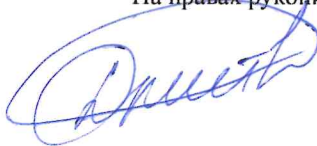


На правах рукописи



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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:

Нартова Анна Владимировна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Турищев Сергей Юрьевич
доктор физико-математических наук, доцент,
заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный университет»

Стахеев Александр Юрьевич
доктор химических наук, профессор, заведующий
лабораторией катализа нанесенными металлами и
оксидами (№35) Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии
наук, г. Екатеринбург

Защита состоится "8" октября 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного
совета 24.1.222.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"20" августа 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.



Казakov Максим Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проблема нейтрализации токсичных продуктов горения ископаемого топлива является актуальной задачей современной науки. На данный момент нейтрализация выбросов как для стационарных, так и для мобильных устройств главным образом осуществляется с применением катализаторов. 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, в реакциях окисления и паровой конверсии синтез газа, а также в процессе риформинга, и в том числе нейтрализации выхлопных газов. Несмотря на попытки заменить платину во многих типах процессов нейтрализации (TWC, $\text{NH}_3\text{-SCR}$), с развитием селективного каталитического восстановления водородом ($\text{H}_2\text{-SCR}$) в настоящее время возродился заметный интерес к платине с целью ее применения для нейтрализации оксида азота (II).

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 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 Н-Н связь, естественно, стала первым кандидатом для катализаторов $\text{H}_2\text{-DeNO}_x$. 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 ($\text{H}_2\text{-DeNO}_x$) показывают устойчивый рост в последнее десятилетие, что, обусловлено развитием технологий водородной энергетики и доступностью H_2 , поиском альтернатив $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 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 исследовательских работ, но в последнее 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:**

1. Изучение методом *in situ* РФЭС с использованием ячейки высокого давления взаимодействия реакционной среды $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ (и ее отдельных компонентов) с платиновыми катализаторами на оксидных носителях и с исходными носителями;

2. Изучение процесса модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ посредством обработки в потоке NO, изучение поверхностных групп азота и установление их природы;
3. Сравнительное исследование методами РФЭС и ПЭМ платиновых катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модифицированного азотом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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;
4. 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 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, WO_3/ZrO_2 и ZrO_2) наблюдается образование поверхностных форм азота, описываемых общей формулой $\text{Me}_x\text{O}_y\text{N}_z$. Показана принципиальная особенность оксида алюминия и носителей, на его основе заключающаяся в способности стабилизировать комплекс NO на поверхности в присутствии восстановителей.

Впервые разработаны процедура модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 влиянии 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 характеристики 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 H_2 – 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 (Москва 2021); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Новосибирск, 2021); Современная химическая физика : XXXIV симпозиум (Туапсе, 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования и сформулирована цель работы.

В Главе 1 (литературный обзор) приведен обзор исследований, посвященных технологиям нейтрализации оксидов азота (NO_x), включая селективное каталитическое восстановление (SCR) с использованием водорода, и проблемам их эффективности в условиях избытка кислорода. Рассмотрены работы, направленные на изучение механизмов адсорбции и диссоциации NO на модельных платиновых системах, а также влияние оксидных носителей ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) на стабильность и активность катализаторов, в том числе с применением физических методов исследования, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Обсуждаются методики приготовления оксидных носителей и модельных систем оксида алюминия, представляющих собой тонкую пленку на поверхности различных сплавов, а также их исследование, в том числе, в режиме *in situ*. На основании литературного обзора сформулированы задачи, включающие разработку катализаторов SCR на основе $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с повышенной термической стабильностью и изучение атомно-молекулярных механизмов в ходе реакции ($\text{H}_2\text{-SCR}$), а также процессов модификации.

В главе 2 (Экспериментальная и методическая часть) изложено описание физических методов, методологии применения искусственного интеллекта для обработки микроскопических изображений. Приведены

методики приготовления катализаторов на пористых носителях, а также модельных носителей и катализаторов на их основе. Изложено описание экспериментальных установок и методики проведения исследований методами РФЭС (в том числе в режиме *in situ*), СТМ, ПЭМ, РФА, использованными в работе.

Основная часть работы состоит из трех глав. Глава 3 посвящена исследованию нанесенных на оксидные носители платиновых катализаторов. Так, объектом исследований стали катализаторы Pt/Al₂O₃/SiO₂ и Pt/WO₃/Al₂O₃/SiO₂. Под Al₂O₃/SiO₂ подразумевается коммерческий носитель Siralox – композитный материал на основе оксида алюминия. Как показано на рисунке 1, 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 %).

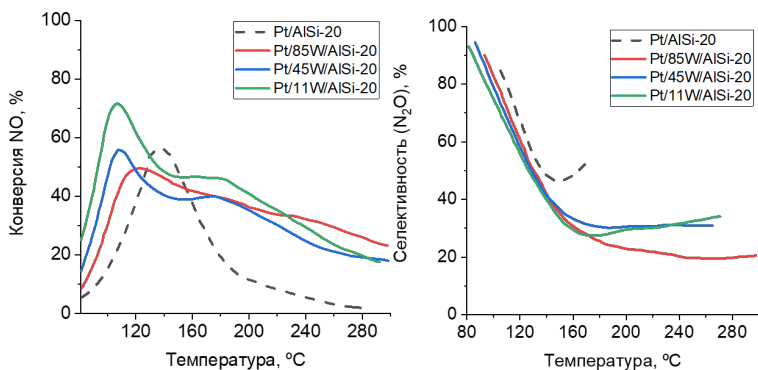


Рисунок 1 – Конверсия NO (слева) и селективность в отношении N₂O (справа) в реакции восстановления оксида азота водородом на катализаторах 0.25 %

Pt/AlSi-20 и допированных вольфрамом с массовой долей оксида вольфрама 11, 45 и 85 масс. %. Условия тестирования в проточном реакторе: масса катализатора 200 мг, $y(\text{NO})=500$ об. мд., $y(\text{H}_2)=2000$ об. мд., $y(\text{O}_2)=6$ об. %, $y(\text{H}_2\text{O})=10$ об. %, остальное N_2 при скорости потока 400 мл/мин и скорости нагрева 2 К/мин.

С целью установления природы наблюдаемых отличий в каталитическом поведении было проведено исследование электронного состояния химических элементов на поверхности катализаторов как исходных, так и в условиях реакции, методом *in situ* 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. Так, в разделе 3.1 приведены результаты *ex situ* РФЭС. Показано, что как в случае носителя, так и катализатора для модифицированных образцов в спектрах наблюдается дублет линии W4f с энергией связи W4f_{7/2} 36.0 эВ, что соответствует WO₃. *Ex situ* исследования района Pt4f+Al2p не показывают каких-либо различий в спектрах платины для катализаторов до реакции 2Pt/11W/AlSi-20 (2 масс. % Pt, 11 масс. % WO₃, остальное Al₂O₃SiO₂ с массовой долей SiO₂ 20 %) и 2Pt/AlSi-20 (2 масс. % Pt, остальное Al₂O₃SiO₂ с массовой долей SiO₂ 20 %). Энергия связи E_{св}(Pt4f_{7/2})=71.3 эВ для немодифицированного вольфрамом образца и E_{св}=71.2 эВ для допированного вольфрамом, что соответствует платине в металлическом состоянии.

Раздел 3.2. посвящен *in situ* РФЭС – исследованию активного компонента. В ходе *in situ* РФЭС – исследований нами использовались NO, H₂

и O_2 . Исследования проходили в потоке 0.0005 мбар NO , а также в потоке смеси NO , H_2 и O_2 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 $180^\circ C$ 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 2). Это означает, что в ходе экспериментов изменения химического состояния платины не происходит, однако, становятся заметны различия между катализаторами.

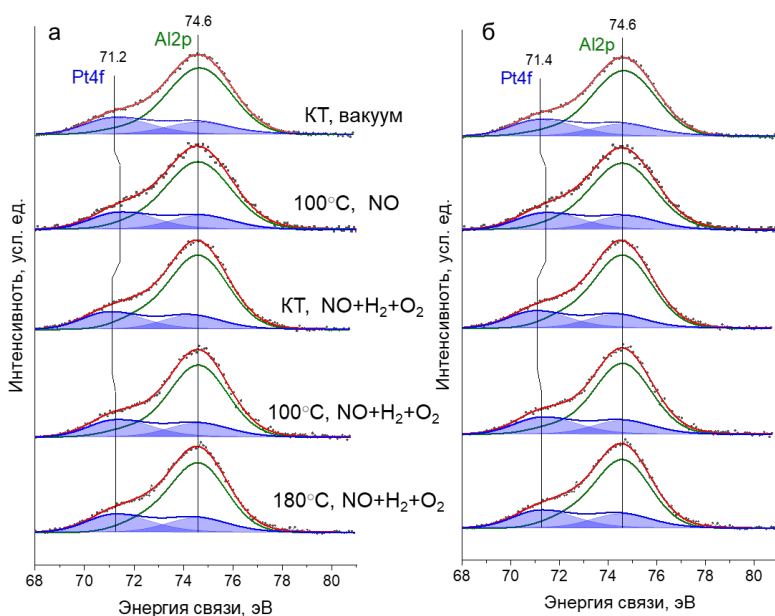


Рисунок 2 – In situ РФЭ-спектры района $Pt4f$ (синий) + $Al2p$ (зеленый) для образцов 2Pt/11W/AlSi-20 (а) и 2Pt/AlSi-20 (б) при различных составах газовой фазы и разных температурах.

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.

Раздел 3.3. посвящен *in situ* РФЭС – исследованию поверхностных состояний азота. 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 3 а).

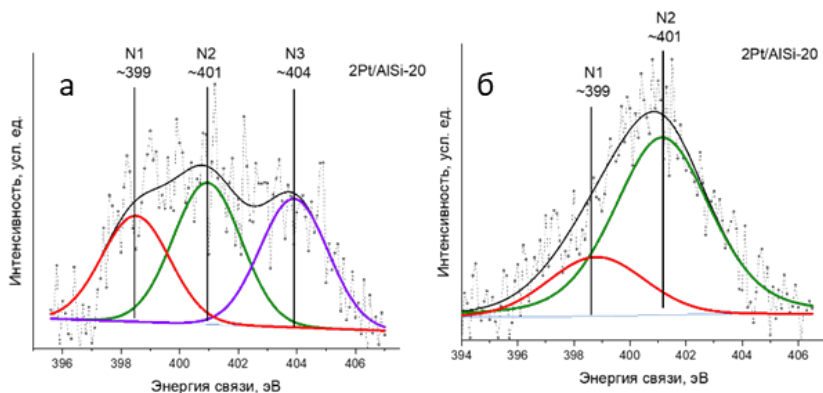


Рисунок 3 – РФЭС - спектры района N1s в потоке 0.0005 мбар NO при 100°C (а) и в вакууме при комнатной температуре после обработок в газовой фазе (б) для образца 2Pt/AlSi-20.

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 3 (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_{адс}. Таким образом, состояние N2 в экспериментах с нанесенными катализаторами может быть отнесено к платине.

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

методом *in situ* РФЭС были исследованы носители γ - Al_2O_3 , WO_3/ZrO_2 и ZrO_2 . На рисунке 4 приведены спектры района N1s для носителей в потоке NO 0.0005 мбар.

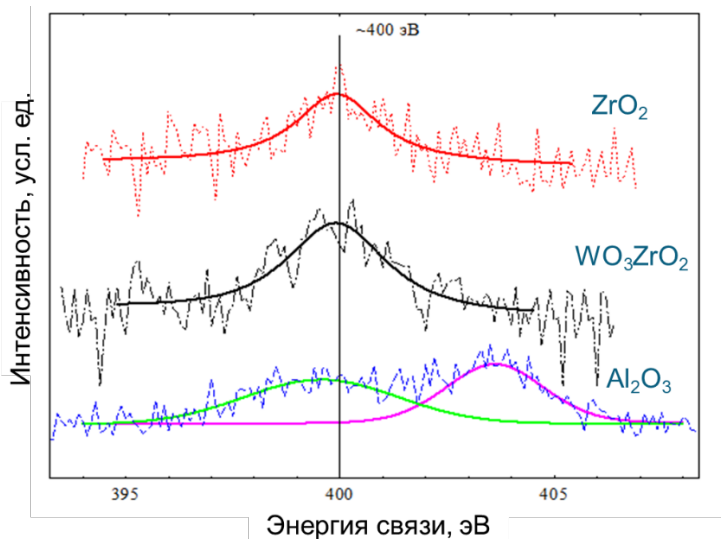


Рисунок 4 – РФЭС-спектры района N1s в потоке 0.0005 мбар NO при 100°C для γ - Al_2O_3 , WO_3/ZrO_2 и ZrO_2 .

Из рисунка 4 видно, что каждый из оксидных носителей уникальным образом взаимодействует с NO, в частности, только на оксиде алюминия наблюдается состояние с энергией связи ~ 404 эВ, 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.

Кроме того, в случае γ - Al_2O_3 при изменении температуры происходит значительное изменение соотношения форм азота (Рисунок 5, Таблица 1). Так, при комнатной температуре слабосвязанная форма превалирует (404.3 эВ) над сильно связанной (соотношение интенсивностей $\sim 1 : 5$), 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.

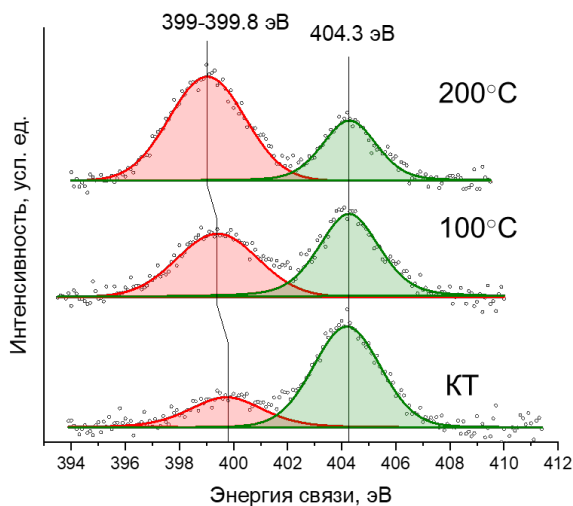


Рисунок 5 —
РФЭ-
спектры
района N1s
 γ -Al₂O₃ в
потоке
0.0005 мбар
NO при
различных
температура
х образца.

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

Для уточнения идентификации обнаруженных состояний были проведены расчеты с применением теории функционала плотности (DFT). Результаты этих расчетов показывают, что моноклинные WO_3 и ZrO_2 , а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ термодинамически способны образовывать нестехиометрические и стехиометрические оксинитриды с общей формулой $\text{Me}_x\text{O}_y\text{N}_z$. Азот, находящийся в таком состоянии, может проявляться 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 дополнение к вышесказанному, в ходе расчетов для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ была обнаружена особенность адсорбции NO. Так в присутствии восстановителей (CO и H_2) может образовываться комплекс, который может быть предшественником оксинитридов и может отвечать состоянию азота с энергией связи ~404 эВ. Это объясняет наличие данного состояния не только в присутствии газовых смесей, где одним из компонентов является H_2 , но и в присутствии только NO.

Глава 4 посвящена модификации пористого оксида алюминия и платиновых катализаторов на его основе. Для целенаправленного введения азота в состав поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ была проведена его обработка в потоке NO при температуре 550°C при давлении 1 бар в течение трех часов в проточном реакторе. Результатом такой обработки являлось образование нитратных групп (состояние азота с энергией связи 406.6 эВ в РФЭ - спектрах).

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.

Из приведенных в таблице 2 данных видно, что продолжительность обработки в потоке NO не влияет на количество азота, введенного в виде нитратных групп ($E_{св.}(N1s) = 406.6$ эВ). Таким образом, в использованных условиях количества NO в потоке достаточно для взаимодействия со всеми доступными для такого взаимодействия местами на поверхности Al_2O_3 . При этом очевидно, что количество таких мест фиксировано и новые не образуются, а существующие взаимодействуют с NO достаточно быстро (в пределах первого часа обработки).

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

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

В дальнейшем были приготовлены катализаторы Pt/ γ - Al_2O_3 и Pt/N- γ - Al_2O_3 (N- γ - Al_2O_3 – модифицированный по описанной выше методике носитель). В разделе 4.2. приведены результаты исследований данных катализаторов характеризуются методами РФЭС и ПЭМ. Разделы 4.3. и 4.4. посвящены сравнительному исследованию термической стабильности нанесенных наночастиц платины. Показано, что 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. В качестве примера на рисунке 6 приведены результаты по исследованию термической стабильности нанесенных частиц в условиях

сверхвысокого вакуума. Данные на рисунке 6 ясно показывают, что модификация оксида алюминия азотом повышает термическую стабильность частиц Pt и повышает температуру спекания на 150 градусов. Для образцов Pt/N - γ - Al_2O_3 спекание начинается после $\sim 700^\circ\text{C}$. Стоит отметить, что данный эффект наблюдается при том, что в случае катализатора Pt/N- γ - Al_2O_3 средний размер частиц платины меньше в сравнение с Pt/ γ - Al_2O_3 (2.4 ± 0.1 нм против 2.7 ± 0.2 нм), кроме того, доля частиц размером около 1 нм больше для Pt/N- γ - Al_2O_3 (Рисунок 7).

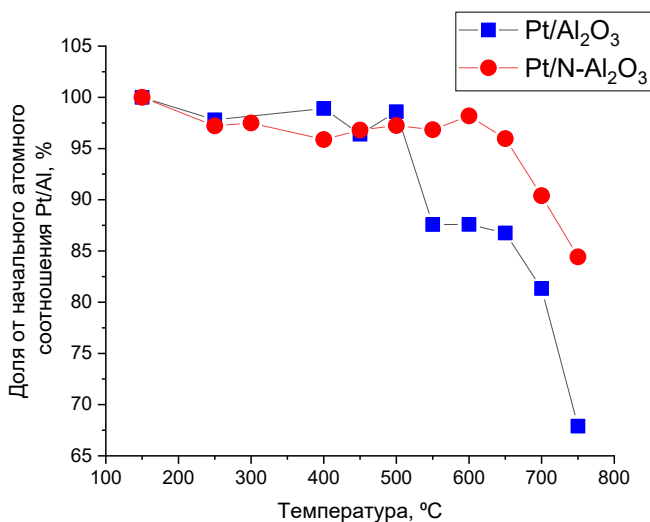


Рисунок 6 – Изменение доли от начального соотношения атомов Pt/Al для образцов Pt/N- γ - Al_2O_3 (красные точки и кривая) и Pt/ γ - Al_2O_3 (синие точки и кривая) в зависимости от температуры в ходе ступенчатого прогрева вакууме.

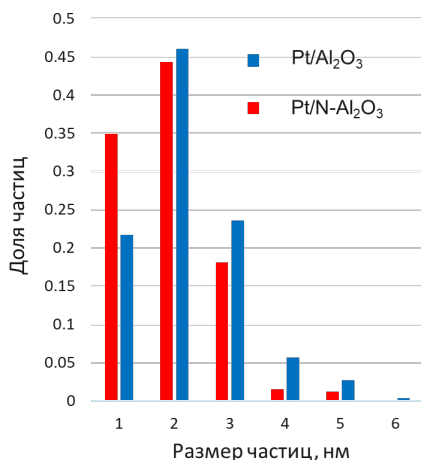


Рисунок 7 – Гистограммы распределения частиц по размерам для Pt/N- γ -Al₂O₃ (красные столбцы) и Pt/ γ -Al₂O₃ синие столбцы).

Подход, основанный на использовании NO для введения азота в состав материала на основе оксида алюминия, был распространен на модельную систему AlO_x/FeCrAl. Глава 5 посвящена приготовлению и исследованию модифицированного азотом модельного оксида алюминия. Все этапы приготовления контролировались методом РФЭС, в том числе в режиме *in situ*, в том числе на этапе модификации посредством обработки в потоке NO. Как показано на рисунке 8 (а) в ходе этих исследований было зафиксировано образование азотсодержащих соединений с энергией связи N1s 396.3 эВ, соответствующих оксинитриду алюминия Al_xO_yN_z, при этом наблюдалась зависимость количества внедренного азота от экспозиции NO. Исследование кинетики процесса (рисунок 8 (б)) выявило две стадии процесса: быструю (до ~500 с), обусловленную диссоциацией NO на металлических Fe и Al, и медленную, связанную с взаимодействием NO с дефектами оксидной пленки.

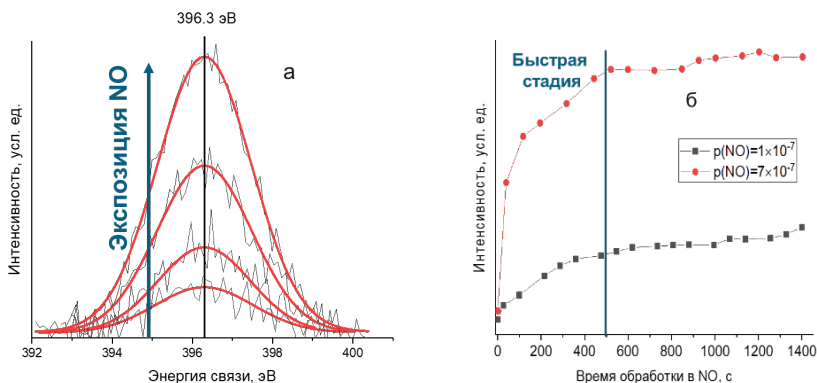


Рисунок 8 – (а) – изменение линии N1s в ходе обработки в потоке ($p = 1 \times 10^{-7}$ мбар, 670°C), (б) – зависимость интенсивности линии N1s в зависимости от времени с начала обработки в NO при 670 °C (●- $p(\text{NO}) = 7 \times 10^{-7}$ мбар; ■- $p(\text{NO}) = 1 \times 10^{-7}$ мбар).

Угловые зависимости РФЭС показали неравномерное распределение азота по глубине с максимумом в подповерхностном слое, что показано на рисунке 9.

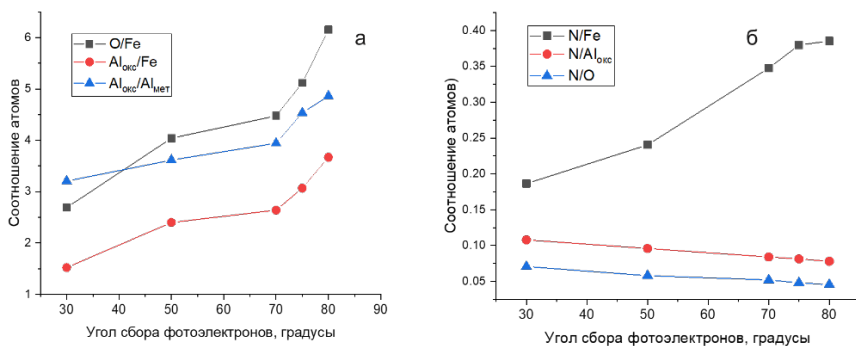
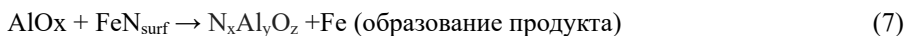
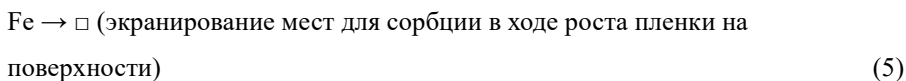
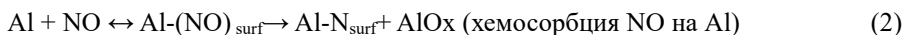


Рисунок 9 – (а) – Зависимость соотношений атомов O/Fe, $\text{Al}_{\text{окс}}/\text{Fe}$, $\text{Al}_{\text{окс}}/\text{Al}_{\text{мет}}$, (б) – N/O, $\text{N}/\text{Al}_{\text{окс}}$, N/Fe от угла сбора фотоэлектронов.

Основываясь на 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 в разделе **5.2.** предлагается следующий механизм быстрой стадии накопления азота в составе пленки:



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.

Выводы

В рамках работы получены следующие результаты:

1. По данным *in situ* РФЭС в присутствии газовой среды $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$, моделирующей селективное каталитическое восстановление оксида азота водородом в избытке кислорода, платина в катализаторах 2% вес. Pt/11% вес. $\text{WO}_3/\text{AlSi-20}$ (20% $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) и 2% вес. Pt/AlSi-20 (20% $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) остается в металлическом состоянии в диапазоне температур от комнатной до 180°C, при этом между катализаторами наблюдаются различия в положении линии Pt4f, объясняемые тонкими электронными эффектами, связанными с различиями в аккумуляровании 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 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, WO_3/ZrO_2 и ZrO_2) 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 $\text{Me}_x\text{O}_y\text{N}_z$.

3. Принципиальной особенностью оксида алюминия и носителей, на его основе является наличие дополнительного состояния азота с энергией связи N1s в районе 404 эВ, существующего только в присутствии NO в газовой фазе над образцом, и не обнаруженное на других оксидах. Данное состояние может быть описано как адсорбционный комплекс состава $\text{Al-N}_x\text{O}_y$, стабилизируемый, по результатам DFT расчетов, в присутствии восстановителей в газовой фазе (CO и H_2). Предполагается, что стабильность данной формы азота является

причиной различий в селективности в отношении N_2O в реакции восстановления оксида азота водородом на катализаторах на различных оксидных носителях, обнаруженных в ходе каталитических тестов.

4. Предложено использовать обработку в потоке NO при 550°C для модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что введение 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 Al_2O_3 . Анализ данных РФА и БЭТ указывает на то, что введение азота происходит только в поверхностный слой без изменения структуры самого пористого оксида.

5. В ходе сравнительного исследования катализаторов $\text{Pt/N-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показано, что модификация носителя приводит к более равномерному распределению активного компонента и увеличению доли малых частиц размером $\sim 1 \text{ нм}$. Показано, что катализатор $\text{Pt/N-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает более широким диапазоном термической стабильности частиц платины по сравнению с $\text{Pt/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При прогреве в вакууме диапазон термической стабильности расширяется на 150 градусов. Улучшение термической стабильности модифицированных катализаторов также показано в условиях реакции окисления CO в проточном реакторе при 380°C в течение 4 часов.

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.

По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах, индексируемых WoS и Scopus.

1. 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 // Applied Surface Science. – 2021. – V. 566. – P. 150631:1-7.

2. Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A.V. Dataset N-Doping of Alumina Thin Film Support of Catalysts // Data in Brief. – 2021. – V.38. – P. 107383:1-14.

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 // Catalysis Letters. – 2022. – V. 152. – 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. – N5. – P. 671-672.

ДМИТРАЧКОВ Алексей Михайлович

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 25.07.2025. Заказ № 89

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<https://catalysis.ru/>