₂O₃. С другой стороны, относительно большое количество несоответствий обусловлено нанокристаллическим состоянием материалов γ -Al₂O₃ и низкой степенью кристаллизации. Высокая дисперсность и плотность дефектов в структуре γ -Al₂O₃ являются существенными препятствиями для методов, используемых для диагностики структуры.

1.5.1. Поверхность *γ*-Al₂O₃

Знания о поверхности γ-Al₂O₃ важны для многих применений, но особенно для катализа, потому что γ-Al₂O₃ является кислотным катализатором и является одним из главных носителей, нанесенных металлических, а также оксидных и сульфидных катализаторов.

Наличие кислотных центров Льюиса (катионов алюминия) и основных центров (оксидных анионов) на поверхности γ -Al₂O₃ позволяет осуществлять его регидроксилирование (или регидратацию) при взаимодействии с H₂O, так что катионы и анионы могут частично превращаться в поверхностные гидроксильные группы [72–75]. Это взаимодействие представляет собой двухэтапный процесс для γ -Al₂O₃ в атмосферных условиях [73,75] (Рисунок 5). Данный процесс включает в себя не диссоциативную адсорбцию H₂O на центрах Льюиса, которая, по сути, заключается в переносе электронной плотности на кислотный центр Льюиса с последующей диссоциативной хемосорбцией H₂O и модификацией поверхностной координации

Al с гидроксогруппой, связанной с атомом Al, то есть протонируется атом кислорода, расположенный рядом с участком Al.



Рисунок 5 – Схема двухстадийного взаимодействия молекулы воды с поверхностью оксида алюминия.

Морфология частиц γ -Al₂O₃ унаследована от морфологии частиц бемита, поскольку бемит топотактически превращается в γ -Al₂O₃. Наночастицы бемита часто имеют ромбоэдрическую форму с преобладающей (010) базальной поверхностью и (100), (001), и (101) краевыми поверхностями. Эти четыре поверхности бемита преобразуются в (110), (110), (100), и (111) поверхности γ -Al₂O₃ соответственно [71]. Распределение катионов Al³⁺ на поверхности и их координационные состояния важны, поскольку координационно ненасыщенные поверхностные катионы Al³⁺ отвечают за кислотность поверхности по Льюису, которая играет роль в каталитической активности γ -Al₂O₃, а также это непосредственно влияет на закрепление частиц активного компонента на поверхности.

Регидратация γ-Al₂O₃ приводит к снижению доли тетраэдрически скоординированного Al на поверхности и увеличению содержания гидроксилированного октаэдрического Al, часть которого может быть представлена в виде 5-координированных ненасыщенных атомов алюминия [72]. Реакционная способность по отношению к воде, в свою очередь, зависит от количества слоев, открытых на каждой поверхности.

1.5.2. Взаимодействие активного компонента с центрами на Al₂O_{3.}

В работе [76] Квак и коллеги исследовали нанесение платины на γ-Al₂O₃ с применением ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом на ²⁷Al, а также с применением растровой просвечивающей электронной микроскопии и расчётов методом DFT. По данным этого исследования платина предпочтительно координируется к пяти координированному алюминию Al³⁺_{пента}, таким образом атомарно диспергируясь на поверхности

оксида алюминия. Когда содержание платины превышает количество Al³⁺_{пента} происходит образование двумерных островков оксида платины. Главным экспериментальным подтверждением является уменьшение доли ненасыщенного алюминия в спектрах ЯМР, однако, при это не рассматривается гидратация поверхности в процессе нанесения активного компонента.

На это же обращают внимание и Ванг с коллегами [77]. Прокалив γ -Al₂O₃ при температуре 400 °C методом ЯМР они так же обнаружили сигнал Al³⁺_{пента}, однако, оставив данный образец на воздухе на 12 часов, а также сделав параллельный опыт представлявший из себя последовательность пропитки в дистиллированной воде в течение 2 часов и последующей сушки при температуре 105 °C в течение 6 часов сигнал от Al³⁺_{пента} практически полностью исчез. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии с водой ненасыщенные центры могут быть легко насыщены, что соответственно приводит к малой вероятности доступности участков Al³⁺_{пента} в процессе нанесения активного компонента на носитель.

В этой же работе авторы исследуют нанесение серебра на наноразмерный и микроразмерный γ-Al₂O₃. Данное исследование показывает, что, помимо электронных дефектов и пента–центров Al³⁺_{пента}, гидроксильная группа является ключевым участком взаимодействия металл-носитель, что влияет на валентное состояние, морфологию и дисперсию Ag на γ-Al₂O₃. Авторы показали, что ключевую роль в стабилизации серебра на поверхности у-Al₂O₃ играют замыкающие (терминальные) ОН – группы. Учитывая, что доля на поверхности замыкающих ОН-групп заметно больше в случае наноразмерного оксида алюминия в сравнение с микроразмерным наблюдались и заметные различия в нанесении активного компонента на носитель. Так, в случае наноразмерного γ -Al₂O₃ нанесение серебра происходило в виде атомарно диспергированных ионов Ag⁺ в то время как в случае микроразмерного γ-Al₂O₃ наблюдалась тенденция к агломерации с образованием кластеров серебра, поскольку количество замыкающих гидроксильных групп недостаточно для связывания. Авторы объясняют это тем, что именно на (100) поверхностях, доля которой заметно больше для наноразмерного γ-Al₂O₃ может находиться гораздо больше терминальных гидроксильных групп, чем на поверхностях (110). Таким образом, один атом Ад может быть закреплен только концевыми гидроксогруппами на поверхностях (100) путем поглощения двух или трех концевых гидроксилов и образования новых гидроксилов с двойным мостиковым соединением.

Еще одним подтверждением важности влияния свойств поверхности оксида алюминия на взаимодействие металл-носитель являются работы Х. И. Фрейнда и коллег по гидроксилированию тонкой пленки оксида алюминия на поверхности сплава NiAl(110) [78,79].

Процедура модификации (Рисунок 6) заключалась в напылении алюминия на готовую тонкую пленку оксида алюминия при комнатной температуре. В дальнейшем образец охлаждался после чего на него адсорбировалась вода, в следствие чего на поверхности образовывался слой льда. В дальнейшем в ходе нагрева до комнатной температуры происходит образование поверхностных ОН-групп за счет диссоциации воды на поверхности алюминия, а также происходит десорбция непрореагировавшей воды. В дальнейшем на модифицированную систему наносился родий методом термического напыления в вакууме, при этом методом РФЭС было показано, что происходит взаимодействие между частицами родия по поверхностными гидроксогруппами [78].



Рисунок 6 – Схема процесса модификации модельного носителя Al₂O₃/NiAl [78].

В работе [79] методом СТМ исследовались различия в характере распределении и роста наночастиц родия на стандартной системе Al₂O₃/NiAl(110) и подвергшейся процедуре гидроксилирования. СТМ-исследования показали, что о рост Rh на модифицированной подложке сильно отличается от поведения на немодифицированной подложке. Наблюдается резкое увеличение плотности островков, которое зависит от количества Al, нанесенного ранее. При это данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в отличие от пленки оксида алюминия с кислородом, рост на гидроксилированной поверхности связан с сильным химическим взаимодействием, в ходе которого расходуются поверхностные гидроксильные группы.

1.6. Методы повышения термической стабильности нанесенных на оксидные носители катализаторов

Повышение устойчивости гетерогенных металлических катализаторов на оксидном носителе к спеканию частиц активного компонента имеет решающее значение для практического применения в катализе. Таким образом, поиск путей улучшения термической стабилизации катализаторов на металлическом носителе является важной задачей современного катализа [80– 86]. Особенно актуально данная проблема стоит в случае, когда размер активного компонента составляет единицы нанометров или даже субнанометры, поскольку частицы меньшего размера обладают более высокой поверхностной энергией [87]. Спекание приводит к уменьшению общей площади поверхности наночастиц, что значительно снижает их катализитическую активность [88,89]. В случае платины спекание наночастиц в основном сопровождается миграцией целых частиц, а также созреванием по Оствальду, который представляет собой перенос от малых частиц к большим в виде отдельных атомов, что так же называется поверхностно-диффузионным механизмом [90]. Во время созревания по Оствальду мелкие частицы с низкой температурой плавления имеют тенденцию к газификации и миграции в более крупные частицы, что, однако реализуется в специфических условиях, когда имеется возможность образования летучих соединений, например, карбонилов или оксидов [91,92]. В этой ситуации атомы Pt в местах с низким координационным числом, таких как края и углы, нестабильны и всегда становятся начальными точками газификации при повышенной температуре, особенно в условиях окисления [90]. Образование газообразных частиц PtOx и их разложение на другие частицы приводит к увеличению размера частиц Pt.

Одним из методов повышения термической стабильности является инкапсуляция наночастиц активного компонента слоями оксидного покрытия [93,94]. Так в работе [94] Сонг и Мун и коллеги приготовили катализаторы Pt/SiO₂ с покрытием оксидами титана, ниобия, тантала и церия с использованием золь-гель метода. Авторы показали, что кроме изменения каталитических свойств катализаторов, такой подход создает физические барьеры препятствующие миграции нанесенных наночастиц. Однако, при таком подходе требуется строгий контроль толщины и конфигурации оксидного слоя, поскольку толстые и непрерывные слои защитного покрытия блокируют доступ реагентов к участкам поверхности катализаторов и приводят к потере активности.

В работе [95] Хосе Контрерас и коллеги продемонстрировали стабилизацию наночастиц платины за счет добавления оксида вольфрама. В данной работе образцы готовились методами совместной и последовательной пропитки. В качестве прекурсоров использовались водные растворы H_2PtCl_6 и (NH₄)₁₂W₁₂O₄₁. Было показано, что добавление W⁶⁺ к Pt/γ-Al₂O₃ путем одновременной и последовательной пропитки повышает устойчивость частиц Pt к спеканию при высокотемпературной обработке восстановительных В условиях В сравнение с немодифицированным катализатором Pt/γ-Al₂O_{3.} При этом, наилучший результат показал катализатор, полученный путем последовательной пропитки сначала в растворе (NH₄)₁₂W₁₂O₄₁, с последующим прокаливанием, а затем в растворе H₂PtCl₆ с повторным прокаливанием при температуре 400 °C. Кроме того, данная модификация приводит к снижению кислотности по Льюису и стабилизации платины в ионном состоянии вплоть до 600 °C, что делает этот метод применяемым для определенных задач катализа.

Атомно-слоевое осаждение (atomic layer deposition (ALD)) является методом синтеза металл-оксидных композитных катализаторов с целью достижения точного контроля толщины и структуры покрытия [96,97]. Оксиды, полученные методом ALD, использовались в качестве слоев покрытия для стабилизации наночастиц благородных металлов [98]. Такая структура, как правило, обладает повышенной термостойкостью, однако, в то же время оксидное покрытие также приводит к закупорке обширных участков поверхности.

Альтернативой является зонально-селективное атомно-слоевое осаждение (AS-ALD). Так, в работах [99,100] было показано, что оксидный слой с сильными взаимодействиями металлоксид может удерживать частицы Pt при высокой температуре. В этих структурах пористый оксидный слой покрытия действовал как физический барьер, ограничивающий миграцию и слияние частиц. Непосредственно в работе [99] представлены результаты, демонстрирующие стабилизацию платиновых частиц за счет нанесения слоя оксида кобальта. Процесс приготовления катализатора (Рисунок 7) происходил в следующей последовательности. Сначала наночастицы Pt (в два цикла) были нанесены на Al₂O₃. На втором этапе для защиты платиновых частиц наносился октадекантиол соединяющийся с платиной за счет сильного взаимодействия с тиоловой группой. Затем, методом AS-ALD избирательно наносился оксид кобальта (в 50 циклов) и на последнем этапе происходило прокаливание на воздухе для удаления блокирующих окталекантиоловых агентов, в следствие чего происходило открытие поверхности платиновых наночастиц.



Рисунок 7 – Схематичное изображения процесса приготовления Рt-наночастиц, стабилизированных Co₃O₄, на носителе Al₂O₃ методом зонально-селективного атомно-слоевого осаждения (AS-ALD) [99].

В работе [101] авторы разработали и исследовали катализатор NiOx/Pt/Al₂O₃. Ключевым отличием от описанной в предыдущем абзаце работы [99] является избирательная пассивация атомов платины с низким координационным числом. В качестве предшественника никеля использовался бис-циклопентадиенил никеля. На начальной стадии роста NiOx может быть избирательно нанесен на участки с низкой координацией наночастиц Pt. Селективность достигается за счет различий в энергии связи, присущих предшественнику Ni на участках Pt. Повышенная устойчивость композитного катализатора к спеканию может быть объяснена стабилизацией летучих атомов в местах с низкой координацией и сильным взаимодействием металл-оксид, которое препятствует спеканию частиц. При этом, стоит отметить, что авторы также наблюдали и повышенную каталитическую активность модифицированных катализаторов по сравнению с Pt/Al₂O₃.

Однако, стоит отметить, что модификации, полученные любыми вариациями атомнослоевого осаждения (ALD) скорее всего не применимы для каталитической промышленности по причине высокой сложности, стоимости и невозможности масштабирования данного метода. Поэтому, данные системы скорее подходят для модельных исследований.

Изменение геометрии взаимодействия активного компонента с носителем или геометрическая модификация носителя представляют собой еще один многообещающий класс подходов к повышению стабильности катализаторов по отношению к спеканию. В работе [102] Индри Яти и др. сообщают о синтезе катализаторов Pt/Al₂O₃, где наночастицы платины

27

стабилизированы алюминиевыми наностержнями. Катализатор готовился полимеризацией прекурсора оксида алюминия три-сек-бутоксида алюминия (Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃) в присутствии стабилизированных тетрадецилтриметиламмоний бромидом (TTAB) платиновых наночастиц. Результаты исследований методом ПЭМ подтверждают образование наностержней оксида алюминия с длиной порядка 20 нм и шириной 1-2 нм. Стабильность и активность катализаторов испытывались в реакции паровой конверсии. Так, в ходе данных исследований платиновые катализаторы стабилизированные наностержнями оксида алюминия показали более высокую стабильность и активность в сравнении с катализаторами Pt/Al_2O_3 приготовленных другими методами. При этом стоит отметить, что данный катализаторов сравнения). По мнению авторов повышенная активность достигается за счет создания более развитой границы металл-носитель, схематичные структуры активного центра и границ металл носитель представлены на рисунке 8.

Представленные в данной работе результаты хоть и являются впечатляющими, однако, судя по всему, данный метод не обладает универсальностью. То есть, наностержни приготовленные данным способом вероятнее всего обеспечивают хорошую стабилизацию металлических частиц именно размером около 10 нм.



Рисунок 8 – Схематическое изображение взаимодействия металл-носитель для стабилизированной наностержнями Pt (а) и Pt на стандартном оксиде алюминия (б).

Изначальная цель использования носителей с большой площадью поверхности – это получение высокодисперсной активной фазы без уменьшения доступности активной поверхности катализатора. Однако такие носители также препятствуют спеканию наночастиц: эти материалы увеличивают расстояние между частицами (т.е. двухмерное расстояние между наночастицами или атомами при поверхностной диффузии), что, как было показано, во многих случаях имеет решающее значение для минимизации спекания каталитических материалов [103]. Однако конструкция носителя должна также учитывать диффузию реагентов и продуктов к

активным центрам и из них, а также наличие частиц в газовой фазе между наночастицами, чтобы ограничения массопереноса или механизмы газового спекания. Эти предотвратить пространственные соображения служат мотивацией для создания геометрических форм наноструктурирования носителей, направленных на минимизацию агломерации и спекания катализатора. Лю и его коллеги продемонстрировали, как можно увеличить расстояние миграции при минимизации ограничений на массообмен, поместив Pt-наночастицы в полости с широким горлом (Рисунок 9, Рисунок 10) [104]. Сравнивая геометрию носителей катализаторов, авторы исследуют стабильность материалов из Pt/SiO₂ при высоких температурах. Сравнивая наночастицы Pt в чашах с широким горлом, наночастицы Pt, внедренные в мезопористый диоксид кремния, и наночастицы, нанесенные на плоские нанолисты диоксида кремния, авторы работы демонстрируют впечатляющую стабильность наночастиц закрепленных в геометрии широкого горла по сравнению с другими геометриями подложек. Эта стабильность проявляется как в каталитической активности при окислении СО, распределении частиц по размерам, так и в наблюдениях in situ ПЭМ. Авторы считают, что увеличенные расстояния между частицами помогают ограничить спекание наночастиц.

Однако неясно, почему расстояние между частицами должно быть разным для мезопористой системы и системы с геометрией широкого горла, учитывая, что эти два материала имеют сопоставимые площади поверхности (562 м²/г и 511 м²/г соответственно), а также одинаковую загрузку металла. Вместо этого, возможно, что различения в химическом составе носителей из-за различных методов приготовления также способствуют повышению стабильности Pt-наночастиц в обогащенной кремнеземом подложке чашеобразной формы. Эта работа иллюстрирует важность не только носителей с большой площадью поверхности, но и носителей, сконструированных таким образом, чтобы свести к минимуму ограничения по массообмену.



Рисунок 9 – Диспергированные наночастицы на (а) двумерной открытой поверхности, (б) пористом носителе, обогащенных ячейками с широким горлом на поверхности (в). d - расстояние между частицами, на которое перемещаются две соседние частицы, в то время как r - длина перемещения отдельных частиц при заданной температуре [104].



Рисунок 10 – а) СЭМ- и (б) ПЭМ-изображения носителя с ячейками с широким горлом. Красные стрелки обозначают ширину (10-80 нм) и глубину (60-80 нм) отверстий на поверхности носителя [104].

30

Как было описано выше поверхность носителя, и ее модификации играют важную роль в закреплении и стабильности нанесенных наночастиц активного компонента катализатора. Однако также крайне важным является выбор предшественника активного компонента и его свойства. Одним из практически важных предшественников, используемых для нанесения платины, является раствор нитрата платины (IV). Данный предшественник представляет собой набор различных олигомеров с различной степенью олигомеризации, возможные структуры таких олигомеров представлены ниже (Рисунок 11) [105].



Рисунок 11– Возможные структуры олигомеров в растворе нитрата платины (а) многослойные олигомеры с высокой степенью олигомеризации, (б) – олигомеры с низкой степенью олигомеризации [105].

Однако, так как растворы имеют достаточно высокую концентрацию платины (в данной работе применялся раствор с 24.77 масс. % платины), то наиболее вероятно предпочтительной структурой являются олигомеры с низкой степенью олигомеризации. Кроме того, данные олигомеры могут протонироваться в кислых средах, что, как считается, во-первых, может предотвращать агломерацию и выпадение в осадок этих комплексов платины [105], а, во-вторых, приводит к тому, что такие комплексы начинают обладать положительным зарядом, что делает предпочтительным местом закрепления на поверхности носителя отрицательно заряженные участки на поверхности.

1.7. Введение азота для повышения термической стабильности

Стабильность может быть улучшена путем изменения взаимодействия активный компонент-носитель, например через взаимодействие металл-носитель [106], путем создания

особых участков на поверхности носителя, например, специальных дефектов [81], таких как "поверхностные ловушки", или путем химической модификации [80,82-86]. Химическая модификация носителя, по-видимому, является наиболее универсальным подходом к стабилизации металлических частиц по отношению к спеканию. Например, в работе [107] стабильности наночастиц металлов сообщается о повышении термической путем гидроксилирования поверхности оксида алюминия перед осаждением частиц. Введение азота также может быть использовано для такого типа модификации и считается перспективным [82-86]. Введение азота в подложку для улучшения термостабильности катализатора хорошо изучено и широко используется, прежде всего, для углеродных материалов [82-85]. Так, для высокоориентированного пиролитического графита в качестве модельного углеродного носителя было показано, что введение азота путем обработки в потоке ионов приводит к повышению стабильности нанесенных частиц Pd в отношении спекания [82]. Модификация углеродных нанотрубок путем обработки HNO3 и NH3 или химическим осаждением из газовой фазы с использованием N - содержащих прекурсоров может снижать скорость спекания катализатора [83-85].

Для оксидных материалов описана модификация азотом для улучшения фотокатализа TiO₂ [108,109]. В работе [86] предлагается приготовление катализатора Pt/TiO₂, допированного азотом, приготовленного методом пламенно-струйного пиролиза, при котором образующийся катализатор обрабатывается струей «аммиачной воды» в потоке N₂ при высокой температуре. Аммиак вступает в реакцию с Pt/TiO₂ во время зарождения, роста и кристаллизации системы. Было высказано предположение, что атомы азота в основном присутствуют на поверхности катализатора в структуре Ti–O–N / Ti–N–O, и было продемонстрировано, что введение азота для катализатора Pt/TiO₂ повышает стабильность в реакции окисления CO до 500°C за счет образования более прочных связей Pt-N [86]. Принимая во внимание практическую значимость Al₂O₃ [110], поиск путей модификации оксида алюминия азотом является важной задачей. Однако, судя по отсутствию значимого количества работ в этом направлении в литературе, данная задача является достаточно нетривиальной. В работе [111] напыление Al в смеси N₂+O₂ использовалось для получения пленки оксинитрида алюминия на поверхности Si(100) для оптоэлектронных целей. При этом, вполне вероятно, что оксинитриды алюминия также могут быть использованы в качестве каталитических подложек. В целом же, все немногочисленные работы по модификации оксидных носителей введением азота описывают достаточно сложные и трудоемкие процедуры приготовления систем, что может ограничивать их практическое применение.

1.8. Модельные носители на основе оксида алюминия

Применение поверхностно чувствительных методов для исследования пористых носителей, а также катализаторов на их основе в том числе с использованием *in situ* и *operando* методик, то есть моделируя газовые реакционные смеси и обеспечивая возможность протекания каталитической реакции с варьированием температуры в ходе исследования сопряжено с рядом трудностей:

- По причинам практической и экономической целесообразности реальные катализаторы создаются как можно с меньшим массовым содержанием активного металла, что является критическим моментом с точки зрения чувствительности многих поверхностных методов. В частности, это приводит к трудностям при исследовании химического состава поверхности;

- Непроводящая природа большей части используемых на практике носителей катализаторов ограничивает применение поверхностно-чувствительных методом, а в случае сканирующей туннельной микроскопии делает ее применение невозможным. Непроводящая природа образцов приводит к тому, что в ходе исследований методом РФЭС происходит образование заряда на поверхности, что приводит к смещению и уширению линий в том числе проявлению «эффекта дифференциальной подзарядки». В частности, большая часть оксидов и катализаторов на их основе не может быть исследована методом РФЭС с применением синхротронного излучения (СИ);

- Катализаторы зачастую представляют собой системы сложного состава, в которых присутствует набор различных элементов в виде как модифицирующих добавок, так и примесей, что в свою очередь значительно усложняет интерпретацию данных, получаемых в ходе экспериментов.

Одним из решений вышеупомянутых методических проблем является создание и исследование специально сконструированных под исследовательские задачи модельных систем, которые служат аналогами реальных катализаторов и их носителей. Функцией таких модельных систем является упрощение исследуемых объектов, что в свою очередь позволяет изучать определенные аспекты катализа. В качестве вариантов модельных оксидных носителей катализаторов выступают монокристаллы оксидов и тонкие оксидные плёнки, покрывающие проводящие подложки. Последние обладают рядом преимуществ, таких как проводимость, контролируемый химический состав и планарный рельеф вплоть до атомарно-гладкого. Это позволяет получать ценные сведения о процессах, происходящих на поверхности как активного центра, так и носителя, в том числе в ходе реакций.

1.8.1. Модельные системы AlOx на монокристаллах CoAl и NiAl

Существуют различные модельные системы оксида алюминия, применяемые в области гетерогенного катализа и представляющие собой как аморфные системы, так и упорядоченные кристаллические. Примером системы аморфного типа является плёнка на монокристалле CoAl [112]. Приготовление пленки в условиях обработки низкого давления кислорода при комнатной температуре, и, в целом, температуры ниже 380 °C, как правило, ведет к образованию аморфных оксидных пленок [113].

Формированию пленки предшествует подготовка образца, первым этапом которой является циклическая обработка ионами аргона, в процессе которой поверхность очищается от не желаемых примесных соединений. Вторым этапом является нагрев в потоке кислорода до температуры T=530 °C ($p(O_2) = 1 \times 10^{-8}$ мбар), в результате данной процедуры происходит удаление углерода с поверхности. Финальным этапом подготовки монокристалла является отжиг при 1200 °C.

Как на этапе подготовки, так и в ходе других нагревов происходит сегрегация алюминия на поверхность, так как алюминий является более легкоплавким, чем кобальт, что в свою очередь приводит к тому, что верхний атомный слой состоит преимущественно из атомов алюминия. На начальном этапе обработки кристалла CoAl в O_2 происходит хемосорбция кислорода на поверхности, при дальнейшей обработке происходит формирование пленки, причем увеличение содержания оксидного кислорода на поверхности линейно зависит от логарифма времени обработки, что объясняется теорией Мота-Кабрера [114], которая говорит о том, что движущей силой является не градиент концентрации, а градиент потенциала между ионами O^{2-} и ионами металла. При дальнейшей обработке в данных условиях происходит насыщение и рост пленки прекращается.

В ходе такой процедуры приготовления формируется пленка оксида алюминия толщиной 0.6 – 0.8 нм (оценка по данным Оже-электронной спектроскопии), при этом кобальт остается в металлическом состоянии, что объясняется гораздо большей термодинамической выгодой образования $Al_2O_3 \Delta H_f = -1675 \text{ кДж/моль в сравнении с CoO } \Delta H_f = -238 \text{ кДж/моль и Co}_3O_4 } \Delta H_f = -891 \text{ кДж/моль [115]}$. Данные СТМ показывают, что оксид растет в виде больших островков, которые покрывают всю поверхность. При этом наблюдется периодическое расположение рядов с расстоянием 7.8 ± 0.2 Å параллельно границе кластера. Стоит отметить, что расстояние между рядами сопоставимо с постоянной решетки для многих упорядоченных фаз Al_2O_3 , особенно кубического γ - Al_2O_3 (a= 7.9 Å). Наибольшее распространение среди работ, посвященных созданию, исследованию и применению тонких пленок оксида алюминия, имеют системы на основе сплавов NiAl [116,117], что, вероятно, связано с методическим удобством, так как такие пленки хорошо воспроизводимы по структуре и толщине. Процедура подготовки образца для таких систем схожа с описанной выше для CoAl. В работе [118] было показано, что для NiAl (110) при температуре 300 К адсорбция кислорода вызывает сегрегацию Al, а формирование тонкого (0.5 нм) слоя Al₂O₃ предотвращает дальнейший транспорт кислорода в объем.

В работе [119] исследовалась система NiAl (001), фазовые переходы и структура полученной пленки. Пленки оксида были приготовлены адсорбцией кислорода при комнатной температуре, а впоследствии прогревались или окислялись при различных температурах в диапазоне до 1500 К. При различных условиях обработки наблюдались различные фазы оксида алюминия. Так, при температурах ниже 700 К формируется пленка аморфного оксида алюминия, что характерно для многих алюмосодержащих сплавов, включая рассмотренный выше CoAl. В температурах 1200 – 1350К обнаружена эпитаксиальная хорошо упорядоченная пленка θ - Al₂O₃. Толщина слоя θ - Al₂O₃ по оценкам составляет приблизительно 1.0 нм. При более высоких температурах образуется фаза α - подобного Al₂O₃, а при прогреве до T> 1500К пленка Al₂O₃ разрушается. Как указывают авторы, данные температуры фазовых превращений близки к температурам фазовых превращений в последовательности дегидратации бемита и тригидроксидов в вакууме.

Несмотря на такие методические преимущества подобных пленок, как упорядоченная, хорошо структурированная пленка AlOx, хорошо подходящая для исследования методами РФЭС и CTM, включая достижения атомарного разрешения, существенным недостатком таких пленок является их низкая стабильность по отношению к окислению. В результате такие пленки могут служить модельными системами только для исследований, проводимых в условиях сверхвысокого вакуума или очень низких потоков газов.

1.8.2. Система AlOx/FCA

В рамках представленной работы в качестве модельных носителей использовались системы на основе модельной тонкой пленки AlOx, сформированной на поверхности фольги сплава FeCrAl [120]. Данный сплав можно использовать как защитное антикоррозийное покрытие, например, в турбинах [121], а также как модельную систему для исследований в области катализа

[122]. Используя методику, описанную в работе, можно получить чистую пленку оксида алюминия толщиной 1-2 нм на поверхности сплава [120].

Наличие проводящей подложки – фольги сплава, имеющей открытую, но шероховатую поверхность, представленная модель подложки на основе оксида алюминия позволяет формировать изображения СТМ, проводить быстрый и равномерный нагрев (то есть, готова к термо-програмируемым экспериментам) и облегчает проведение спектроскопических измерений. Сформировавшаяся тонкая пленка оксида алюминия образует сплошной слой на поверхности металлической подложки, обеспечивая беспрецедентную стабильность образца в окружающем воздухе, в газовых средах, в кислых и нейтральных водных средах, что ставит данную систему в гораздо более выгодное положение, чем системы на основе монокристаллов CoAl и NiAl, при использовании для приготовления модельных нанесенных катализаторов, пригодных для исследования процессов, имеющих практическое значение: изучение процессов формирования частиц активного компонента, их спекания, изменения химического состояния в условиях каталитической реакции и т.д.

В ходе разработки методики показано, что формирование тонкой пленки оксида алюминия на поверхности фольги сплава FeCrAl происходит при прогреве последней в вакууме при температуре 670 °C. Это обусловлено тем, что при более низких температурах наблюдается образование менее стабильных и более тонких пленок. Температура плавления массивного алюминия 660.3 °C, вследствие чего, на поверхности образуется квазижидкая фаза алюминия и тем самым обеспечивается в дальнейшем образование сплошного слоя оксида алюминия. Это происходит за счет сегрегации алюминия на поверхность в ходе прогрева сплава и большей термодинамической выгоды образования оксида алюминия в сравнении с оксидами хрома и железа (возможность протекания процесса алюмотермии) [120].

Представленная методика детально отработана и дает хорошо воспроизводимый результат, что важно для систематических исследований.

Важной особенностью систем является развитый рельеф, обусловленный морфологией сплава (см. Рисунок 12). Такая поверхность лучше моделирует пористую структуру реальных оксидных носителей, используемых при приготовлении реальных катализаторов, по сравнению с модельными системами на основе монокристаллических подложек. Такая поверхность хорошо подходит для изучения особенностей спекания нанесенных наночастиц.


Рисунок 12 – СТМ - изображение пленки AlOx на поверхности сплава FeCrAl: a) топографическое изображение (область сканирования 65.7 нм × 65.6 нм, Ut = 2000 мВ, It = 0.3 нА); б) соответствующее изображение туннельного тока; в) профиль высот для диагонального сечения изображения топографии [120].

1.9. Заключение к литературному обзору

В связи с высокой практической значимостью и сложностью решаемой задачи проблеме реакций каталитической нейтрализации NO в литературе уделено большое внимание. При этом исследования на атомно-молекулярном уровне механизмов нейтрализации имеют отношение, прежде всего, к активному компоненту. В частности, очень подробно изучены особенности адсорбции как индивидуально NO, так и в составе газовых смесей, на поверхности разных граней монокристаллов платины. При этом в литературе не отражается вопрос взаимодействия газовых сред с поверхностью оксидных носителей, используемых на практике в каталитических нейтрализаторах.

Отдельной задачей в области практического катализа является стабилизация нанесенных наночастиц активного компонента по отношению к спеканию, процессу, приводящему к дезактивации катализаторов. В случае оксидных носителей, имеющих огромное практическое значение, в литературе приводится ограниченное количество сведений по их модификации введением азота, при том, что, есть данные, что это приводит к повышению термической стабильности.

Глава 2. Экспериментальная и методическая часть

2.1. Физические основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

В данной работе в качестве основного метода исследования как пористых, так и модельных систем применялся метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в основе которого лежит явление внешнего фотоэффекта (эмиссия электронов под действием падающего на образец излучения). Первый спектр высокого разрешения был получен в 1954 году Кайем Зигбаном и его исследовательской группой в Упсале (Швеция). В 1967 году, спустя несколько лет, Зигбан опубликовал фундаментальный труд, посвящённый рентгеновской спектроскопии. В этой работе была показана ценность рентгеновской спектроскопии, а метод был назван электронной спектроскопией для химического анализа (ESCA). Зигбан получил Нобелевскую премию по физике в 1981 году в знак признания его значительных усилий по превращению РФЭС в полезный аналитический инструмент.

В случае фотоэффекта на свободном атоме закон сохранения энергии записывают в виде [123,124]:

$$hv = \mathcal{E}_{cB} + \mathcal{E}_{KUH} + \varphi + r \tag{2.1.1}$$

где hv – энергия рентгеновского излучения (эВ),

Есв – энергия связи электрона (эВ),

Екин – кинетическая энергия фотоэлектрона (эВ),

ф – работа выхода электрона(эВ),

r - энергия отдачи ядра (эВ).

Так как при использовании стандартных рентгеновских источников энергия отдачи ядра зачастую ниже разрешения достижимого в ходе эксперимента ($r \approx 10^{-2}$ эВ), последним членом пренебрегают.

В эксперименте анализатор фотоэлектронов детектирует сигнал, пропорциональный количеству эмитированных фотоэлектронов как функцию их кинетической энергии, формируя фотоэлектронный спектр. Каждый химический элемент, за исключением гелия и водорода, имеет набор своих характерных фотоэлектронных и Оже-линий, за счет чего элементы могут быть достаточно просто идентифицированы. При этом, точное положение линий определяется химическим состоянием элемента и его локальным окружением. Наблюдаемое смещение называется химическим сдвигом, который чаще всего проявляется в смещении на ~1 эВ фотоэлектронной линии элемента при изменении степени окисления на единицу.

В ситуации, когда поверхность образца и спектрометр не имеют хорошего электрического контакта, что характерно для полупроводников и диэлектриков, поверхность подзаряжается в следствие испускания фотоэлектронов под действием рентгеновского излучения. Таким образом, на поверхности образуется положительный заряд, создавая тормозящее поле, что в свою очередь, приводит к смещению фотоэлектронных линий в спектре в сторону более высоких энергий связи, при этом в определенных условиях величина такого смещения может изменятся непосредственно в ходе эксперимента. В этом случае, для определения энергий связи, необходимых для определения химического состояния элементов, требуется учитывать данный эффект. Существуют различные методы учета подзарядки, но наиболее распространенным и универсальным является метод внутренних стандартов [124]. Метод заключается в калибровке спектра, иными словами, в уточнении положения линий относительно известной линии стандарта. В зависимости от исследуемой системы она может быть разной, но чаще всего используется линия C1s, принадлежащая слою адсорбированных углеводородов.

Кроме того, в случае неоднородности образца, когда не все участки имеют одинаковую подзарядку, кроме общего смещения линий может происходить их уширение, а также различное смещение линий разных элементов. При исследовании образцов порошков оксидов различия в положениях линии, обусловленные эффектом дифференциальной подзарядки, могут быть связаны со способом закрепления образцов на держателе спектрометра, а именно с качеством электрического контакта. В связи с этим исследование большинства реальных катализаторов является методически трудной задачей, вследствие чего исследователи, в том числе, прибегают к изучению модельных систем-аналогов катализаторов.

Количественный анализ РФЭС базируется на измерении интенсивности линий фотоэлектронных спектров, соответствующих различным элементам в составе образца. Вычисление интенсивностей происходит путем аппроксимации функциями Гаусса или Лоренца, а наиболее часто их линейной комбинацией - функцией Гаусса-Лоренца (альтернативное название псевдораспределение Фойгта). Интенсивность линии находится в прямой зависимости от количества атомов конкретного элемента, находящихся в зоне анализа, согласно уравнению [124]:

$$I_i = A n_i \sigma_i T \lambda_i \tag{2.1.2}$$

где I_i – интегральная интенсивность анализируемой фотоэлектронной линии,

А – интенсивность падающего излучения,

n_i – концентрация атомов в зоне анализа (нм⁻³),

σ_i – сечение фотоионизации выбранного уровня данного атома для заданной энергии рентгеновского излучения (таблицы Скофилда) (нм²),

T – аппаратурный фактор, включающий зависимость пропускания анализатора электронов от кинетической энергии, эффективность детектора и анализируемую площадь образца,

λ_i – длина свободного пробега фотоэлектронов в исследуемом веществе для заданной кинетической энергии (нм) [124].

Путем сопоставления интенсивностей линий, соответствующих различным элементам в составе образца, становится возможным определение их относительного содержания. На практике для проведения количественного анализа используют атомные соотношения, рассчитываемые через интенсивности пиков, отнесенные к соответствующим коэффициентам атомной чувствительности (ASF – atomic sensitive factor), по уравнению:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{I_i}{I_j} \times \frac{ASF_j}{ASF_i}$$
(2.1.3)

где N_i, N_j – количества атомов выбранных элементов,

I_i, I_j – соответствующие интегральные интенсивности,

ASF_i, ASF_j – коэффициенты атомной чувствительности для выбранных атомных линий [124], для которых справедливо уравнение:

$$ASF \sim \sigma T \lambda \tag{2.1.4}$$

Коэффициент ASF отражает эффективность метода РФЭС при определении содержания конкретного элемента. Чем выше значение ASF, тем более точно можно определить содержание элемента в образце. ASF зависит от энергии связи электронов в атоме и энергии рентгеновского излучения. Значение ASF для каждого элемента либо определяется экспериментально с использованием стандартных образцов известного состава [124], либо на основе теоретических расчётов в случае использования нестандартных источников излучения, в том числе синхротронного (СИ) [125].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия — это мощный и универсальный метод анализа поверхности, который позволяет получить информацию о химическом состоянии элементов на поверхности образцов, в том числе гетерогенных катализаторов и их носителей. Среди причин высокой эффективности и широкого распространения данного метода для этих целей можно выделить несколько причин, среди них высокая чувствительность метода к

поверхности за счет того, что детектируемая частица – это фотоэлектрон и, соответственно, справедливо уравнение [124]:

$$d = 3\lambda \cos\theta \tag{2.1.5}$$

где d – глубина анализа (нм),

λ – длина свободного пробега электрона (нм),

 θ – угол сбора фотоэлектронов.

Во-вторых, метод обладает высокой чувствительностью и точностью определения химического состава поверхности, а также неразрушающим характером анализа и широким диапазоном определяемых элементов.

При работе с тонкими пленками на подложках имеется возможность определить их толщину за счет эффекта снижения интенсивности сигнала от подложки после приготовления тонкой пленки по причине неупругого рассеяния эмитированных электронов в слое пленки. В частности, оценка толщины пленки в система AlOx/FeCrAl производится по формуле:

$$d = \lambda \sin(\alpha) \times \ln\left(\frac{I(Fe)_0}{I(Fe)_f}\right)$$
(2.1.6)

где d – толщина полученной пленки оксида алюминия (нм),

α – угол регистрации фотоэлектронов (угол к анализатору),

I(Fe)₀, I(Fe)_f – интенсивность фотоэлектронной линии элемента, находящегося под пленкой после ее приготовления, в нашем случае железа, до и после ее приготовления соответственно,

 λ – длина свободного пробега регистрируемого электрона в пленке (нм).

2.2. Физические основы метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ)

Метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) – разновидность сканирующей зондовой микроскопии, используемый для исследования и визуализации поверхности вплоть до атомарного уровня. Разработка Гердом Биннигом и Генрихом Рорером первого туннельного микроскопа в 1981 году в последствии принесла им Нобелевскую премию по физике в 1986 [126,127].

В основе метода лежит явление туннелирования электронов через потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом, образованного разрывом электрической цепи – небольшим промежутком порядка 1 нм между зондом и поверхностью исследуемого образца. При условии существования между зондом (иглой) и образцом небольшой разности потенциалов через образованный разрыв начинает происходить протекание туннельного тока.

Простейшей моделью, описывающей явление туннельного тока, является прохождение электрона через одномерный потенциальный барьер, в случае которого справедливо следующее уравнение:

$$I_t \sim U_t \times exp(-ad\varphi^{1/2}) \sim U_t \times exp(-bd)$$
(2.2.1)

где I_t – туннельный ток (А),

 U_t – прикладываемое напряжение (B),

d – расстояние между иглой и образцом (величина туннельного промежутка) (нм),

 φ – средняя высота потенциального барьера между двумя электродами (B),

a, b – константы.

Данная экспоненциальная зависимость от расстояния величины туннельного тока обеспечивает высокую разрешающую способность и чувствительность данного метода [128,129]. Подобная модель одномерного туннелирования, хоть и является упрощением, однако она крайне полезна для качественного понимания природы, получаемого СТМ -изображения. Высокая разрешающая способность метода обеспечивается не только данной зависимостью, но и возможность точного позиционирования зонда относительно образца, обеспечиваемую пьезокерамическим сканером, который изменяет свой размер под воздействием прикладываемого напряжения.

Первым этапом СТМ-эксперимента является подвод зонда (иглы) к образцу, который осуществляется вручную на минимальное визуально определяемое расстояние. Дальнейший подвод осуществляется в автоматическом режиме вплоть до возникновения туннельного контакта. В ходе сканирования зонд перемещается по поверхности в дискретной х–у матрице, изменения высоты поверхности и плотности электронных состояний вызывают изменения туннельного тока. Цифровые изображения поверхности формируются одним из двух способов:

- в режиме постоянной высоты сканер двигается при в х-у-координатах при постоянной координате z. В данной режиме регистрируется туннельный ток, из которого затем с помощью программного обеспечения можно получить СТМ-изображение. Данный режим подход исключительно для исследования гладких поверхностей, так как на неровных участках может произойти непосредственный контакт зонда с поверхностью в следствие чего зонд зачастую становится не пригодным для дальнейшего применения;

- в режиме постоянного тока система обратной связи регулирует высоту с помощью напряжения, подаваемого на пьезоэлектрический механизм регулировки высоты. Если в какой-то момент туннельный ток становится ниже установленного уровня, игла наконечник перемещается к образцу и наоборот, в случае превышения заданного значения происходит отвод иглы. В данном случае СТМ-изображение формируется, повторяя координаты движения зонда.

Попытки создания теории трехмерного туннелирования неизбежно наталкиваются на вычислительные трудности [129]. Выражение для туннельного тока при условии слабой связи между электронными состояниями на поверхности иглы и образца можно записать в виде [126,130]:

$$I_t = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E + eU_t) \rho_t(E) |M(E)|^2 [f(E) - f(E + eUt]] dE$$
(2.2.2)

где Е – энергия данного электронного состояния,

М – матричный элемент туннельных переходов,

f(E) - функция Ферми,

 $\rho(E) - \phi$ ункция плотности электронных состояний в образце (s) и игле (t),

 U_t – туннельное напряжение.

При приложении малого напряжения и в предположении, что острие иглы имеет форму полусферы с центром в точке r, а волновая функция, описывающая электронную структуру поверхности, имеет вид атомной функции s-типа, формулу (2.2.2) можно упростить до [126,130]:

$$I_t \sim U_t \times \rho_s(r, E_F) \rho_t(r, E_F) \tag{2.2.3}$$

 ρ_s (r, E_F), ρ_t (r, E_F) – плотности электронных состояний на уровне Ферми в образце и игле соответственно.

При положительном напряжении, приложенном к образцу, электроны туннелируются из заполненных состояний зоны проводимости иглы на свободные состояния зоны проводимости образца. При отрицательном напряжении электроны туннелируются из образца в зонд [131].

Из выражения (2.2.3) видно, что в режиме постоянного тока ($I_t = const$) z- перемещение зонда СТМ, для которого при сканировании $\rho_t(x, y) = const$, происходит по контуру постоянной локальной плотности электронных состояний на поверхности образца, то есть, данные, полученные с помощью СТМ, отражают не столько геометрическую топографию поверхности, сколько ее электронную структуру, зависящую от расположения атомов [130].

При использовании низкого разрешения СТМ-изображение можно рассматривать как отображение поверхностной топографии образца. При больших полях сканирования (микроны) топографические эффекты доминируют над электронными эффектами, поэтому интерпретация особенностей изображения достаточно однозначна. По мере приближения к атомарному разрешению происходит смешение топографических и электронных эффектов, и интерпретация наблюдаемых особенностей становится более сложной задачей [132].

Из физических принципов следует, что для реализации метода сканирующей туннельной микроскопии необходимо наличие проводимости у исследуемого образца, то есть он должен быть проводником или полупроводником [130]. Ранние СТМ - исследования, относящиеся к катализу, были направленны на изучение монокристаллов благородных металлов, по причине их широкого применения в качестве активного компонента катализаторов. Впоследствии набор исследуемых систем был расширен за счет монокристаллов оксидов металлов, обладающих собственной или индуцированную химической модификацией проводимость – в первую очередь, кристаллы диоксида титана. Наконец, экспериментально было показано, что и в случае тонких непроводящих пленок на проводящих подложках туннелирование по – прежнему имеет место [116,117,133,134] и такие системы также могут быть исследованы методом СТМ. Это дало возможность, создавая соответствующие модели, исследовать оксидные материалы, представляющие особый интерес с точки зрения гетерогенного катализа, например, оксид алюминия [116,117,133,134]. В настоящее время не существует однозначного объяснения, по каким именно причинам становится возможным туннельный контакт с модельными образцами «планарных оксидов».

2.3. Использование искусственного интеллекта для обработки микроскопических изображений

В настоящие время происходит ускоренное развитие и внедрение в различные области науки и экономики технологий искусственного интеллекта. Данные технологии позволяют в значительной мере повысить производительность различных процессов за счет значительного ускорения рутинных операций. В частности, при микроскопических исследованиях самых разных изображений зачастую стоит задача определения различных параметров похожих объектов и для получения корректных статистических данных зачастую требуется проанализировать сотни таких объектов. Данная рутинная операция требует значительных временных затрат даже у самых опытных специалистов.

Некоторые программные пакеты для микроскопии, например, WSxM, содержат функцию автоматического определения объектов [135], основанную на классическом пороговом методе. Хотя эти подходы обеспечивают приемлемые результаты при анализе изображений хорошего качества, их нельзя использовать при наличии шума или других особенностей на изображениях, таких как неоднородный фон и перекрытие проекций частиц или контактирующих частиц. Соответственно, данные функции практически невозможно применять для анализа нанесенных частиц как на модельных, так и на реальных катализаторах.

45

Методы глубокого машинного обучения все чаще используются для обработки изображений в науке, как правило, эта работа опирается на классический подход. При таком подходе формируется большой набор данных, содержащий размеченные изображения изучаемых объектов, нейронная сеть обучается на них и способна впоследствии распознавать похожие объекты. В некоторых случаях разработчики создают публичные сервисы на основе своих обученных моделей. Например, в биологии для распознавания клеток были созданы сервисы Cell pose и Deep Cell Kiosk [136,137]. Кроме того, существуют универсальные платформы для определения объектов на различных типах изображений, например, разработанная на базе Новосибирского государственного университета платформа iOk [138,139]. В частности, веб-сервис ParticleNN позволяет работать с изображениями, полученными методами СЗМ, и всеми видами электронной микроскопии [138].

Кроме доступности, плюсом таких сервисов является отсутствие требования навыков программирования к пользователю. При использовании натренированной нейронной сети для обработки микроскопических изображений уже на данный момент можно получить результаты достаточно высокой точности. В частности, сервисы на платформе iOk позволяют получать расхождение с ручным определением среднего размера частиц в пределах 5% при анализе микроскопических данных для зондовой микроскопии и 2% для просвечивающей электронной микроскопии, при исследовании нанесенных катализаторов на планарных, так и пористых носителях [138]. Низкое расхождение результатов с ручным анализом, высокая скорость обработки и нивелирование фактора субъективности позволяют использовать данные инструменты в научной работе, повышая скорость обработки и точность получаемых данных.

2.4. Экспериментальная установка и методики измерений и приготовления использованные в работе

2.4.1. РФЭС – исследование: приборы и методики измерений

2.4.1.1. Описание экспериментальных установок

В ходе всех *in situ* экспериментов с пористыми катализаторами, а также всех этапов приготовления и исследования модельных систем, измерения методом РФЭС проводились на электронном спектрометре VG ESCALAB HP (Vacuum Generators, Великобритания) с использованием излучения Mg K_{α} (hv = 1253.6 эВ), при этом изначальное фоновое давление в камере спектрометра было ~10⁻⁷ Па, в дальнейшем в ходе экспериментов с газами это значение возрастало, но было ниже, чем 10⁻⁶ Па.

Спектрометр имеет две камеры предварительной подготовки и аналитическую камеру, оснащенную анализатором фотоэлектронов, источником первичного рентгеновского излучения, а также квадрупольным масс-спектрометром QME-220 (Pfeiffer, Германия). Одна из камер предварительной подготовки образцов оснащена источником ионов для очистки поверхности образцов. Система напуска газов позволяет направлять дозированный поток газовой смеси (до трех различных газов) как в аналитическую, так и в камеры подготовки, при этом время установления необходимого постоянного давления составляет несколько секунд.

Передача образца между камерами осуществляется передвижным механизмом, конструкция которого дополнительно обеспечивает возможность варьирования угла сбора фотоэлектронов, иными словами угла к анализатору α, что позволяет проводить эксперименты по анализу состава поверхностных и приповерхностных слоев для модельных систем. Основной массив данных РФЭС регистрировался с углом сбора фотоэлектронов относительно плоскости образца α = 40 градусов.

Ex situ РФЭС-исследование пористых носителей и катализаторов проводилось на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия) спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9. Для записи спектров использовалось излучение Mg K_{α} (hv = 1253.6 эВ). Базовое давление в аналитической камере спектрометра не выше 5×10⁻⁷ Па.

Значения энергии связи и площади РФЭ-пиков были определены после вычитания фона Ширли и анализа формы линий с использованием программного обеспечения XPS Peak [140]. Значения коэффициентов атомной чувствительности, приведенные в [124], были использованы для количественного анализа. В случае результатов, полученных на спектрометре SPECS, дополнительно учитывалась функция пропускания анализатора.

Перед началом экспериментального цикла спектрометры были откалиброваны относительно линий Au4f_{7/2} (E_{cB.} = 84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (E_{cB.} = 932.7 эВ) [124]. В случае модельных объектов, металлическое железо является основным элементом проводящей подложки – фольги сплава FeCrAl. При формировании пленки оксида алюминия на поверхности не происходит смещения данной линии вследствие подзарядки, что позволяет использовать линию Fe2p (E_{cB.} = 707.0 эВ) в качестве внутреннего стандарта [120,141]. В качестве внутреннего стандарта для пористых носителей и катализаторов на их основе использовалась РФЭ-линия C1s (E_{cB.} = 284.5 эВ) [124].

2.4.1.2. Методика записи спектров

В ходе экспериментов по записи РФЭ - спектров была обнаружена чувствительность образцов к воздействию рентгеновского излучения. По причине восстановления поверхностных форм азота (Рисунок 13) и ионных форм платины, под воздействием рентгеновского излучения в ходе записи РФЭ-спектров, для *ex situ* исследований катализаторов и модифицированных носителей была разработана методика быстрой записи спектров. Для уменьшения влияния рентгеновского излучения мощность работы источника снижалась до 100 Вт, при стандартной мощности 200 Вт. Кроме того, в случае модифицированного пористого носителя, запись спектра начиналась с района N1s сразу после начала работы рентгеновской пушки (Рисунок 13). Время получения 1 спектра составляло 125 секунд с момента начала работы источника для района N1s. В случае нанесённых платиновых катализаторов запись быстрых спектров начиналась с района N1s. N1s после различного времени воздействия рентгеновского излучения на образец.



Рисунок 13 – РФЭ-спектры района N1s в ходе записи быстрых спектров.

2.4.1.3. Конструкция закрепления образцов для РФЭС-исследований

Устройство специализированного держателя образцов в спектрометре VG ESCALAB HP позволяет проводить нагрев образца и измерение его температуры в любой из камер спектрометра. Для приготовления модельного носителя образцы фольги сплава FeCrAl (~8 мм \times 8 мм \times 1 мм) закреплялись на держателе ножками из вольфрамовой проволоки (0.19 мм), приваренными точечной сваркой к обратной стороне образца через прокладку более тонкой фольги сплава FeCrAl. Нагрев осуществлялся резистивным нагревом вольфрамовых ножек. Чтобы предотвратить возможное изменение положения образца из-за термических деформаций сборки, вольфрамовые ножки крепились на пружинах из тантала. Резистивный нагрев позволяет нагревать образец со скоростью 1 °C/с, а также, осуществлять быстрое остывание образца путем отключения мощности источника. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, приваренной к обратной стороне образца. Типичные профили нагревов модельных образцов приведен на Рисунок 14[142].



Рисунок 14- Типичные профили нагревов модельных образцов.

Прогрев пористых образцов в спектрометре VG ESCALAB HP осуществлялся в лодочке из танталовой фольги, с приваренной точечной сваркой ко дну сеткой из нержавеющей стали, для лучшего удержания образца в лодочке. Вольфрамовые ножки приваривались точечной

сваркой к обратной стороне лодочки через прокладку более тонкой фольги сплава FeCrAl. В остальном конструкция и принцип нагрева образца аналогичны экспериментам с модельными носителями.

Для исследований на спектрометре SPECS образцы пористых носителей и катализаторов закреплялись на стандартном держателе с использованием двустороннего проводящего медного скотча (3M, США).

2.4.2. Приготовление образцов

2.4.2.1. Процедура приготовления модельных носителей оксида алюминия

В качестве модельных носителей в работе использовались система AlOx/FCA, методика приготовления который была разработана и описана ранее [120,143–145], а также модифицированная азотом система N-AlOx/FCA.

Для приготовления пленки оксида алюминия использовалась фольга алюминийсодержащего жаропрочного стального сплава марки Fecralloy ((Goodfellow Cambridge Limited, Англия), толщиной 1 мм. Паспортный состав сплава (вес. %): Fe – 72.8%, Cr – 22%, Al – 5%, Y – 0.1%, Zr – 0.1%

Перед закреплением на держатель образцы фольги очищались этиловым спиртом, в том числе, и с использованием ультразвуковой установки (УЗДН-1УЧ.2).

После введения в спектрометр все образцы очищались бомбардировкой ионами аргона от поверхностного загрязнения, основную часть которого составляет углерод. Критерием чистоты поверхности являлось атомное отношение С и Fe – поверхность считалась чистой, если атомное отношение составляло C/Fe <0.15. Кроме того, контролировалось наличие кислорода на поверхности, отсутствие кислорода на поверхности служило дополнительным критерием чистоты поверхности [120,141,142].

Элементный состав поверхности фольги определялся из данных РФЭС после очистки образцов от поверхностных загрязнений травлением ионами аргона. После процедуры предварительной очистки поверхности образец подвергался прогреву в вакууме при температуре 700°С, в течение 20 минут, после чего образец остывал и подвергался повторному травлению аргоном в течение ~15 минут, результат этого травления также контролировался методом РФЭС. Данный этап необходим для сегрегации примесей на поверхность и дальнейшего их удаления посредством травления ионами аргона.

На следующем этапе производился прогрев образцов при температуре 670°С, в ходе данного прогрева алюминий сегрегирует на поверхность, образуя квазижидкий слой (температура плавления алюминия 660.3 °C [146]), полностью покрывающий поверхность образца. При этом частичное окисление алюминия происходит как за счет кислорода, растворенного в объеме сплава (в ходе проката сплава), так и в ходе алюмотермического восстановления оксидов хрома и железа. Таким образом обеспечивается формирование непрерывной пленки оксида алюминия. Преимущественная сегрегация именно алюминия происходит из-за того, что он является самым легкоплавким компонентом сплава. Однако, для того чтобы металлический алюминий и нижележащие металлические компоненты сплава не имели доступа для взаимодействия с кислородом воздуха после того, как образец достается из камеры спектрометра, сразу после вакуумного прогрева производилась дополнительная обработка кислородом (5×10⁻⁵ Па) для «залечивания» участков поверхности, не покрытых оксидом алюминия. Кроме того, эта процедура служит тестом, доказывающим, что и железо, и хром не входят в состав поверхностного слоя, так как при данных условиях их окисления зафиксировано не было. Детально механизм формирования пленки оксида алюминия описан в статье [120].

Описанная процедура была модифицирована с целью введения азота в состав поверхности, отличие заключается в введении дополнительной стадии обработки в потоке NO (1×10⁻⁵ – 1×10⁻⁴ Па) перед процедурой финальной обработки в кислороде.

Все этапы приготовления носителей контролировались РФЭС, в том числе *in situ* во время прогрева, в частности на стадии введения азота контролировались РФЭ - линии N1s, Al2p и O1s.

Подача газов осуществлялась через натекатели. Поток газов заранее настраивался с использованием камеры, изолированной от аналитической, в которой непосредственно происходили обработки модельных носителей. Обработка в потоке отсчитывалась от времени соединения камеры, в которой происходит модификация, с газовой линией, после чего сразу камера спектрометра, через которую происходила настройка потока отсекалась от газовой линии. Данная процедура позволяет быстро выйти на постоянный поток над обрабатываемым образцом и позволяет точно рассчитывать экспозицию во время обработок образца в газе.

2.4.2.2. Процедура модификации пористого оксида алюминия

В качестве носителя пористых катализаторов использовался коммерческий γ -Al₂O₃ (Sasol, S_{БЭТ} = 218.7 м²/г, размер гранул 0.2 – 0.5 мм.). Модификация носителя проводилась в кварцевом реакторе проточного типа в потоке NO при температуре 550°C и давлении, контролируемым

51

редуктором, 1 атм. Перед процедурой модификации в потоке NO носитель просушивали на воздухе при 120°C в течение в 8 часов.

2.4.2.3. Приготовление платиновых катализаторов

Нанесение платины на пористый оксид алюминия осуществлялось по методике, описанной в работе [110] Нартовой А.В. с соавторами. Перед нанесением носитель просушивали на воздухе при 120°С в течение в 8 часов. Платина наносилась методом пропитки, с избытком по влагоемкости, в качестве прекурсора использовался коммерческий раствор нитрата платины (Delphi, 24.77 масс. % платины). Избыток растворителя удалялся с помощью ротационного вакуумного испарителя, затем образцы просушивались при температуре 120°С в течение 3 часов и прокаливались на воздухе при 400°С в течение 4 часов. Для приведения в металлическое состояние нанесенной платины образцы восстанавливали в токе водорода (1 атм) при 200°С в течение 2 часов.

2.4.3. СТМ - исследование: приборы и методики измерений

СТМ - эксперименты проводились на экспериментальной установке STM VT-7000 (RHK Technology, США) в режиме постоянного тока ($I_t = 0.5$ нА, $U_t = -2.2$ В). Для СТМ-измерений использовались резанные Pt/Ir-иглы (NanoScience Instruments, США). Топографические изображения и изображения туннельного тока записывались одновременно, что использовалось при анализе однородности поверхности по методике, описанной в работе Нартовой A.B. с соавторами [143]. Изображения СТМ обрабатывались с помощью программного обеспечения WSxM 5.0.

Для СТМ - исследований использовался стандартный держатель образцов, предоставленный производителем микроскопа в комплекте с прибором.

2.4.4. ПЭМ - исследование: приборы и методики измерений

Исследования методом ПЭМ проводились на просвечивающем электронном микроскопе Themis Z (Thermo Fisher Scientific's, Нидерланды) с предельным разрешением 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносились на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2.

Анализ размеров частиц активного компонента на ПЭМ-изображениях в исследованных катализаторах проводился как вручную в программе ImageJ [147], так и в автоматическом режиме с применением алгоритмов глубокого машинного обучения на платформе iOk [138,139]. Для формирования отчета, а также, в случае необходимости, корректировки результатов использовалась программа LabelMe [148]. При ручном определении размер частиц определяется построением профиля. В случае автоматического распознавания частиц размер определяется через эффективный диаметр контура, описывающего частицу:

$$\mathbf{d} = (4 \times S/\pi)^{1/2},$$

где d – размер частиц,

S – площадь частицы в пределах распознанного нейросетью контура.

2.4.5. Исследование методом порошковой рентгеновской дифракции

Исходный и модифицированный пористые носители был исследованы методом РФА. Дифракционные картины были получены с использованием прибора Thermo ARL X'tra, с рентгеновским источником CuK α - излучения ($\lambda = 1.5418$ Å) в диапазоне углов $2\theta = 10 \div 75^{\circ}$ с шагом 0.1°. Экспериментальные данные были сопоставлены с дифракционной картиной γ -Al₂O₃ ICDD PDF# 01-079- 1558

2.4.6. Реактор для окисления СО

Старение платиновых катализаторов на пористых носителях в реакции окисления СО проводилось с использованием кварцевого реактора с неподвижным слоем U-образного типа, расположенного вертикально (направление потока газа сверху вниз). Слой катализатора диаметром 4 мм и высотой 6 мм был помещен между двумя кусками кварцевой ваты. Реакционную смесь, содержащую 2% об. СО и 5.4-6% об. О₂, пропускали через слой катализатора при расходе 20 см³/с.

Глава 3. Нанесенные на оксидные носители платиновые катализаторы

3.1. Ex situ РФЭС - исследование

Для исследования реакций с участием NO в качестве объекта исследования были выбраны системы $Pt/Al_2O_3/SiO_2$ и $Pt/WO_3/Al_2O_3/SiO_2$ (предоставлены коллегами из Фрайбергского горнотехнологического университета, Германия). Под Al_2O_3/SiO_2 подразумевается коммерческий носитель Siralox — композитный материал на основе оксида алюминия, в частности, в данной работе рассматривались носители с массовой долей SiO_2 20 % (AlSi-20). Катализаторы с массовой долей платины 0.25 масс. % испытывались в реакции восстановления оксида азота (II) водородом в избытке кислорода. Условия тестирования в проточном реакторе: масса катализатора 200 мг, y(NO)=500 об. мд., $y(H_2)$ =2000 об. мд., $y(O_2)$ =6 об. %, $y(H_2O)$ =10 об. %, остальное N_2 при скорости потока 400 мл/мин и скорости нагрева 2 К/мин. Было проведено сравнение $Pt/Al_2O_3/SiO_2$ и допированные вольфрамом $Pt/WO_3/Al_2O_3/SiO_2$ катализаторы с массовой долей оксида вольфрама 11, 45 и 85 масс. % (катализаторы обозначены как 11W, 45W, 85W, соответственно).

Исследования показали, что данные катализаторы демонстрируют высокую активность и селективность в области низких температур (до 200°С). Ниже (Рисунок 15) приведены данные о конверсии и селективности в отношении N₂O.



Рисунок 15 – Конверсия NO (слева) и селективность в отношении N₂O (справа) в реакции восстановления оксида азота водородом на катализаторах 0.25% Pt/AlSi-20 и допированных вольфрамом с массовой долей оксида вольфрама 11, 45 и 85 масс. %. [149].

Из рисунка видно, что катализаторы, допированные вольфрамом, обладают как более широким температурным диапазоном активности, так и большей максимальной активностью в сравнении с недопированным образцом (степень превращения NO 72% против 58%). Кроме того, они являются более селективными в отношении целевого продукта (N₂) (максимальная селективность 80% против 50%).

С целью установления природы наблюдаемых отличий в каталитическом поведении было проведено исследование химического состояния элементов на поверхности катализаторов как исходных, так и в условиях реакции, методом РФЭС. Специально для этих экспериментов были приготовлены катализаторы с повышенным содержанием платины – 2 масс. % (образцы обозначены 2Pt). Это было сделано для того, чтобы сигнал от платины, основная линия Pt4f, можно было надежно детектировать в спектрах РФЭС для того, чтобы отследить возможные изменения химического состояния Pt в зависимости от состава катализатора и в зависимости от обработок в реакционных условиях.

На первом этапе были проведены РФЭС - исследования носителей и катализаторов до реакции в условиях сверхвысокого вакуума. На Рисунок 16 приведены спектры РФЭС района W4f для носителя 11W/AlSi-20 и катализатора 2Pt/11W/AlSi-20. Как в случае носителя, так и катализатора в спектрах наблюдается дублет с энергией связи 36.0 эB, что соответствует WO₃ [150]. Исходя из анализа положения, формы и ширины пиков района W4f, не было обнаружено никаких дополнительных состояний вольфрама ни в исходном носителе, ни в катализаторе после нанесения платины. Кроме указанного отсутствия различий в спектрах для носителя и катализатора в условиях сверхвысокого вакуума, стоит отметить, что и в ходе описанных далее *in situ* РФЭС - исследований данных систем не было обнаружено каких-либо отличий или изменений в спектрах района W4f.

Ex situ исследования района Pt4f+Al2p (Рисунок 17) не показывает каких-либо различий в спектрах платины для катализаторов до реакции 2Pt/11W/AlSi-20 (2 масс. % Pt, 11 масс. % триоксида вольфрама, остальное Al₂O₃/SiO₂ с массовой долей SiO₂ 20 %) и 2Pt/AlSi-20 (2 масс. % Pt, остальное Al₂O₃SiO₂ с массовой долей SiO₂ 20 %). Энергия связи E_{cB} (Pt4f_{7/2}) =71.3 эВ для немодифицированного вольфрамом образца и E_{cB} = 71.2 эВ для допированного вольфрамом, что соответствует платине в металлическом состоянии [151].



Рисунок 16 – РФЭ-спектры района W4f для 2Pt/11W/AlSi-20 и 11W/AlSi-20.



Рисунок 17– РФЭ-спектры района Pt4f (синий) + Al2p (зеленый) для образцов 2Pt/11W/AlSi-20 и 2Pt/AlSi-20 в условиях вакуума при комнатной температуре.

3.2. In situ РФЭС - исследование активного компонента

Как указывалось выше, при исследовании в реакторе образцов платиновых катализаторов использовалась смесь состава: y(NO)=500 об. мд., $y(H_2)=2000$ об. мд., $y(O_2) = 6$ об. %, $y(H_2O) = 10$ об. %, остальное N₂. Данная смесь моделирует выхлопные газы двигателя внутреннего сгорания, работающего на водороде. Однако в случае *in situ* РФЭС - исследований в спектрометре ESCALAB HP ограничение по максимальному давлению в ячейке высокого давления составляет 0.02 мбар [152]. Кроме того, присутствие воды в спектрометре является крайне нежелательным, по этим причинам в ходе *in situ* РФЭС исследований нами использовались только NO, H₂ и O₂. Исследования проходили в потоке 0.0005 мбар NO, а также в потоке смеси NO, H₂ и O₂ в соотношении (1:5:20) при общем давлении 0.0125 мбар.

В ходе *in situ* экспериментов в присутствии газовой фазы в диапазоне температур от комнатной до 180°С положение Pt4f_{7/2} изменяется в диапазоне от 71.3 до 71.8 эВ для катализатора 2Pt/AlSi-20 и от 71.2 до 71.4 эВ для катализатора 2Pt/11W/AlSi-20 (Рисунок 18). Это означает, что в ходе экспериментов изменения химического состояния платины не происходит, однако, становятся заметны различия между катализаторами.

Наблюдаемые изменения в спектрах могут быть объяснены тонкими электронными эффектами, в частности, за счет образования и накопления поверхностного и приповерхностного кислорода на платиновых частицах. Данные различия могут быть объяснены неоднородностью платиновых частиц на катализаторе 2Pt/AlSi-20, в частности, структурой поверхности и поверхностными дефектами. Это подтверждается исследованиями методом спектроскопии диффузного отражения с СО в качестве молекулы зонда, демонстрирующими наличие значительного количества слабосвязывающих центров и, вероятно, менее активных центров платины, что приводит к более низкой эффективности в реакции восстановления оксидов азота в сравнении с катализатором 2Pt/11W/AlSi-20 [149].



Рисунок 18 – *In situ* РФЭ-спектры района Pt4f (синий) +Al2p (зеленый) для образцов 2Pt/11W/AlSi-20 (а) и 2Pt/AlSi-20 (б) при различных составах газовой фазы и разных температурах.

3.3. In situ РФЭС - исследования поверхностных состояний азота

Как в ходе исследований в условиях вакуума, так и при исследовании в присутствии газовой фазы дополнительно изучался РФЭ-спектр района N1s. В спектрах исходных катализаторов не было обнаружено никаких форм азота, даже при многочасовом накоплении сигнала. Однако, при обработке катализаторов в потоке NO или трехкомпонентной смеси газов (NO, H₂ и O₂) с использованием ячейки высокого давления наблюдалось образование нескольких форм азота на поверхности (Рисунок 19 (а) и Рисунок 20 (а)), с энергиями связи линии N1s $E_1 = 398-399$ эB, $E_2 = 401-402$ эB, $E_3 = 403-404$ эB.

59



Рисунок 19 – РФЭ-спектры района N1s в потоке 0.0005 мбар NO при 100°С (а) и в вакууме при комнатной температуре после обработок в газовой фазе (б) для образца 2Pt/AlSi-20.



Рисунок 20 – РФЭ-спектры района N1s в потоке 0.0005 мбар NO при 100°C (а) и в вакууме при комнатной температуре после обработок в газовой фазе (б) для образца 2Pt/11W/AlSi-20.

Данная картина наблюдается как при экспериментах с однокомпонентной газовой фазой (NO), так и при исследованиях катализаторов 2Pt/11W/AlSi-20 и 2Pt/AlSi-20 в трехкомпонентной смеси, моделирующей реакцию восстановления азота. Однако, при возвращении в вакуумные условия состояние N3 с большей энергией связи в спектрах отсутствует (Рисунок 19 (б) и Рисунок 20 (б)), что может говорить о слабой связанности с поверхностью катализатора данного состояния азота.

Однако, по причине большого многообразия возможных форм азота как связанного с платиной, так и с оксидами, а также небольшого различия в энергиях связи в РФЭ-спектрах их идентификация является крайне сложной задачей. По этой причине, на первом этапе решения данной задачи были проведены такие же эксперименты с носителями, для того чтобы понять, являются ли данные состояния азота связанными с платиновыми частицами на поверхности или наличие данных форм в спектре является следствием взаимодействия материала носителя с NO. В ходе данных экспериментов было показано, что наблюдаемая для носителей 11W/AlSi-20 и AlSi-20 картина в спектрах качественно не отличается от платиновых катализаторов на их основе. Принципиальной особенностью спектров района N1s, записанных для катализаторов 2% Pt является хорошо выраженное состояние N2 с энергий связи ~401 эВ. Ранее, в ходе экспериментов по адсорбции NO на монокристалле Pt(100) -(5x20) методом СТМ наблюдали формирование монослойных адсорбционных островков NO/Pt(100)-(1x1), при этом по данным РФЭС на поверхности наблюдалось одно состояние N1s с энергией связи 400.9 эВ, которое было идентифицировано как NO_{аде}. Таким образом, состояние N2 в экспериментах с нанесенными катализаторами может быть отнесено к платине. Это согласуется с литературными данными [50].

Рассматриваемые носители состоят из нескольких оксидов, что дополнительно затрудняет анализ полученных данных, так как нельзя точно установить, с каким из компонентов взаимодействует азот. Для этих целей были исследованы носители γ-Al₂O₃, WO₃ZrO₂ и ZrO₂. На Рисунок 21 приведены спектры района N1s для носителей в потоке NO 0.0005 мбар. Из Рисунок 21 видно, что каждый из оксидных носителей уникальным образом взаимодействует с NO, в частности, только на оксиде алюминия наблюдается состояние с энергией связи ~404 зB, близкое по энергии к состоянию N3 для вышеописанных систем. Данное состояние и в случае оксида алюминия является слабосвязанным и в отсутствии газовой фазы не наблюдается в спектрах. Однако, на других носителях данное состояние не проявляется, при том же давлении и сохранении конфигурации держателя (а соответственно, количестве газовой фазы в зазоре между образцом и окном ячейки высокого давления), и соответственно, состояние с данной энергией связи нельзя отнести к сигналу от газовой фазы.



Рисунок 21 – РФЭ-спектры района N1s в потоке 0.0005 мбар NO при 100°C для γ-Al₂O₃, WO₃/ZrO₂ и ZrO₂.

В случае как диоксида циркония, так и WO_3ZrO_2 наблюдается небольшой сигнал в районе 400 эВ, однако из-за низкой интенсивности, и соответственно, низкого значения сигнал/шум количественный анализ и точное определение положения пика являются крайне затруднительными. Стоит отметить, что в случае оксида алюминия пик на 399.5 эВ имеет значение ширины на полувысоте на 0.8 эВ больше, чем пик на 404.3 эВ (2.4 эВ против 3.2), что может говорить о наличии близких по энергиям состояний, которые не могут быть разрешены в условиях эксперимента.

Кроме того, в случае γ -Al₂O₃ при изменении температуры происходит значительное изменение соотношения форм азота (Рисунок 22, Таблица 1). Так, при комнатной температуре слабосвязанная форма превалирует (404.3 эВ) над сильно связанной (соотношение интенсивностей ~ 1 : 5), при увеличении температуры до 100°C происходит изменение относительной интенсивности сигналов разных форм азота (соотношение интенсивностей ~1), причем наблюдается смещение стабильной формы в сторону меньших энергий связи, что также может подтверждать, что на самом деле пиком с энергией связи в районе ~399 эВ описываются разные, но, судя по всему, близкие по природе состояния азота. С дальнейшим увеличением температуры данный процесс лишь интенсифицируется: сильно связанная форма становится

основной в спектрах. То есть, при обработке в потоке NO γ-Al₂O₃ происходит необратимое введение азота в состав поверхности пористого оксида.



Рисунок 22 – РФЭ-спектры района N1s γ-Al₂O₃ в потоке 0.0005 мбар NO при различных температурах образца.

Таблица 1 – Атомные отношения N/Al при различных температурах образца γ-Al₂O₃ в потоке NO 0.0005 мбар.

T, °C	N(сум)/Al	N (399-400)/Al	N (404)/Al
комн.	0.057	0.010	0.047
100	0.059	0.027	0.032
200	0.066	0.043	0.023

Из Таблицы 1 видно, что суммарное количество азота (атомное отношение N/Al) лишь незначительно растет с увеличением температуры обработки в диапазоне от комнатной температуры до 200°С. Это позволяет предположить, что введение азота происходит по

определенным специфическим местам, по поверхностным функциональным группам или дефектам, исходно присутствующим на поверхности пористого γ-Al₂O₃.

Согласно литературным данным, состояние с энергией связи в районе ~403-404 эВ может быть отнесено к Al–N_xO_yH, Al–N_xO_y или к анионным комплексам Al–NO⁻₂ [153,154]. Состояние с энергией связи в районе 399.0-400.0 эВ может быть отнесено к анионным комплексам Al–NO⁻ [153]. Для уточнения идентификации обнаруженных состояний были проведены расчеты с применением теории функционала плотности (DFT), выполненные коллегой из ИК СО РАН к.х.н. Чолачем Александром Романовичем. Результаты этих расчетов показывают, что моноклинные WO₃ и ZrO₂, а также γ -Al₂O₃ термодинамически способны образовывать нестехиометрические и стехиометрические (10 \rightarrow 1N; 30 \rightarrow 2N) оксинитриды с общей формулой Me_xO_yN_z (Pucyhok 23). Азот, находящийся в таком состоянии, может проявляется в спектрах РФЭС с энергией связи в районе 399-400 эВ, что близко к обнаруженным в ходе экспериментов энергиям связи для сильно связанного состояния азота. В целом, на основании сопоставления данных расчетов и литературных данных состояние N1 может быть описано общей формулой MeN_xO_y, при этом, исходя из формы РФЭС-линий, на поверхности сосуществуют близкие по природе стабильные состояния.

В дополнение к вышесказанному, в ходе расчетов для γ -Al₂O₃ была обнаружена особенность адсорбции NO на поверхности, так в присутствии восстановителей (CO и H₂) может образовываться комплекс, который может быть предшественником оксинитридов и может отвечать состоянию азота с энергией связи ~404 эВ. Моноксид углерода является характерным остаточным газом вакуумной камеры спектрометра ESCALAB HP, что объясняет наличие данного состояния не только в присутствии газовых смесей, где одним из компонентов является H₂, но и в присутствии только NO.

Из приведенных данных видно, что ключевой особенностью γ -Al₂O₃, по сравнению с WO₃ZrO₂ и ZrO₂, в *in situ* PФЭС - экспериментах в присутствии NO в газовой фазе является регистрация состояния с энергий связи 404 эВ, стабильного только в присутствии NO. Можно предположить, что стабильность данной формы является причиной различий в селективность в отношении N₂O (Рисунок 15) в реакции восстановления оксида азота водородом на катализаторах на разных оксидных носителях.

Таким образом, в ходе исследования особенностей взаимодействия газовой фазы, в состав которой входит NO, с платиновыми катализаторами на оксидных носителях, а также исходных оксидных носителей указывает на то, что в присутствии NO в газовой фазе происходит введение азота в поверхность оксидного носителя в виде MeN_xO_y. При этом это происходит даже при низких давлениях NO (0.0005 мбар) и начиная с комнатной температуры. На основе полученных

данных было решено использовать данную процедуру для целенаправленного модифицирования коммерчески доступного пористого оксида алюминия.



Рисунок 23 – Изображения ячеек наиболее стабильных оксинитридов алюминия.

Глава 4. Модификация пористого оксида алюминия и платиновые катализаторы на его основе

4.1. Модификация пористого оксида алюминия в NO

Для целенаправленного введения азота в состав поверхности γ -Al₂O₃ была проведена его обработка в потоке NO при температуре 550°C при давлении 1 бар в течение трех часов в проточном реакторе.

По данным РФЭС, исходный γ-Al₂O₃ содержал небольшое количество азота с энергией связи ~398.5 эВ (соотношение атомов N/Al=0.0075), что типично для пористого оксида алюминия (Рисунок 16, спектр 3). Состояния азота в этом диапазоне энергий связи могут быть отнесены к оксинитридам, нитридам и Al–NO⁻ [80,153,155,156].

После процедуры обработки в NO в реакторе были записаны быстрые спектры РФЭС по методике, описанной в методической части. На Рисунок 24 показаны РФЭ-спектры района N1s, полученные в ходе быстрой съемки (спектр 2), а также после воздействия рентгеновского излучения на образец в течение 170 минут (спектр 1).



Рисунок 24 – РФЭ - спектры района N1s для обработанного в потоке NO γ-Al₂O₃ в ходе быстрой съемки (2) и после 170 минут под воздействием рентгеновского излучения (1), для исходного γ-Al₂O₃ (3).

Главной компонентой быстрого спектра района N1s является состояние с энергией связи 406.6 эВ, кроме этого, присутствуют две компоненты с энергиями связи 403.3 эВ и 399.0 эВ (суммарное атомное отношение N/Al=0.040). Согласно литературным данным, состояние с большей энергией связи (406.6 эВ) находится в области, характерной для нитратов. Данного состояния не было обнаружено на поверхности оксидов в ходе *in situ* РФЭ-экспериментов в присутствии NO. Как описано в разделе 3.3, состояния с энергиями связи в районе 399-400 эВ и 403-404 эВ наблюдались в in situ РФЭС - экспериментах, при этом состояние с большей энергией связи наблюдалось только в присутствии NO в газовой фазе. Следует заметить, что *in situ* РФЭС - эксперименты и РФЭС - исследование образцов после обработки в NO в проточном реакторе проводились на разных приборах: VG ESCALAB HP и SPECS, соответственно. При этом использовались принципиально разные способы нанесения образца на держатель. В случае SPECS образцы порошков наносились на стандартный держатель образцов спектрометра на двусторонний проводящий медный скотч фирмы 3М. Для in situ экспериментов в спектрометре ESCALAB HP использование скотча с клейким слоем недопустимо, поэтому порошки оксидов наносились на стальную сетку, приваренную к фольге. В данном случае можно ожидать, что электрический контакт непроводящих гранул оксида отличается от скотча, что может сказываться на дифференциальной подзарядке. В результате, разница в положениях линий N1s между сериями экспериментов, проведенных в разных спектрометрах, вероятнее связана не с разницей в состояниях азота, а в особенностях записи спектров. С точки зрения идентификации состояний, различия в энергиях связи не являются критическими, так как, согласно литературным данным [153], состояниям соответствует диапазон энергий связи, более широкий (~1.5 эВ), чем наблюдаемая разница (до 0.7 эВ).

Согласно литературным данным, состояние с $E_{cB} = 403.3$ эВ может быть отнесено к Al– N_xO_yH и Al–N_xO_y или к анионным комплексам Al–NO⁻₂ [153,154]. Состояние с E_{cB} =399.0 эВ может быть отнесено к анионным комплексам Al–NO⁻ [153]. В ходе продолжительной записи РФЭ-спектров, которую можно рассматривать как прогрев образца в вакууме при температуре ниже 100°C, происходит переход одних форм азота в другие, так состояние с $E_{cB} = 406.6$ эВ переходит в состояние с $E_{cB} = 403.3$ эВ, которое, в свою очередь, переходит в состояние с $E_{cB} = 399.0$ эВ. При этом стоит отметить, что спектры районов Al2p, Al2s и O1s, которые также записывались в ходе съемки, никак не изменялись (Рисунок 25). Как и указывалось ранее, финальные стабильные состояния азота, формирующиеся на поверхности оксида алюминия, описываются общей формулой AlN_xO_y, которые образуются из менее стабильных состояний.

Из полученных данных можно предположить, что в *in situ* экспериментах начальной стадией взаимодействия NO с поверхностью оксида алюминия также является образование нитратных форм (406 - 407 эВ), которые не регистрируются из-за низкой стабильности.

Для проверки применимости процедуры модификации для практического применения при приготовлении нанесенных катализаторов были проведены эксперименты по прогреву модифицированного образца на воздухе при температуре 120 °C. Данная температура была выбрана, так как в процессе приготовления нанесенных катализаторов она является температурой сушки носителя перед нанесением предшественника активного компонента, а также она больше, чем температура образца в ходе РФЭС-исследований. Количество и формы азота на модифицированном образца после данной процедуры не отличались от описанных выше, полученных для образца оксида сразу после обработки в NO. Таким образом, данные превращения в ходе съемки вызваны именно воздействием рентгеновского излучения на образец в условиях сверхвысокого вакуума.



Рисунок 25 – РФЭ-спектры районов Al2s (a) (с 455 секунд до 114 минут с начала записи), (б) Al2p (с 54 до 215 минут после начала съемки) и (в) O1s (с 56 до 110 минут с начала записи) для образца N- γ-Al₂O₃.

В ходе отработки процедуры модификации оксида алюминия в условиях проточного реактора были проведены эксперименты по варьированию продолжительности обработки. При этом давление NO (1 атм) и температура (550°C) держались постоянными. В таблице 2 приведены атомные отношения N/Al, посчитанные для спектров свежеприготовленных образцов для первого района в режиме быстрой записи с минимизацией воздействия рентгеновского излучения.

Продолжительность обработки в NO, ч	Атомные отношения N/Al	
1	0.40	
3	0.41	
5	0.40	

Таблица 2 – Атомные отношения N/Al в зависимости от продолжительности обработки в NO.

Из приведенных в таблице данных видно, что продолжительность обработки в потоке NO не влияет на количество азота, введенного в виде нитратных групп ($E_{cB.}$ (N1s) = 406.6 эВ). Таким образом, в использованных условиях количества NO в потоке достаточно для взаимодействия со всеми доступными для такого взаимодействия местами на поверхности Al₂O₃. При этом очевидно, что количество таких мест фиксировано и новые не образуются, а существующие взаимодействуют с NO достаточно быстро (в пределах первого часа обработки).

Дифракционная картина образца N- γ -Al₂O₃ представлена на Рисунок 26. Согласно данным РФА, образец содержит нанокристаллическую метастабильную фазу γ -Al₂O₃ (PDF# 00-029-0063) со структурой типа шпинели. Определенное значение параметра решетки а = 7.917(1) Å, средний размер OKP 5.5 нм. То есть, процедура модификации носителя не приводит к каким-либо изменениям в структуре исходного оксида алюминия. Кроме того, удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составляет S_{yд} = 2.2×10^2 м²/г и S_{yд} = 2.1×10^2 м²/г для Al₂O₃ и N- γ -Al₂O₃, соответственно. Разница между измеренными значениями удельной поверхности составляет менее 7 процентов, что находится в пределах погрешности метода. Полученные данные хорошо согласуется с высказанным предположением о том, что взаимодействие с NO ограничивается поверхностью оксида.



Рисунок 26 – Порошковая дифракционная картина образца N-γ-Al₂O₃.

4.2. Нанесенные катализаторы Pt/γ-Al₂O₃ и Pt/N-γ-Al₂O₃

Платиновые катализаторы на носителях γ-Al₂O₃ и N-γ-Al₂O₃ были приготовлены по методике, описанной ранее [110], с использованием нитрата платины в качестве предшественника. После нанесения предшественника образцы были высушены и далее восстановлены при 200°C в 1 атм H₂ в течение 2 часов для приведения платины на катализаторах к одному химическому состоянию перед процедурой спекания.

Данные РФЭС показывают, что платина наносится корочкой на гранулы носителей, что подтверждается сравнением спектров образцов исходных гранул катализаторов и растертых в ступке (Рисунок 27) в растертых образцах значительно уменьшается интенсивность линии Pt4f, а также атомное отношение Pt/Al для образцов Pt/N-γ-Al₂O₃ и Pt/γ-Al₂O₃ 0.49 и 0.65 соответственно. Стоит отметить, что корочковое распределение активного компонента по

грануле благоприятствует спеканию нанесенных частиц платины, так как плотность частиц на единицу площади поверхности носителя, а также расстояние между ними заметно меньше, чем при равномерном распределении активного компонента по грануле носителя. Из анализа ПЭМ-изображений, выполненных при помощи нейронной сети (Рисунок 28), средний размер частиц составил 2.4 ± 0.1 нм и 2.7 ± 0.2 нм для образцов Pt/N- γ -Al₂O₃ и Pt/ γ -Al₂O₃, соответственно. Кроме того, расстояние между частицами для модифицированного образца на 20 процентов больше, чем для не модифицированного.



Рисунок 27 – РФЭ-спектры районов Al2p+Pt4f (a), Al2s (б) для Pt/ γ-Al₂O₃ (сплошные линии для гранулированного образца, пунктирные для растертого); Al2p+Pt4f (в), Al2s (г) для Pt/N-γ-Al₂O₃ (сплошные линии для гранулированного образца, пунктирные для растертого).


Рисунок 28 – Пример ПЭМ - изображения образца Pt/N-γ-Al₂O₃ (а) и результат распознавания частиц нейронной сетью сервиса ParticlesNN (б).



Рисунок 29 – Гистограммы распределения частиц по размерам для Pt/N-γ-Al₂O₃ (красные столбцы) и Pt/γ-Al₂O₃ (синие столбцы).

Можно предположить, что более выраженное корочковое распределение Pt приводит к ее более интенсивному спеканию на этапе приготовления немодифицированного образца, что

хорошо видно при сравнении гистограмм распределения частиц по размерам (Рисунок 29): доля частиц размером ~1 нм значительно больше для модифицированного образца.

4.3. Термическая стабильность Pt/y-Al₂O₃ и Pt/N-y-Al₂O₃ при прогреве в вакууме

Термическое спекание наночастиц Pt исследовали *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума в камере спектрометра VG ESCALAB HP. Образцы подвергали ступенчатому прогреву в вакууме с одновременной записью РФЭ - спектров (Рисунок 30). Изменения атомного отношения Pt/Al при повышенной температуре использовали в качестве индикаторов термического спекания частиц платины на носителе. Согласно данным РФЭС, для немодифицированного оксида алюминия спекание частиц платины начинается при температуре 550 °C. Данные на Рисунок 30 ясно показывают, что модификация оксида алюминия азотом повышает термическую стабильность частиц Pt и повышает температуру спекания на 150 градусов. Для образцов Pt/N - γ-Al₂O₃ спекание начинается после ~700 °C.



Рисунок 30 – Изменение доли от начального соотношения атомов Pt/Al для образцов Pt/N-γ-Al₂O₃ (красные точки и кривая) и Pt/γ-Al₂O (синие точки и кривая) в зависимости от температуры в ходе ступенчатого прогрева в вакууме.

4.4. Термическая стабильность Pt/γ-Al₂O₃ и Pt/N-γ-Al₂O₃ в реакции окисления CO

В дополнение к вышеописанному термическая стабильность нанесенных частиц платины исследовалась в условиях реакции окисления СО кислородом в проточном кварцевом реакторе. Данный эксперимент выполнялся коллегой из ИК СО РАН Гладким Алексеем Юрьевичем. Для испытания нанесенных катализаторов реакция проводилась в течении 4 часов при температуре 380° С. Затем подверженные спеканию катализаторы были исследованы методом ПЭМ. По результатам анализа, после реакции окисления СО средний размер частиц Pt составил 2.9 ± 0.1 нм и 3.5 ± 0.2 нм для образцов Pt/N- γ -Al₂O₃ и Pt/ γ -Al₂O₃, соответственно, при том, что до реакции средние размеры были 2.4 ± 0.1 нм и 2.7 ± 0.2 нм, соответственно). На Рисунок 31 приведено сопоставление гистограмм распределения частиц по размерам для катализаторов на модифицированном и немодифицированном носителях после реакции, из которого видно, что в случае системы на исходном носителе распределение заметно сместилось в сторону больших размеров частиц.



Рисунок 31 – Гистограммы распределения частиц по размерам для Pt/N-γ-Al₂O₃ (снизу-красные столбцы) и Pt/γ-Al₂O₃ (сверху-синие столбцы).

Таким образом, модификация пористого оксида алюминия в NO, проведенная до нанесения предшественника активного компонента, приводит к расширению диапазона термической стабильности платиновых наночастиц как в условиях прогрева в вакууме, так и в условиях реакции окисления CO.

Как обсуждалось выше, NO взаимодействует с фиксированным количеством мест на поверхности оксида алюминия, такими как дефекты и OH-группы, образуя поверхностные группы состава AlN_xO_y и тем самым делая поверхность однородной. Такие поверхностные группы (особенно анионные) служат местами связывания для предшественника Pt при нанесении из раствора нитрата платины. В результате образовавшиеся частицы Pt закрепляются на носителе на таких функциональных центрах. Уменьшение доли Pt в корочковом слое для образца Pt/N- γ -Al₂O₃ приводит к отделению частиц друг от друга по сравнению с Pt/ γ -Al₂O₃, что повышает устойчивость наночастиц к спеканию.

Глава 5. Приготовление и исследование модифицированного азотом модельного оксида алюминия

5.1. Приготовление и исследование носителя N-AlOx/FeCrAl

Подход, основанный на использовании NO для введения азота в состав материала на основе оксида алюминия, был распространен на модельную систему AlOx/FeCrAl, для чего была изменена процедура получения тонкой пленки, описанная в работе [120]. Первым этапом (первые 3 стадии таблица 3) приготовления является процедура очистки поверхности образца путем бомбардировки поверхности ионами аргона, а также прогрев при температуре 700°С, производимый для сегрегации примесей на поверхность для их последующего удаления с помощью ионной бомбардировки. В соответствии с процедурой приготовления, на поверхности фольги из сплава FeCrAl во время прогрева в вакууме при температуре 670°С образуется пленка оксида алюминия толщиной порядка двух монослоев, а для улучшения качества полученной пленки производится прогрев в потоке кислорода. Основными процессами образования пленки оксида алюминия являются температурная диффузия алюминия из объема фольги сплава на поверхность, окисление кислородом, растворенным в фольге и алюмотермическое окисление алюминия, и соответственно, восстановление железа и хрома [120]. Во время вакуумного прогрева фольги из стального сплава при температуре 670°С на поверхности подложки образуется пленка AlOx.

Таблица 3 – Стадии приготовления чистой и модифицированной азотом пленки AlOx на поверхности FCA.

Стадии приготовления	Стадии приготовления модифицированно	
немодифицированной пленки оксида	пленки оксида алюминия	
алюминия		
1. Бомбардировка поверхности Ar ⁺ (60 мин)	1.Бомбардировка поверхности Ar ⁺ (60 мин)	
2. Прогрев в вакууме при 700 °С	2.Прогрев в вакууме при 700 °С	
(20 мин)	(20 мин)	
3. Повторное травление аргоном	3.Повторное травление аргоном	
(15 мин)	(15 мин)	
4. Прогрев в вакууме при 670 °С	4.Прогрев в вакууме при 670 °С	
(20 мин)	(20 мин)	
5. –	5.Прогрев в NO при 670 °С (20 мин)	

5. –	5.Прогрев в NO при 670 °С (20 мин)
6. Прогрев в О2 при 670 °С (20 мин)	6.Прогрев в О2 при 670 °С (20 мин)

Для введения азота процедура была дополнена стадией обработки в потоке NO после стадии формирования первичной пленки во время прогрева в вакууме при 670 °C. При этом давление NO варьировалось в диапазоне от 1×10^{-7} до 1×10^{-6} , а давление кислорода держалось в более узком диапазоне от 4×10^{-7} до 7×10^{-7} , так как такой диапазон давлений является оптимальным для защиты пленки от прокисления на атмосфере, при этом точный контроль давления не является обязательным. Значения давлений в ходе приготовления образцов, а также толщина и атомные соотношения N/Al после приготовления для серии экспериментов приведены в Таблице 4.

	Р(NO), мбар	P(O ₂), мбар	Толщина	Соотношение
			пленки, нм	атомов N/Al
1	1×10 ⁻⁷	4×10 ⁻⁷	1.3	0.056
2	1×10 ⁻⁷	5×10-7	1.1	0.042
3	1.5×10 ⁻⁷	5×10 ⁻⁷	0.8	0.062
4	5×10-7	6×10 ⁻⁷	0.8	0.086
5	6×10 ⁻⁷	7×10 ⁻⁷	1.2	0.11
6	7×10 ⁻⁷	5×10-7	1.1	0.16
7	10×10 ⁻⁷	5×10-7	1.1	0.24

Таблица 4 – Условия приготовления и характеристики приготовленных пленок.

Приготовление тонких пленок происходило с контролем методом РФЭС, в том числе *in situ* во время обработок в потоках газов. Так, при обработке в потоке NO, происходил рост сигнала N1s с энергией связи 396.3 эВ (Рисунок 32), что больше описанных в литературе значений для нитрида алюминия [151,157], и хорошо соответствует оксинитриду алюминия с общей формулой Al_xO_yN_z [156]. Следует отметить, что данное состояние наблюдается как в ходе *in situ* экспериментов, так и *ex situ* (после удаления газовой фазы, после ночи или выноса образца из камеры на воздух), при этом других состояний азота не было обнаружено. Кроме того, введение азота приводит к смещению линии Al2p в сторону меньших энергий на 0.3 эВ в сравнении с немодифицированной пленкой (Рисунок *33*), что согласуется с наблюдениями, сделанными в работе [156]. На Рисунок 34 приведены спектры линий Al2p и O1s для образца № 6, записанные в ходе приготовления модифицированной пленкой пленки AlOx на подложке FeCrAl. Из

приведенных данных видно, что в процессе обработки в NO при 670°C продолжается сегрегация и окисление алюминия из объема сплава, т.е. рост пленки AlOx происходит одновременно с введением в ее состав азота в виде оксинитрида.



Рисунок 32 – Изменение линии N1s в ходе обработки в потоке (p=1×10⁻⁷ мбар, 670°C).



Рисунок 33 – Спектр района Al2p для немодифицированной (красный) и для модифицированной (серый) пленки AlOx на подложке FeCrAl.



Рисунок 34 – Спектры районов Al2p и O1s для образца 6 в ходе приготовления модифицированной пленки AlOx на подложке FeCrAl.

Чтобы изучить влияние температуры обработки в потоке NO один из подготовленных образцов, после прогрева в вакууме при 670°С был обработан в потоке NO с давлением 5×10^{-7} мбар при температуре 550°С. Атомное отношение N/Al для этого образца составило 0.017, что существенно ниже, чем для образца 4 (Таблица 4), приготовленного при том же давлении NO, но температуре образца 670°С. В то же время, как и ожидалось, снижение температуры последующей обработки кислородом до 550°С не влияет на конечное содержание азота в пленке. Для образца, приготовленного при 670°С в потоке NO при давлении 7×10^{-7} мбар с последующей обработки кислородом до 550°С, атомное соотношение N/Al составило 0.14, что аналогично образцу № 6 (Таблица 4). На Рисунок 35 приведены линии N1s и O1s до и после обработки O₂ (образец № 6). Финальная обработка кислородом не влияет на интенсивность сигнала N1s, в то время как сигнал O1s увеличивается на ~10%. Это увеличение, по-видимому, включает в себя вклад «залеченных» кислородом поверхностных дефектов самого верхнего слоя пленки, таких как остаточный металлический алюминий. Кроме того, это также частично

вызвано продолжающимся выделением кислорода из объема при температуре 670°С в подповерхностный слой пленки оксида алюминия.



Рисунок 35 – Спектры районов N1s и O1s до (синие линии) и после (красные линии) финальной обработки в кислороде для образца № 6.

На Рисунок 36 показана зависимость финального атомного отношения N/Al от давления NO в ходе процедуры модификации. При давлении NO свыше 5×10⁻⁷ мбар соотношение атомов N/Al может быть аппроксимировано линейной функцией, что может быть полезно для контроля количества вводимого азота в состав пленки.

Однако при более низких чем 5×10⁻⁷ мбар значениях давления NO содержание азота оказывается выше, чем следовало бы ожидать при использовании линейной экстраполяции. Скорее всего, это связано с присутствием некоторого количества оксида азота в остаточном вакууме, появляющегося после первого же введения NO в камеры после отжига системы. Это означает, что предшествующий обработке в NO нагрев «в вакууме» на самом деле происходит в

присутствии малого количества NO при фоновом давлении (1×10⁻⁸ мбар) сопоставимым с наименьшим давлением при процедуре модификации (1×10⁻⁷ мбар). Это подтверждается появлением слабого сигнала N1s во время прогрева в «чистом вакууме».

Линейная зависимость содержания азота от давления NO при постоянной температуре согласуется с увеличением числа ударов NO о поверхность в секунду, которое прямо пропорционально давлению NO. В то же время следует отметить, что приготовление при высоком давлении NO $(10^{-1} - 10^{-2} \text{ мбар})$ нецелесообразно, поскольку скорость окисления опережает скорость диффузии алюминия, что приводит к образованию смешанной пленки, состоящей из оксидов железа, хрома и алюминия. Такая неоднородная пленка обладает низкой проводимостью и непригодна для СТМ-исследований. Аналогичные проблемы возникают и при обработке фольги в кислороде под высоким давлением, что подробно рассмотрено в работе [120].



Рисунок 36 – Зависимость финального атомного отношения N/Al от давления NO в ходе процедуры модификации пленки AlOx на подложке FeCrAl.

На Рисунок 37 показана зависимость сигнала N1s от времени обработки в потоке NO для двух разных давлений NO. В самом начале рост содержания азота сильно зависит от давления NO, что подтверждает наблюдение о линейной зависимости содержания азота от давления, сделанного из Рисунок 36. Скорость накопления азота при 670 °C снижается после 500 секунд с

начала обработки. Это время практически одинаково для образцов, приготовленных при различных давлениях NO и одинаковой температуре. Это означает, что стадия «быстрого» накопления азота в составе пленки определяется скоростями диффузии металлического алюминия и его окисления, которые, в свою очередь, зависят от температуры образца. В дальнейшем содержание азота растет, но гораздо медленнее.



Рисунок 37 – Зависимость интенсивности линии N1s в зависимости от времени с начала обработки в NO при 670 °C (•- $p(NO) = 7 \times 10^{-7}$ мбар; •- $p(NO) = 1 \times 10^{-7}$ мбар).

Так как исследуемая система является планарной, то для анализа по глубине можно использовать зависимость атомных отношений от угла сбора фотоэлектронов [124]. На Рисунок 38 и Рисунок 39 приведены зависимости атомных отношений O/Fe, Al_{oкc}/Fe, Al_{okc}/Al_{мet}, N/O, N/Al_{okc}, N/Fe в зависимости от угла сбора фотоэлектронов. Большее значение угла позволяет достигать наименьшей глубины анализа, и соответственно, большей чувствительности к поверхности.



Рисунок 38 – Зависимость соотношений атомов О/Fe, Al_{окс}/Fe, Al_{окс}/Al_{мет} от угла сбора фотоэлектронов.



Рисунок 39 – Зависимость соотношений атомов N/O, N/Al_{окс}, N/Fe от угла сбора фотоэлектронов.

Увеличение значений соотношений O/Fe, Aloкc/Fe, Aloкc/Almer, N/Fe с ростом значений угла сбора фотоэлектронов подтверждает образование оксинитридной пленки на подложке из фольги сплава FeCrAl. В то же время, значения отношений атомов N/O, N/Aloke уменьшаются при увеличении угла сбора, что говорит о неоднородном распределении азота по толщине в пленке, а также что азот преимущественно сконцентрирован под самым верхним поверхностным слоем, но, в то же время, в пределах тонкой оксинитридной пленки. Возможное объяснение такого наблюдения заключается в следующем: разложение NO происходит на металлах (Al, Fe и Cr), а не соответствующих оксидах. Образующийся кислород переводит металлы в оксиды, в то время как металлический алюминий выходит на поверхность в результате процесса сегрегации и восстанавливает оксиды железа и хрома. Это означает, что железо и хром становятся более эффективными участками для разложения NO не только из-за их относительно высокого содержания, но и потому, что они восполняются за счет процесса алюмотермии. Первичный слой оксинитрида алюминия слабо, только из-за структурных дефектов, участвует в диссоциации NO. Таким образом, граница раздела между пленкой оксида алюминия и нижележащей металлической поверхностью является местом наибольшего содержания азота. Однако толщина конечной пленки настолько мала (Таблица 4), что такая неравномерность незначительна и не критична.

Для выяснения полученное того, является ЛИ состояние азота слабосвязанным/адсорбированным, часть образцов была подвержена процедуре ступенчатого прогрева в вакууме с контролем РФЭС (Рисунок 40). Как можно заметить, в диапазоне температур до 670°С колебания содержания азота находится в пределах 6 процентов, то есть в пределах погрешности количественного определения. Соотношение N/Al заметно снижается только при температуре выше 700°С, что, однако, скорее вызвано термической сегрегацией к поверхности алюминия (диффузии из основного объема фольги сплава в подповерхностные слои) и последующим удалением/десорбцией и перераспределением азота. Таким образом, модифицированная пленка может быть использована в качестве модельного носителя катализаторов в диапазоне температур до 670°С и не выше 700°С.



Рисунок 40 – Термическая стабильность образца № 1 (□) и образца № 5 (■) в условиях прогрева в вакууме.

5.2. Механизм формирования азотсодержащей пленки оксида алюминия

Основываясь на вышеприведенных результатах исследований систем N-AlOx/FeCrAl, приготовленных с варьированием условий, в частности, исследования кинетики процедуры модификации пленки, количественном анализе серии образцов и анализе состава поверхностного слоя по глубине предлагается следующий механизм быстрой стадии накопления азота в составе пленки:

$$Fe + NO \leftrightarrow Fe-(NO)_{surf} \rightarrow Fe-N_{surf} + FeOx (хемосорбция NO на Fe)$$
 (5.2.1)

$$Al + NO \leftrightarrow Al-(NO)_{surf} \rightarrow Al-N_{surf} + AlOx (хемосорбция NO на Al)$$
 (5.2.2)

Al-(NO) _{surf}
$$\rightarrow$$
 N_xAl_yO_z (образование продукта) (5.2.3)

FeOx +CrOx+Al
$$\rightarrow$$
 AlOx + Fe + Cr (алюмотермия) (5.2.4)

Fe → □ (экранирование мест для сорбции в ходе роста пленки на поверхности фольги)

(5.2.5)

Al+ O _{sub} → AlOx (окисление растворенным в фольге кислородом)	(5.2.6)
AlOx + FeN _{surf} \rightarrow N _x Al _y O _z +Fe (образование продукта)	(5.2.6)

Al-N_{surf} + $O_2 \rightarrow N_x Al_y O_z$ (образование продукта) (5.2.7)

где Fe, Al, – металлические железо и алюминий, соответственно;

Fe-(NO)_{surf}, Al-(NO)_{surf} – промежуточные адсорбированные формы NO на железе и алюминии соответственно;

FeOx, AlOx, – оксиды металлов;

Fe-N_{surf}, Al-N_{surf} – поверхностные формы азота, появившиеся в результате диссоциации NO; O_{sub} – кислород, содержащийся в стали и диффундирующий на поверхность;

□ - экранированные центры адсорбции NO.

В данной схеме пропущен хром, так как его поведение в ходе данного процесса схоже с железом [120]. Стадии, на которых происходит диссоциация NO на металлических участках включены как на основании экспериментальных данных, в том числе анализа угловых зависимостей, так и на основании литературных данных, показывающих, что диссоциация молекулы NO на металлических компонентах сплава (Fe, Cr, Al) происходит даже при комнатной температуре и интенсифицируется с ростом температуры [158,159].

В итоге, перед процедурой обработки в потоке NO на поверхности фольги в результате прогрева в вакууме образуется первичная пленка оксида алюминия, которая к этому моменту не является сплошной и не полностью покрывает поверхность фольги сплава FeCrAl. С началом обработки в NO происходит быстрый рост концентрации азота на поверхности, объясняющийся активацией/диссоциацией молекул оксида азота на металлических компонентах сплава, однако, в результате процессов окисления, а также продолжающейся диффузии кислорода, содержащегося в фольге, и соответственно, продолжающегося формирования пленки оксида алюминия на поверхности начинает происходить экранирование активных центров разложения NO. Такой механизм объясняет тот факт, что атомные отношения N/O и N/Al_{окс} уменьшаются при увеличении угла сбора фотоэлектронов, иными словами увеличении чувствительности к поверхности. После конца быстрой стадии (приблизительно через ~ 500 с после начала обработки в NO) происходит гораздо более медленное увеличение количества азота в составе поверхности слоя, так как, по-видимому, это рост уже происходит за счет взаимодействия оксида азота со структурными дефектами самой оксидной пленки.

5.3. Морфология N-AlOx/FeCrAl и термическая стабильность нанесенных золотых катализаторов

Ранее было показано, что введение азота в состав пленки AlOx/FeCrAl приводит к увеличению диапазона термической стабильности нанесенных частиц золота размером порядка 3 нанометров, полученных термическим напылением в вакууме, на 100 градусов [80] (Рисунок 41). Можно было бы ожидать, что такой эффект мог бы быть вызван значительными различиями в морфологии между системами N-AlOx/FeCrAl и AlOx/FeCrAl, обусловленными особенностями формирования систем.

С целью изучения влияния условий приготовления, а именно, добавления стадии обработки в потоке NO, на морфологию образцов применялся метод CTM. В ходе анализа систем N-AlOx/FeCrAl и AlOx/FeCrAl был получен и проанализирован массив, состоящий из нескольких десятков СТМ-изображений для каждого из образцов. Как и в случае системы AlOx/FeCrAl, для N-AlOx/FeCrAl морфология поверхности образом системы главным определяется шероховатостью стальной фольги, используемой в качестве подложки [120]. При достигнутом в эксперименте предельном разрешении СТМ не было обнаружено каких-либо текстурных особенностей, которые бы отличали модифицированную систему от немодифицированной. В качестве примера ниже представлены СТМ - изображения для каждой из систем (Рисунок 42). Анализ изображений туннельного тока также не выявил какой-либо специфической неоднородности электронной плотности на поверхности модифицированных образцов. В то же время такая подложка, за счет использования фольги поликристаллического сплава, обеспечивает шероховатую поверхность, моделирующую морфологию «реального» пористого оксида алюминия, что благоприятно сказывается на стабилизации частиц нанесенного металла.



Рисунок 41 – Зависимость атомного соотношения Au/Al от температуры прогрева в вакууме (1-Au/AlOx/FeCrAl, 2,3- Au/N-AlOx/FeCrAl) [80].



Рисунок 42 – СТМ - изображение (30нм×30нм) для AlOx/FeCrAl (a) и N-AlOx/FeCrAl (б).

Методом СТМ были исследованы золотые катализаторы Au/AlOx/FeCrAl и Au/N-AlOx/FeCrAl, приготовленные методом термического напыления Au в вакууме, аналогичные исследованным в статье [80]. В ходе данных исследований было показано, что плотность частиц

на единицу площади достаточно близка для двух образцов 0.007 частиц/нм² и 0.006 частиц/нм², соответственно, что говорит о статистическом характере закрепления частиц на поверхности. Таким образом, основываясь на данных о морфологии и статистическом распределении частиц, можно заключить, что, во-первых, введение азота не создает новых специфических участков для закрепления частиц, наносимых методом термического напыления в вакууме, во-вторых, стабилизация нанесенных частиц происходит именно из-за изменения природы уже существующих участков на поверхности, что и обеспечивает стабилизацию наночастиц на поверхности модельного носителя в условиях спекания в вакууме.

Выводы

В рамках работы получены следующие результаты:

- 1. По данным *in situ* РФЭС в присутствии газовой среды NO+H₂+O₂, моделирующей селективное каталитическое восстановление оксида азота водородом в избытке кислорода, платина в катализаторах 2% вес. Pt/11% вес. WO₃/AlSi-20 (20% SiO₂/Al₂O₃) и 2% вес. Pt/AlSi-20 (20% SiO₂/Al₂O₃) остается в металлическом состоянии в диапазоне температур от комнатной до 180°С, при этом между катализаторами наблюдаются различия в положении линии Pt4f, объясняемые тонкими электронными эффектами, связанными с различиями в аккумулировании кислорода частицами платины, что объясняет различия в каталитическом поведении систем.
- 2. В ходе *in situ* РФЭС экспериментов и сопоставления Pt катализаторов и чистых оксидных носителей показано, что в присутствии NO в газовой фазе на всех изученных оксидных носителях (γ-Al₂O₃, WO₃/ZrO₂ и ZrO₂) обнаружен широкий пик N1s с энергией связи ~400 эВ, соответствующий набору близких состояний азота, формирующихся именно на поверхности носителя. С привлечением DFT расчетов данные состояния описываются как оксинитриды соответствующих металлов с общей формулой Me_xO_yN_z.
- 3. Принципиальной особенностью оксида алюминия и носителей, на его основе является наличие дополнительного состояния азота с энергией связи N1s в районе 404 эВ, существующее только в присутствии NO в газовой фазе над образцом, и не обнаруженное на других оксидах. Данное состояние может быть описано как адсорбционный комплекс состава Al–N_xO_y, стабилизируемый, по результатам DFT расчетов, в присутствии восстановителей в газовой фазе (CO и H₂). Предполагается, что стабильность данной формы азота является причиной различий в селективность в отношении N₂O в реакции восстановления оксида азота водородом на катализаторах на разных оксидных носителях, обнаруженных в ходе каталитических тестов.
- 4. Предложено использовать обработку в потоке NO при 550°C для модификации γ-Al₂O₃. Показано, что введения азота в состав поверхности происходит в виде нитратных групп (состояние азота с энергией связи 406.6 эВ), при этом количество вводимого азота ограничено доступными для такого взаимодействия местами на поверхности Al₂O₃. Анализ данных РФА и БЭТ указывает на то, что введение азота происходит только в поверхностный слой без изменение структуры самого пористого оксида.
- 5. В ходе сравнительного исследования катализаторов Pt/N-γ-Al₂O₃ и Pt/γ-Al₂O₃ показано, что модификация носителя приводит к более равномерному распределении активного

компонента и увеличению доли малых частиц размером ~1 нм: Показано, что катализатор $Pt/N-\gamma-Al_2O_3$ обладает более широким диапазоном термической стабильности частиц платины, по сравнению с $Pt/\gamma-Al_2O_3$. При прогреве в вакууме диапазон термической стабильности расширяется на 150 градусов. Улучшение термической стабильности модифицированных катализаторов также показано в условиях реакции окисления CO в реакторе при 380°C 4 часа.

6. Приготовлена и охарактеризована серия модельных носителей N-AlOx/FeCrAl. Исследован механизм модификации пленки оксида алюминия, показано, что введение азота происходит за счет диссоциации NO на металлических компонентах подложки, при этом азот вводится в форме оксинитрида. Показано, что количество вводимого азота контролируется экспозицией NO.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Квон Р.И. за всестороннюю поддержку и ценные советы в ходе выполнения диссертационной работы и формирования диссертанта как специалиста.

Автор выражает благодарность к.х.н. Ковтуновой Л. М. за синтез платиновых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, в том числе на модифицированном носителе, к.х.н. Чолачу А.Р. за проведение расчётов с применением теории функционала плотности (DFT), к.х.н. Гладкому А. Ю. за проведение экспериментов по старению катализаторов в условиях реакции окисления СО.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам НТК "Поверхность" ИК СО РАН за создание атмосферы для благоприятной и продуктивной научной работы.

Список сокращений и условных обозначений

- TWC three-way catalyst, трухмаршрутный катализатор
- SCR selective catalytic reduction, селективное каталитическое восстановление
- СТМ сканирующая туннельная микроскопия
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- РФЭ спектры рентгеновские фотоэлектронные спектры

FeCrAl (FCA) – фольга алюминийсодержащего жаропрочного стального сплава марки Fecralloy

ТПД – термопрограммируемая десорбция

ДМЭ – дифракция медленных электронов

NEXAFS (XANES) – X-ray absorption near edge structure (околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения)

Есв – энергия связи

AlSi-20- – композитный материал на основе оксида алюминия и оксида кремния с массовой долей последнего 20%

DFT (ТФП) – density functional theory, расчеты с применением теории функционала плотности

БЭТ – метод Брунауэра, Эммета и Теллера

ОКР – область когерентного рассеяния

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

Список опубликованных по теме диссертации работ

 Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A. V. N–doping of alumina thin film support to improve the thermal stability of Catalysts: Preparation and investigation // Appl Surf Sci. – 2021. – V. 566. – P. 150631.

2. Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A. V. Dataset N-doping of alumina thin film support of catalysts // Data Brief. – 2021. – V. 38. – P. 107383.

3. Eßer E., Schröder D., Nartova A. V., Dmitrachkov A.M., Kureti S. Reduction of NO_x by H₂ on WO_x-Promoted Pt/Al₂O₃/SiO₂ Catalysts Under O₂-Rich Conditions // Catal Letters. – 2022. – V. 152. – Nº 6. – P. 1598–1610.

4. Dmitrachkov A.M., Nartova A. V., Kvon R.I., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov V.I. Nitrogen-doped porous alumina for supported metal catalysts: Sintering resistance effect // Mendeleev Communications. -2023. - V. 33. - N 5. - P. 671-672.

Список литературы

- Raza H., Woo S., Kim H. A review of solid SCR systems as an alternative for NO_x reduction from diesel engines // International Journal of Engine Research. – 2023. – V. 24. – № 9. – P. 3817– 3829.
- Jabłońska M., Potter M.E., Beale A.M. Recent Progress in the Application of Transition-Metal Containing MFI topologies for NH₃ -SCR-DeNO_x and NH₃ oxidation // ChemCatChem. – 2024.
 V. 16. – № 5.
- Mohan S., Dinesha P., Kumar S. NOx reduction behaviour in copper zeolite catalysts for ammonia SCR systems: A review // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 384. – P. 123253.
- Chen J., Guan B., Liu Z., Wu X., Guo J., Zheng C., Zhou J., Su T., Han P., Yang C., Zhang Y., Qin B., Gao J., Yuan Y., Xie W., Zhou N., Huang Z. Review on advances in structure–activity relationship, reaction & amp; deactivation mechanism and rational improving design of selective catalytic reduction deNO catalysts: Challenges and opportunities // Fuel. – 2023. – V. 343. – P. 127924.
- Zyrkowski M., Motak M., Samojeden B., Szczepanek K. Deactivation of V₂O₅-WO₃/TiO₂ DeNOx Catalyst under Commercial Conditions in Power Production Plant // Energies (Basel). – 2020. – V. 13. – № 23. – P. 6200.
- Kang L., Liu X.Y., Wang A., Li L., Ren Y., Li X., Pan X., Li Y., Zong X., Liu H., Frenkel A.I., Zhang T. Photo–thermo Catalytic Oxidation over a TiO 2 -WO3 -Supported Platinum Catalyst // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – V. 59. – № 31. – P. 12909–12916.
- Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muravev V. V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M. CO oxidation activity of Pt/CeO₂ catalysts below 0 °C: platinum loading effects // Appl Catal B. – 2021. – V. 286. – P. 119931.
- Baraj E., Ciahotný K., Hlinčík T. The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism // Fuel. – 2021. – V. 288. – P. 119817.
- Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа; пер. с англ. Клячко А. Л., Швеца В. А. - Москва: Мир, 1984. - 520 с.

- Maizak D., Wilberforce T., Olabi A.G. DeNOx removal techniques for automotive applications

 A review // Environmental Advances. 2020. V. 2. P. 100021.
- Selleri T., Melas A.D., Joshi A., Manara D., Perujo A., Suarez-Bertoa R. An Overview of Lean Exhaust deNOx Aftertreatment Technologies and NOx Emission Regulations in the European Union // Catalysts. – 2021. – V. 11. – № 3. – P. 404.
- 12. Energy Institute. 72nd Statistical Review of World Energy. [Электронный ресурс]. 2023. –
 Режим доступа: https://www.emccement.com/pdf/Statistical_Review_of_World_Energy_2023.pdf
- Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Sendilvelan S., Tashmukhambetova Zh.Kh., Faizullaeva M.F., Bhaskar K., Batyrbayeva A.A., Ryskaliyeva R.G., Tyussyupova B.B., Zhakupova A.A., Sarybayev M.A. The Main Components of Vehicle Exhaust Gases and Their Effective Catalytic Neutralization // Oriental Journal of Chemistry. – 2019. – V. 35. – № 1. – P. 110–127.
- Sheng L., Ma Z., Chen S., Lou J., Li C., Li S., Zhang Z., Wang Y., Yang H. Mechanistic insight into N₂O formation during NO reduction by NH3 over Pd/CeO₂ catalyst in the absence of O₂ // Chinese Journal of Catalysis. – 2019. – V. 40. – № 7. – P. 1070–1077.
- Lawrence M.G., Crutzen P.J. Influence of NO_x emissions from ships on tropospheric photochemistry and climate // Nature. 1999. V. 402. № 6758. P. 167–170.
- Zhang R., Liu N., Lei Z., Chen B. Selective Transformation of Various Nitrogen-Containing Exhaust Gases toward N₂ over Zeolite Catalysts // Chem Rev. – 2016. – V. 116. – № 6. – P. 3658– 3721.
- Liu Z., Hao J., Fu L., Zhu T. Study of Ag/La_{0.6}Ce_{0.4}CoO₃ catalysts for direct decomposition and reduction of nitrogen oxides with propene in the presence of oxygen // Appl Catal B. 2003. V. 44. № 4. P. 355–370.
- Kim C.H., Qi G., Dahlberg K., Li W. Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO_x in Simulated Diesel Exhaust // Science (1979). – 2010. – V. 327. – № 5973. – P. 1624–1627.
- Paolucci C., Khurana I., Parekh A.A., Li S., Shih A.J., Li H., Di Iorio J.R., Albarracin-Caballero J.D., Yezerets A., Miller J.T., Delgass W.N., Ribeiro F.H., Schneider W.F., Gounder R. Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO_x selective catalytic reduction // Science (1979). 2017. V. 357. № 6354. P. 898–903.

- Ito M., Tozaki M. SNCR deNOx process by urea decomposition system and evaluation of CO₂ reduction // J Mater Cycles Waste Manag. – 2024. – V. 26. – № 1. – P. 435–443.
- Guan Y., Liu Y., Lv Q., Wang B., Che D. Review on the selective catalytic reduction of NO with H₂ by using novel catalysts // J Environ Chem Eng. 2021. V. 9. № 6. P. 106770.
- Liu G., Gao P.-X. A review of NO_x storage/reduction catalysts: mechanism, materials and degradation studies // Catal Sci Technol. 2011. V. 1. № 4. P. 552.
- 23. Dwyer F.G. Catalysis for control of automotive emissions // Catalysis Reviews. 1972. V. 6. № 1. P. 261–291.
- 24. Shelef M. The oxidation of CO by O₂ and by NO on supported chromium oxide and other metal oxide catalysts // J Catal. 1968. V. 12. № 4. P. 361–375.
- Twigg M. V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions //
 Appl Catal B. 2007. V. 70. № 1-4. P. 2-15.
- Burch R., Millington P.J., Walker A.P. Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen // Appl Catal B. 1994.
 V. 4. № 1. P. 65–94.
- Shibata J., Takada Y., Shichi A., Satokawa S., Satsuma A., Hattori T. Influence of zeolite support on activity enhancement by addition of hydrogen for SCR of NO by propane over Ag-zeolites // Appl Catal B. 2004. V. 54. № 3. P. 137–144.
- 28. Komvokis V.G., Iliopoulou E.F., Vasalos I.A., Triantafyllidis K.S., Marshall C.L. Development of optimized Cu–ZSM-5 deNOx catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives // Appl Catal A Gen. – 2007. – V. 325. – № 2. – P. 345–352.
- Olabi A.G., Maizak D., Wilberforce T. Review of the regulations and techniques to eliminate toxic emissions from diesel engine cars // Science of The Total Environment. 2020. V. 748. P. 141249.
- 30. Halonen S., Kangas T., Haataja M., Lassi U. Urea-Water-Solution Properties: Density, Viscosity, and Surface Tension in an Under-Saturated Solution // Emission Control Science and Technology.
 2017. V. 3. № 2. P. 161–170.

- 31. Yim S.D., Kim S.J., Baik J.H., Nam I., Mok Y.S., Lee J.-H., Cho B.K., Oh S.H. Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process // Ind Eng Chem Res. 2004. V. 43. № 16. P. 4856–4863.
- Cheng Q., Xu M., Zhang Z., Xie N. FEM simulation and performance analysis of a novel heated tip SIDI injector // Int J Heat Fluid Flow. – 2016. – V. 59. – P. 87–99.
- 33. Cheng X., Su D., Wang Z., Ma C., Wang M. Catalytic reduction of nitrogen oxide by carbon monoxide, methane and hydrogen over transition metals supported on BEA zeolites // Int J Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – № 48. – P. 21969–21981.
- 34. Du Q., Cheng X., Tahir M.H., Su D., Wang Z., Chen S. Investigation on NO reduction by CO and H₂ over metal oxide catalysts Cu₂M₉CeOx // Int J Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 33. P. 16469–16481.
- Schott F.J.P., Balle P., Adler J., Kureti S. Reduction of NO_x by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts in oxygen-rich exhaust // Appl Catal B. 2009. V. 87. № 1–2. P. 18–29.
- 36. Yu Q., Richter M., Kong F., Li L., Wu G., Guan N. Selective catalytic reduction of NO by hydrogen over Pt/ZSM-35 // Catal Today. 2010. V. 158. № 3–4. P. 452–458.
- 37. Olympiou G.G., Efstathiou A.M. Industrial NOx control via H₂-SCR on a novel supported-Pt nanocatalyst // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 170. № 2–3. P. 424–432.
- Shelef M., Jones J.H., Kummer J.T., Otto K., Weaver E.E. Selective catalytic reaction of hydrogen with nitric oxide in the presence of oxygen // Environ Sci Technol. 1971. V. 5. № 9. P. 790–798.
- Hahn C., Endisch M., Schott F.J.P., Kureti S. Kinetic modelling of the NO x reduction by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst in excess of O₂ // Appl Catal B. – 2015. – V. 168–169. – P. 429–440.
- Hong Z., Wang Z., Chen D., Sun Q., Li X. Hollow ZSM-5 encapsulated Pt nanoparticles for selective catalytic reduction of NO by hydrogen // Appl Surf Sci. 2018. V. 440. P. 1037–1046.
- Yu Q., Kong F., Li L., Wu G., Guan N. Fast Catalytic Reduction of NO_x by H₂ over Pd-Based Catalysts // Chinese Journal of Catalysis. – 2010. – V. 31. – № 3. – P. 261–263.
- 42. Leicht M., Schott F.J.P., Bruns M., Kureti S. NOx reduction by H₂ on WO_x/ZrO₂-supported Pd catalysts under lean conditions // Appl Catal B. 2012. V. 117–118. P. 275–282.

- 43. Lambert R.M., Comrie C.M. The oxidation of CO by no on Pt (111) and Pt (110) // Surf Sci. 1974. V. 46. № 1. P. 61–80.
- 44. Morgan A.E., Somorjai G.A. Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (100) single crystal surface // Surf Sci. 1968. V. 12. № 3. P. 405–425.
- 45. Gland J.L., Sexton B.A. Nitric oxide adsorption on the Pt (111) surface // Surf Sci. 1980. V.
 94. № 2–3. P. 355–368.
- 46. Ibach H., Lehwald S. Analysis of adsorption processes and surface reactions by vibration spectroscopy: adsorption of no on Pt (111) // Surf Sci. 1978. V. 76. № 1. P. 1–12.
- 47. Pirug G., Bonzel H.P., Hopster H., Ibach H. Vibrational spectra of nitric oxide chemisorbed on Pt (100) // J Chem Phys. 1979. V. 71. № 2. P. 593–598.
- 48. Gorte R.J., Schmidt L.D., Gland J.L. Binding states and decomposition of NO on single crystal planes of Pt // Surf Sci. 1981. V. 109. № 2. P. 367–380.
- 49. BONZEL H. Structure sensitivity of NO adsorption on a smooth and stepped Pt (100) surface // J Catal. 1978. V. 53. № 1. P. 96–105.
- Sugai S., Takeuchi K., Ban T., Miki H., Kawasaki K., Kioka T. Adsorption and dissociation of NO on Pt (100) and (310) studied by AES, UPS and XPS // Surf Sci. 1993. V. 282. № 1–2. P. 67–75.
- 51. Matsumoto M., Tatsumi N., Fukutani K., Okano T., Yamada T., Miyake K., Hate K., Shigekawa H. Adsorption structures of NO/Pt (111) investigated by scanning tunneling microscopy // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1999. V. 17. № 4. P. 1577–1580.
- Matsumoto M., Fukutani K., Okano T., Miyake K., Shigekawa H., Kato H., Okuyama H., Kawai M. Study of the adsorption structure of NO on Pt (111) by scanning tunneling microscopy and high-resolution electron energy-loss spectroscopy // Surf Sci. 2000. V. 454–456. P. 101–105.
- 53. Matsumoto M., Tatsumi N., Fukutani K., Okano T. Dynamical low-energy electron diffraction analysis of the structure of nitric oxide on Pt (111) // Surf Sci. 2002. V. 513. № 3. P. 485–500.

- 54. Esch F., Greber Th., Kennou S., Siokou A., Ladas S., Imbihl R. The formation of a NO-NH₃ coadsorption complex on a Pt(111) surface: a NEXAFS study // Catal Letters. 1996. V. 38. № 3–4. P. 165–170.
- 55. Zhu P., Shimada T., Kondoh H., Nakai I., Nagasaka M., Ohta T. Adsorption structures of NO on Pt (1 1 1) studied by the near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy // Surf Sci. 2004. V. 565. № 2–3. P. 232–242.
- 56. Zhu J.F., Kinne M., Fuhrmann T., Tränkenschuh B., Denecke R., Steinrück H.-P. The adsorption of NO on an oxygen pre-covered Pt (111) surface: in situ high-resolution XPS combined with molecular beam studies // Surf Sci. – 2003. – V. 547. – № 3. – P. 410–420.
- 57. Bartram M.E., Koel B.E., Carter E.A. Electronic effects of surface oxygen on the bonding of NO to Pt (111) // Surf Sci. 1989. V. 219. № 3. P. 467–489.
- 58. Sawabe K., Matsumoto Y. Oxygen-exchange reaction between O₂ and NO coadsorbed on a Pt (111) surface: reactivity of molecularly adsorbed oxygen // Surf Sci. 1994. V. 303. № 3. P. L385–L391.
- 59. Sawabe K., Matsumoto Y., Yoshinobu J., Kawai M. The reactivity of molecular and atomic oxygen in oxygen-exchange reaction between NO and O₂ coadsorbed on a Pt (111) surface // J Chem Phys. 1995. V. 103. № 11. P. 4757–4764.
- 60. Ravishankara A.R., Daniel J.S., Portmann R.W. Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century // Science (1979). 2009. V. 326. № 5949. P. 123–125.
- 61. Papp H., Sabde D.P. An investigation on the mechanism of NO decomposition over Rh/SiO₂ catalysts in presence of pulse injected H₂ // Appl Catal B. 2005. V. 60. № 1–2. P. 65–71.
- Hahn C., Endisch M., Kureti S. Elementary Kinetic Mean Field Modelling of the Lean NO_x Reduction by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst // Top Catal. – 2017. – V. 60. – № 3–5. – P. 238–242.
- Captain D.K., Amiridis M.D. In Situ FTIR Studies of the Selective Catalytic Reduction of NO by C₃H₆ over Pt/Al₂O₃ // J Catal. – 1999. – V. 184. – № 2. – P. 377–389.
- 64. Sato T. Thermal decomposition of aluminium hydroxides // Journal of Thermal Analysis. 1987.
 V. 32. № 1. P. 61–70.

- 65. Ingram-Jones V.J., Slade R.C.T., Davies T.W., Southern J.C., Salvador S. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects // J Mater Chem. 1996. V. 6. № 1. P. 73.
- 66. Prins R. On the structure of γ -Al₂O₃ // J Catal. 2020. V. 392. P. 336–346.
- 67. Tsybulya S. V., Kryukova G.N. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs // Phys Rev B. 2008.
 V. 77. № 2. P. 024112.
- Paglia G., Buckley C.E., Rohl A.L., Hunter B.A., Hart R.D., Hanna J. V., Byrne L.T. Tetragonal structure model for boehmite-derived γ-alumina // Phys Rev B. 2003. V. 68. № 14. P. 144110.
- 69. Pakharukova V.P., Yatsenko D.A., Gerasimov E.Yu., Shalygin A.S., Martyanov O.N., Tsybulya S.V. Coherent 3D nanostructure of γ-Al₂O₃: Simulation of whole X-ray powder diffraction pattern // J Solid State Chem. 2017. V. 246. P. 284–292.
- Lee S.K., Ryu S. Probing of Triply Coordinated Oxygen in Amorphous Al₂O₃ // J Phys Chem Lett. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 150–156.
- 71. Digne M. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of alumina surfaces // J Catal. - 2004. - V. 226. - № 1. - P. 54-68.
- Tsyganenko A.A., Mardilovich P.P. Structure of alumina surfaces // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1996. V. 92. № 23. P. 4843.
- 73. Ionescu A., Allouche A., Aycard J.-P., Rajzmann M., Hutschka F. Study of γ-Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites // J Phys Chem B. – 2002. – V. 106. – № 36. – P. 9359–9366.
- 74. Morterra C., Magnacca G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species // Catal Today. 1996. V. 27. № 3–4. P. 497–532.
- 75. Coster D.J., Fripiat J.J., Muscas M., Auroux A. Effect of Bulk Properties on the Rehydration Behavior of Aluminas // Langmuir. – 1995. – V. 11. – № 7. – P. 2615–2620.

- 76. Kwak J.H., Hu J., Mei D., Yi C.-W., Kim D.H., Peden C.H.F., Allard L.F., Szanyi J. Coordinatively Unsaturated Al³⁺ Centers as Binding Sites for Active Catalyst Phases of Platinum on γ-Al₂O₃ // Science (1979). 2009. V. 325. № 5948. P. 1670–1673.
- Wang F., Ma J., Xin S., Wang Q., Xu J., Zhang C., He H., Cheng Zeng X. Resolving the puzzle of single-atom silver dispersion on nanosized γ-Al₂O₃ surface for high catalytic performance // Nat Commun. 2020. V. 11. № 1. P. 529.
- 1997. V. 384. № 1–3. P. 106–119.
 Kandersson S., Brühwiler P.A., Bäumer M., Mårtensson N., Freund H.-J. Interaction of rhodium with hydroxylated alumina model substrates // Surf Sci. 1997. V. 384. № 1–3. P. 106–119.
- 79. Heemeier M., Frank M., Libuda J., Wolter K., Kuhlenbeck H., Bäumer M., Freund H. -J. The influence of OH groups on the growth of rhodium on alumina: a model study // Catal Letters. 2000. V. 68. № 1/2. P. 19–24.
- 80. Nartova A. V., Kvon R.I., Makarov E.M., Bukhtiyarov V.I. Nitrogen-doped alumina carrier for sintering resistant gold supported catalysts // Mendeleev Communications. Elsevier Ltd, 2018.
 V. 28. № 6. P. 601–602.
- Nartova A. V., Bukhtiyarov A. V., Kvon R.I., Makarov E.M., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Atomic scale structural defects in the graphite layer for model catalysis // Surf Sci. Elsevier B.V., - 2018. – V. 677. – P. 90–92.
- Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granozzi G. Palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped HOPG: A surface science and electrochemical study // Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry, 2013. V. 15. № 8. P. 2923–2931.
- 83. Shi W., Wu K.H., Xu J., Zhang Q., Zhang B., Su D.S. Enhanced Stability of Immobilized Platinum Nanoparticles through Nitrogen Heteroatoms on Doped Carbon Supports // Chemistry of Materials. American Chemical Society, – 2017. – V. 29. – № 20. – P. 8670–8678.
- Tuaev X., Paraknowitsch J.P., Illgen R., Thomas A., Strasser P. Nitrogen-doped coatings on carbon nanotubes and their stabilizing effect on Pt nanoparticles // Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry, 2012. V. 14. № 18. P. 6444–6447.
- Zhou Y., Neyerlin K., Olson T.S., Pylypenko S., Bult J., Dinh H.N., Gennett T., Shao Z., O'Hayre
 R. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified

carbon supports // Energy and Environmental Science. Royal Society of Chemistry, – 2010. – V. 3. – № 10. – P. 1437–1446.

- Bi W., Hu Y., Jiang H., Yu H., Li W., Li C. In-situ synthesized surface N-doped Pt/TiO₂ via flame spray pyrolysis with enhanced thermal stability for CO catalytic oxidation // Appl Surf Sci. Elsevier B.V., - 2019. - V. 481. - P. 360–368.
- 87. Yang X.-F., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis // Acc Chem Res. 2013. V. 46. № 8. P. 1740–1748.
- 88. Li W.-Z., Kovarik L., Mei D., Engelhard M.H., Gao F., Liu J., Wang Y., Peden C.H.F. A General Mechanism for Stabilizing the Small Sizes of Precious Metal Nanoparticles on Oxide Supports // Chemistry of Materials. – 2014. – V. 26. – № 19. – P. 5475–5481.
- Xiong H., Peterson E., Qi G., Datye A.K. Trapping mobile Pt species by PdO in diesel oxidation catalysts: Smaller is better // Catal Today. – 2016. – V. 272. – P. 80–86.
- 90. Hansen T.W., DeLaRiva A.T., Challa S.R., Datye A.K. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? // Acc Chem Res. – 2013. – V. 46. – № 8. – P. 1720– 1730.
- 91. Simonsen S.B., Chorkendorff I., Dahl S., Skoglundh M., Sehested J., Helveg S. Ostwald ripening in a Pt/SiO₂ model catalyst studied by in situ TEM // J Catal. – 2011. – V. 281. – № 1. – P. 147– 155.
- 92. Simonsen S.B., Chorkendorff I., Dahl S., Skoglundh M., Sehested J., Helveg S. Direct Observations of Oxygen-induced Platinum Nanoparticle Ripening Studied by In Situ TEM // J Am Chem Soc. – 2010. – V. 132. – № 23. – P. 7968–7975.
- 93. Joo S.H., Park J.Y., Tsung C.-K., Yamada Y., Yang P., Somorjai G.A. Thermally stable Pt/mesoporous silica core–shell nanocatalysts for high-temperature reactions // Nat Mater. 2009.
 V. 8. № 2. P. 126–131.
- 94. Moon S.Y., Naik B., Jung C.-H., Qadir K., Park J.Y. Tailoring metal–oxide interfaces of oxideencapsulated Pt/silica hybrid nanocatalysts with enhanced thermal stability // Catal Today. – 2016. – V. 265. – P. 245–253.
- 95. Contreras J.L., Fuentes G.A., Zeifert B., Salmones J. Stabilization of supported platinum nanoparticles on γ-alumina catalysts by addition of tungsten // J Alloys Compd. 2009. V. 483.
 № 1–2. P. 371–373.

- 96. Lee K., Kim D.H., Parsons G.N. Free-Floating Synthetic Nanosheets by Atomic Layer Deposition
 // ACS Appl Mater Interfaces. 2014. V. 6. № 14. P. 10981–10985.
- 97. O'Neill B.J., Jackson D.H.K., Lee J., Canlas C., Stair P.C., Marshall C.L., Elam J.W., Kuech T.F., Dumesic J.A., Huber G.W. Catalyst Design with Atomic Layer Deposition // ACS Catal. 2015.
 V. 5. № 3. P. 1804–1825.
- 98. Lu J., Elam J.W., Stair P.C. Synthesis and Stabilization of Supported Metal Catalysts by Atomic Layer Deposition // Acc Chem Res. – 2013. – V. 46. – № 8. – P. 1806–1815.
- 99. Liu X., Zhu Q., Lang Y., Cao K., Chu S., Shan B., Chen R. Oxide-Nanotrap-Anchored Platinum Nanoparticles with High Activity and Sintering Resistance by Area-Selective Atomic Layer Deposition // Angewandte Chemie. – 2017. – V. 129. – № 6. – P. 1670–1674.
- 100. Cao K., Shi L., Gong M., Cai J., Liu X., Chu S., Lang Y., Shan B., Chen R. Nanofence Stabilized Platinum Nanoparticles Catalyst via Facet-Selective Atomic Layer Deposition // Small. – 2017.
 - V. 13. - № 32.
- 101. Cai J., Zhang J., Cao K., Gong M., Lang Y., Liu X., Chu S., Shan B., Chen R. Selective Passivation of Pt Nanoparticles with Enhanced Sintering Resistance and Activity toward CO Oxidation via Atomic Layer Deposition // ACS Appl Nano Mater. – 2018. – V. 1. – № 2. – P. 522–530.
- 102. Yati I., Ridwan M., Jeong G.E., Lee Y., Choi J.-W., Yoon C.W., Suh D.J., Ha J.-M. Effects of sintering-resistance and large metal-support interface of alumina nanorod-stabilized Pt nanoparticle catalysts on the improved high temperature water gas shift reaction activity // Catal Commun. – 2014. – V. 56. – P. 11–16.
- 103. Prieto G., Zečević J., Friedrich H., de Jong K.P., de Jongh P.E. Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles // Nat Mater. 2013. V. 12. № 1. P. 34–39.
- 104. Liu J., Ji Q., Imai T., Ariga K., Abe H. Sintering-Resistant Nanoparticles in Wide-Mouthed Compartments for Sustained Catalytic Performance // Sci Rep. – 2017. – V. 7. – № 1. – P. 41773.
- 105. Dou D., Liu D.-J., Williamson W.B., Kharas K.C., Robota H.J. Structure and chemical properties of Pt nitrate and application in three-way automotive emission catalysts // Appl Catal B. 2001.
 V. 30. № 1–2. P. 11–24.

- 106. Zhang Q., Qin X.-X., Duan-Mu F.-P., Ji H.-M., Shen Z.-R., Han X.-P., Hu W.-B. Isolated Platinum Atoms Stabilized by Amorphous Tungstenic Acid: Metal-Support Interaction for Synergistic Oxygen Activation // Angewandte Chemie International Edition. Wiley-VCH Verlag, - 2018. – V. 57. – № 30. – P. 9351–9356.
- 107. Heemeier M., Stempel S., Shaikhutdinov S.K., Libuda J., Bäumer M., Oldman R.J., Jackson S.D., Freund H.J. On the thermal stability of metal particles supported on a thin alumina film // Surf Sci. North-Holland, – 2003. – V. 523. – № 1–2. – P. 103–110.
- 108. Qiu X., Burda C. Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles // Chem Phys.
 North-Holland, 2007. V. 339. № 1-3. P. 1-10.
- 109. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogendoped titanium oxides // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, - 2001. – V. 293. – № 5528. – P. 269–271.
- 110. Nartova A. V., Kovtunova L.M., Khudorozhkov A.K., Shefer K.I., Shterk G. V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I. Influence of preparation conditions on catalytic activity and stability of platinum on alumina catalysts in methane oxidation // Appl Catal A Gen. – 2018. – V. 566. – P. 174–180.
- 111. Dehuang W., Liang G. An aluminum oxynitride film // Thin Solid Films. Elsevier, 1991. V.
 198. № 1-2. P. 207-210.
- Rose V., Podgursky V., Costina I., Franchy R. Growth of ultra-thin amorphous Al₂O₃ films on CoAl // Surf Sci. – 2003. – V. 541. – № 1–3. – P. 128–136.
- 113. Cocke D.L., Johnson E.D., Merrill R.P. Planar Models for Alumina-Based Catalysts // Catalysis
 Reviews. 1984. V. 26. № 2. P. 163–231.
- 114. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals // Reports on Progress in Physics. 1949.
 V. 12. № 1. P. 308.
- 115. Lide D.R. CRC Handbook of chemistry and physics. Boca Raton: CRC Press, 2004. 2712 p
- Bäumer M., Freund H.-J. Metal deposits on well-ordered oxide films // Prog Surf Sci. 1999. –
 V. 61. № 7–8. P. 127–198.
- 117. Franchy R. Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces // Surf Sci Rep. 2000. V. 38. № 6–8. P. 195–294.

- 118. Isern H., Castro G.R. The initial interaction of oxygen with a NiAl (110) single crystal: A LEED and AES study // Surf Sci. – 1989. – V. 211–212. – P. 865–871.
- 119. Gassmann P., Franchy R., Ibach H. Investigations on phase transitions within thin Al₂O₃ layers on NiAl (001) HREELS on aluminum oxide films // Surf Sci. 1994. V. 319. № 1–2. P. 95–109.
- 120. Nartova A. V., Bukhtiyarov A. V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I. The model thin film alumina catalyst support suitable for catalysis-oriented surface science studies // Appl Surf Sci. Elsevier B.V., 2015. V. 349. P. 310-318.
- Mennicke C., Schumann E., Al-Badairy H., Tatlock G.J., Göbel M., Borchardt G., Le Coze J. High Temperature Oxidation of UHP-Based Fe₂₀Cr₅Al Alloys // physica status solidi (a). 1998.
 V. 167. № 2. P. 419–426.
- 122. Nartova A. V., Gharachorlou A., Bukhtiyarov A. V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I. New Pt/Alumina model catalysts for STM and in situ XPS studies // Appl Surf Sci. Elsevier B.V., – 2017. – V. 401. – P. 341–347.
- 123. S. Hofmann. Springer Series in Surface Science. Heidelberg: Springer Verlag Berlin, 2013. –
 528 p.
- 124. D. Briggs, M.P. Seah. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester: John Wiley & Sons. Inc, – 1983.-598 p.
- 126. Kuk Y., Silverman P.J. Scanning tunneling microscope instrumentation // Review of Scientific Instruments. – 1989. – V. 60. – № 2. – P. 165–180.
- Guntherodt H.-J., Wiesendanger R. Scanning Tunneling Microscopy I. Heidelberg: Springer Series in Surface Sciences. Springer – Verlag, – 1992. - 143 p.
- 128. Нартова А.В. Химия поверхности твердых тел: учебное пособие / А. В. Нартова; Министерство образования и науки РФ, Новосибирский государственный университет. -Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. - 143 с.
- 129. Бурмасов В.С., Дубов Д.Ю., Иванцивский М.В., Климкин В.Ф., Мадирбаев В.Ж., Мешков О.И., Нартова А.В., Нестеренко А.Р., Нестеренко И.Н., Поступаев В.В., Старостина Е.В.,

Титов А.Т., Топорков Д.К., Фатеев Н.В. Атомная физика Учебное пособие. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, – 2013. – 440 с.

- Шайхутдинов Ш.К., Кочубей Д.И. Исследования гетерогенных каталитических систем и их моделей методом сканирующей туннельной микроскопии // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 443–453.
- 131. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: Учеб. пособие для студентов старших курсов вузов. Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2004. 114 с.
- 132. Paredes J.I., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous and mesoporous materials // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 65. № 2–3. P. 93–126.
- 133. Rainer D.R., Goodman D.W. Metal clusters on ultrathin oxide films: model catalysts for surface science studies // J Mol Catal A Chem. – 1998. – V. 131. – № 1–3. – P. 259–283.
- 134. Сканирующий мультимикроскоп СММ2000Т. Руководство пользователя. -М., 1997. -135 с.
- 135. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // Review of Scientific Instruments. American Institute of PhysicsAIP, 2007. V. 78. № 1. P. 013705.
- Bannon D., Moen E., Schwartz M., Borba E., Kudo T., Greenwald N., Vijayakumar V., Chang B., Pao E., Osterman E., Graf W., Van Valen D. DeepCell Kiosk: scaling deep learning–enabled cellular image analysis with Kubernetes // Nat Methods. 2021. V. 18. № 1. P. 43–45.
- 137. Stringer C., Wang T., Michaelos M., Pachitariu M. Cellpose: a generalist algorithm for cellular segmentation // Nat Methods. 2021. V. 18. № 1. P. 100–106.
- 138. Nartova A. V., Matveev A. V., Mashukov M.Y., Belotserkovskii V.A., Sankova N.N., Kudinov V.Y., Okunev A.G. iOk Platform for Automatic Search and Analysis of Objects on Images Using Artificial Intelligence in the Study of Supported Catalysts // Кинетика и катализ. 2023. V. 64. № 4. Р. 457–465.
- 139. Nartova A. V., Mashukov M.Yu., Astakhov R.R., Kudinov V.Yu., Matveev A. V., Okunev A.G. Particle Recognition on Transmission Electron Microscopy Images Using Computer Vision and Deep Learning for Catalytic Applications // Catalysts. – 2022. – V. 12. – № 2. – P. 135.

- 140. Using XPS Peak Version 4.1. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://sun.phy.cuhk.edu.hk/ ~surface/XPSPEAK/XPSPEAKusersguide.doc
- 141. Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A. V. N–doping of alumina thin film support to improve the thermal stability of Catalysts: Preparation and investigation // Appl Surf Sci. – 2021. – V. 566.
 – P. 150631.
- 142. Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A. V. Dataset N-doping of alumina thin film support of catalysts // Data Brief. – 2021. – V. 38. – P. 107383.
- 143. Нартова А.В., Квон Р.И., Вовк Е.И., Бухтияров В.И. Методические аспекты проведения СТМ-измерений образцов с неоднородной проводимостью поверхности - модельных нанесенных металлических катализаторов на оксидных носителях // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2005. – Т. 69. – № 4. – С. 524–528.
- 144. Нартова А. В., Квон Р. И. Применение методов СТМ и РФЭС для исследования процессов спекания модельных нанесенных катализаторов Ag/Al₂O₃ // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – № 5. – С. 771–775.
- 145. Nartova A.V., Kvon R.I. Model Ag/HOPG and Ag/Alumina Catalysts: STM and XPS Study // Chemistry for Sustainable Development. – 2003. – V. 11. – № 1. – P. 209–214.
- 146. NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. –
 Режим доступа: https://webbook.nist.gov/chemistry/
- 147. Schroeder A.B., Dobson E.T.A., Rueden C.T., Tomancak P., Jug F., Eliceiri K.W. The ImageJ ecosystem: Open-source software for image visualization, processing, and analysis // Protein Science. – 2021. – V. 30. – № 1. – P. 234–249.
- 148. Wada K. LabelMe K. Image polygonal annotation with Python [Электронный ресурс]. 2021.
 Режим доступа: https://pypi.org/project/labelme/.
- 149. Eßer E., Schröder D., Nartova A. V., Dmitrachkov A.M., Kureti S. Reduction of NO_x by H₂ on WO_x-Promoted Pt/Al₂O₃/SiO₂ Catalysts Under O₂-Rich Conditions // Catal Letters. 2022. V. 152. № 6. P. 1598–1610.
- 150. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Leonhardt G., Scheibe R. A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy // J Electron Spectros Relat Phenomena. – 1977. – V. 10. – № 2. – P. 121–124.

- 151. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Kenneth. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / ed. Chastain J., King R.C.Jr. Physical Electronics, Inc., 1995.
- 152. Knop-Gericke A., Kleimenov E., Hävecker M., Blume R., Teschner D., Zafeiratos S., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V. V., Prosvirin I.P., Nizovskii A.I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. Chapter 4 X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Investigation of Heterogeneous Catalytic Processes. – 2009. – P. 213–272.
- 153. Baltrusaitis J., Jayaweera P.M., Grassian V.H. XPS study of nitrogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces under different environmental conditions // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009. V. 11. № 37. P. 8295.
- 154. Dmitrachkov A.M., Nartova A. V., Kvon R.I., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov V.I. Nitrogen-doped porous alumina for supported metal catalysts: Sintering resistance effect // Mendeleev Communications. – 2023. – V. 33. – № 5. – P. 671–672.
- 155. Taylor J.A., Rabalais J.W. Reaction of N^{2+} beams with aluminum surfaces // J Chem Phys. 1981. – V. 75. – No 4. – P. 1735–1745.
- 156. Von Richthofen A., Domnick R. Metastable single-phase polycrystalline aluminium oxynitride films grown by MSIP: Constitution and structure // Thin Solid Films. Elsevier, 1996. V. 283.
 № 1–2. P. 37–44.
- 157. A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database http://srdata.nist.gov/xps/ [Electronic resource].
- 158. Carley A.F., Roberts M.W. X-Ray Photoelectron spectroscopic study of the interaction of oxygen and nitric oxide with aluminium. // Proc R Soc London Ser A. The Royal Society London, 1978.
 V. 363. № 1714. P. 403–424.
- 159. Kishi K., Roberts M.W. Adsorption of nitric oxide by iron surfaces studied by photoelectron spectroscopy. // Proc R Soc London Ser A. The Royal Society London, – 1976. – V. 352. – № 1669. – P. 289–302.