

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Rh-ФОЛЬГИ С NO₂

© 2019 г. М. Ю. Смирнов^{а, *}, А. В. Калинин^а, В. И. Бухтияров^{а, б}

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

^бФГАОУ ВО Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 14.02.2019 г.

После доработки 28.02.2019 г.

Принята к публикации 05.03.2019 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовано взаимодействие родиевой фольги с диоксидом азота в интервале температур 30–450°C при трех значениях давления NO₂ – 10⁻⁶, 10⁻⁵ и 10⁻⁴ мбар. Начиная с температуры 150°C при всех трех давлениях на поверхности фольги образуется трехмерная пленка поверхностного оксида со стехиометрией Rh₂O₃. При давлении NO₂, равном 10⁻⁶ мбар, с повышением температуры взаимодействия толщина пленки *d* сначала увеличивается, достигая максимума ~2.0 нм при 350°C, а затем уменьшается вследствие разложения Rh₂O₃ до металла. При давлении 10⁻⁵ и 10⁻⁴ мбар в интервале температур 150–450°C наблюдается монотонный рост *d* вплоть до 3.0 и 4.7 нм соответственно. В случае, когда взаимодействие происходит с участием молекулярного кислорода при давлении 10⁻⁴ мбар и температурах 30–450°C, поверхность Rh-фольги не окисляется. Проведено сравнение результатов исследования взаимодействия NO₂ с Rh с данными, полученными ранее в сопоставимых условиях для Pd и Pt.

Ключевые слова: родий, NO₂, Rh₂O₃, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

DOI: 10.1134/S0453881119060145

ВВЕДЕНИЕ

Родий является одним из важнейших компонентов различных каталитических систем, разработанных для нейтрализации выхлопных автомобильных газов, таких как трехмаршрутные катализаторы [1–3], ловушки для поглощения–восстановления оксидов азота [4]. Роль родия в каталитических нейтрализаторах определяется его способностью к низкотемпературной диссоциации молекул NO и NO₂ [5–8], позволяющей восстанавливать содержащиеся в выхлопных газах оксиды азота до N₂ с высокой селективностью [9, 10]. Родий входит в состав катализаторов, предназначенных и для других важных процессов: окисления аммиака в NO при получении азотной кислоты [11], разложения N₂O [12], селективного окисления метана в синтез-газ [13–16], метанирования CO₂ [17], гидrogenолиза алканов [18, 19].

Активность родиевых катализаторов зависит от состояния окисления поверхности. Известно,

что молекулы NO диссоциируют на чистой поверхности металлического родия, но процесс ингибируется в присутствии атомов адсорбированного кислорода [20]. Напротив, реакция разложения N₂O легче идет на окисленной поверхности родия [21, 22]. До сих пор дискуссионным остается вопрос о том, какое состояние родия является активным в окислении CO – еще одной реакции, протекающей при нейтрализации выхлопных газов. Имеются работы, результаты которых свидетельствуют в пользу как металлического [23–25], так и окисленного [26–28] родия. В то же время было установлено, что объемный стехиометрический оксид Rh₂O₃ проявляет очень низкую активность в реакции окисления CO по сравнению с металлическим родием [23, 29, 30]. При исследовании нанесенных родиевых катализаторов с помощью *in situ* РФЭС с использованием синхротронного излучения было показано, что в реакции участвует поверхность родия в окисленном состоянии, которое возникает только в контакте с реакционной средой и не является стехиометрическим поверхностным или объемным оксидом Rh₂O₃ [31].

В большинстве работ, посвященных влиянию окислительной среды на поверхность родия, бы-

Сокращения: РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; *d* – толщина пленки; *E*_{св} – энергия связи; FWHM – полная ширина пика на половине его высоты; ASF – фактор атомной чувствительности; λ – длина свободного пробега фотоэлектронов.

ло исследовано взаимодействие с молекулярным кислородом [32–38]. Показано, что помимо адсорбированных атомов в зависимости от условий может происходить образование приповерхностного (или растровенного) кислорода, поверхностных оксидов со стехиометрией Rh_2O_3 и RhO_2 , а также объемного оксида Rh_2O_3 . В настоящей работе с применением метода РФЭС исследовано взаимодействие Rh-фольги с диоксидом азота, который обладает более высокой окислительной способностью по сравнению с O_2 и которому, в то же время, уделено гораздо меньше внимания. Ранее вышеуказанный метод был применен нами для изучения окисления в NO_2 поверхности массивных Pt [39], Pd [40] и Ag [41], а также нанесенных наночастиц Pt [42–45], Au [46] и Ag [41].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РФЭС-спектры получали в спектрометре “SPECS”, Германия, снабженном анализатором РНОВОС-150 с 9-канальным детектором, при использовании монохроматизированного излучения $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.7$ эВ). Угол регистрации фотоэлектронов относительно нормали к поверхности составлял 0° . Перед проведением исследований спектрометр был откалиброван по линиям $Au4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$ металлических золота и меди, энергии связи которых равны 84.0 и 932.7 эВ соответственно. В качестве образца металлического родия была использована фольга чистотой 99.95% и размером 10×10 мм, закрепленная на держателе при помощи точечной сварки. Поверхность фольги очищали в камере подготовки образцов РФЭС-спектрометра посредством многократного выполнения следующей последовательности операций вплоть до исчезновения линий примесных элементов: 1) травление ионами Ar^+ ; 2) прогрев в вакууме до $T = 600^\circ C$; 3) прогрев в NO_2 при $300^\circ C$; 4) прогрев в вакууме до $T = 600^\circ C$. Нагрев образца до максимальной температуры $600^\circ C$ осуществлялся косвенным способом от раскаленной вольфрамовой спирали. Температуру фольги измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары, приваренной точечной сваркой к держателю образца. После очистки фольги в РФЭС-спектре регистрировались только фотоэлектронные и Оже-линии родия. В согласии с литературными данными для массивного металлического родия [21, 28, 33, 36, 47] энергии связи линий $Rh3d_{5/2}$ и $Rh3p_{3/2}$ составили 307.1 и 496.3 эВ. Для обработки фольги диоксидом азота применяли источник, принцип работы которого основан на термическом разложении нитрата свинца [42]. Условия были аналогичны тем, при которых мы проводили исследования с другими металлическими фольгами [39–41]. Реакцию с NO_2 осуществляли в камере подготовки в течение 30 мин при давлении 10^{-6} , 10^{-5} или 10^{-4} мбар и постоянной температуре фольги, значение которой выбирали в интервале $30\text{--}450^\circ C$. После окончания реакции нагрев фольги и источ-

ника NO_2 выключали одновременно. Обработку в кислороде выполняли в течение 30 мин в камере подготовки при давлении O_2 10^{-4} мбар и постоянной температуре в диапазоне от 30 до $450^\circ C$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены серии РФЭС-спектров регионов $Rh3d$ (рис. 1), $Rh3p_{1/2}$ (рис. 2) и $O1s$ (рис. 2) для родиевой фольги в исходном состоянии и после ее обработки в NO_2 при давлениях 10^{-6} мбар (рис. 1а, 2а), 10^{-5} мбар (рис. 1б, 2б), 10^{-4} мбар (рис. 1в, 2в) и температурах 30 , 150 , 250 , 350 и $450^\circ C$. Спектры, характеризующие исходное состояние фольги после очистки ее поверхности, содержат дублетные линии $Rh3d_{5/2}\text{--}Rh3d_{3/2}$ и $Rh3p_{3/2}\text{--}Rh3p_{1/2}$ (линия $Rh3p_{3/2}$ на рис. 2 не показана) с энергиями связи $E_{cb}(Rh3d_{5/2}) = 307.1$, $E_{cb}(Rh3d_{3/2}) = 311.8$, $E_{cb}(Rh3p_{3/2}) = 496.3$ и $E_{cb}(Rh3p_{1/2}) = 521.2$ эВ, что находится в хорошем согласии с табличными значениями для массивного металла [47]. Компоненты дублетных линий имеют характерную для металлического родия асимметричную форму с “хвостом”, вытянутым в направлении больших энергий связи. У линии $Rh3p_{1/2}$ (равно как и у не приведенной на рис. 2 линии $Rh3p_{3/2}$) имеется плечо, энергия связи которого на ~ 7 эВ выше, чем у основного пика. Аналогичные плечи, наблюдаемые в спектре палладиевой фольги на расстоянии ~ 6 эВ от линий $Pd3p_{3/2}$ и $Pd3p_{1/2}$ [40], относят к возбуждению поверхностного плазмона [48].

Вне зависимости от давления NO_2 после проведения реакции с диоксидом азота при комнатной температуре спектры в регионах $Rh3d$ и $Rh3p$ практически не меняются. Начиная с температуры $150^\circ C$ для всех значений давления NO_2 , форма линии $Rh3d$ претерпевает существенные изменения, особенно заметные при $P(NO_2)$ равном 10^{-5} и 10^{-4} мбар. У каждой из компонент дублетной линии, отвечающей металлическому родию, появляется плечо со стороны большей энергии связи. При дальнейшем повышении температуры плечо трансформируется в отдельный пик. Спектры в регионе $Rh3d$ были разложены на два дублета с помощью программы XPSPeak [49] в предположении о том, что параметры асимметрии, полученные при анализе спектра исходной фольги, сохраняют свои значения для дублета, относящегося к родию в металлическом состоянии, который присутствует в спектрах после реакции с NO_2 . При проведении разложения в таких условиях энергия связи для металлической составляющей линии $Rh3d_{5/2}$ сохраняет свое исходное значение 307.1 эВ, а для линии, появляющейся в спектре после взаимодействия родиевой фольги с NO_2 , варьирует в пределах от 307.9 до 308.2 эВ. Эта величина соответствует $E_{cb}(Rh3d_{5/2})$ в оксиде родия Rh_2O_3 [21, 28, 33, 34, 36, 37, 50]. Анализ спектров, представленных на рис. 1, показывает, что с повышением температуры взаимодействия соотношение оксидной и ме-

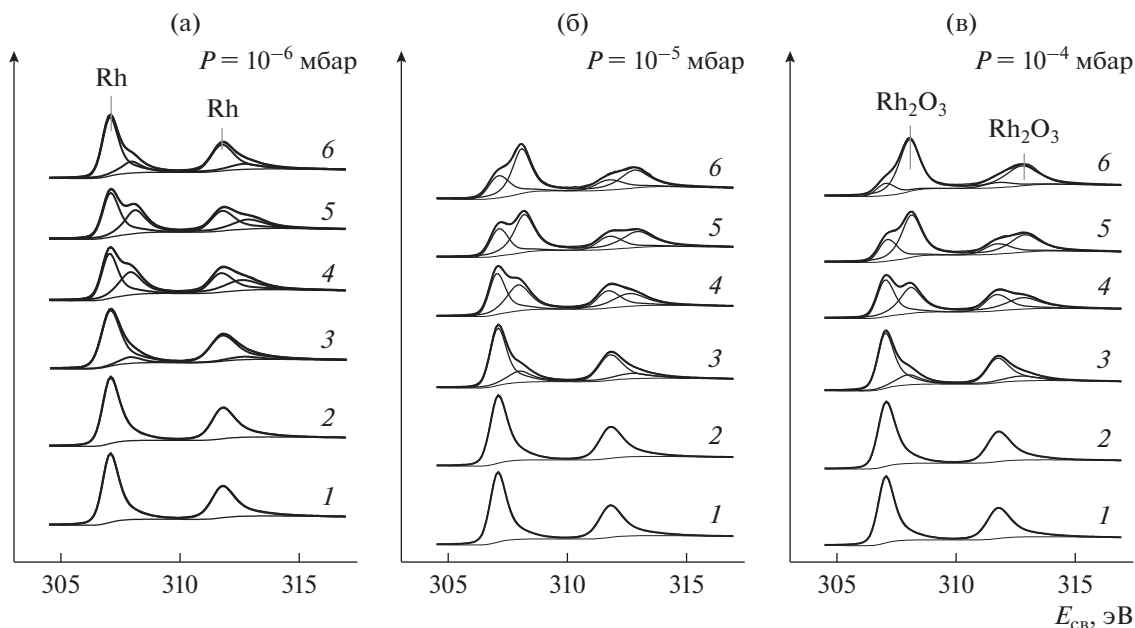


Рис. 1. РФЭ-спектры в регионе $Rh3d$, записанные для родиевой фольги в исходном состоянии (1) и после взаимодействия с NO_2 при давлении 10^{-6} (а), 10^{-5} (б) и 10^{-4} мбар (в) и температуре 30 (2), 150 (3), 250 (4), 350 (5) и 450°C (6). Время взаимодействия при каждом значении температуры 30 мин.

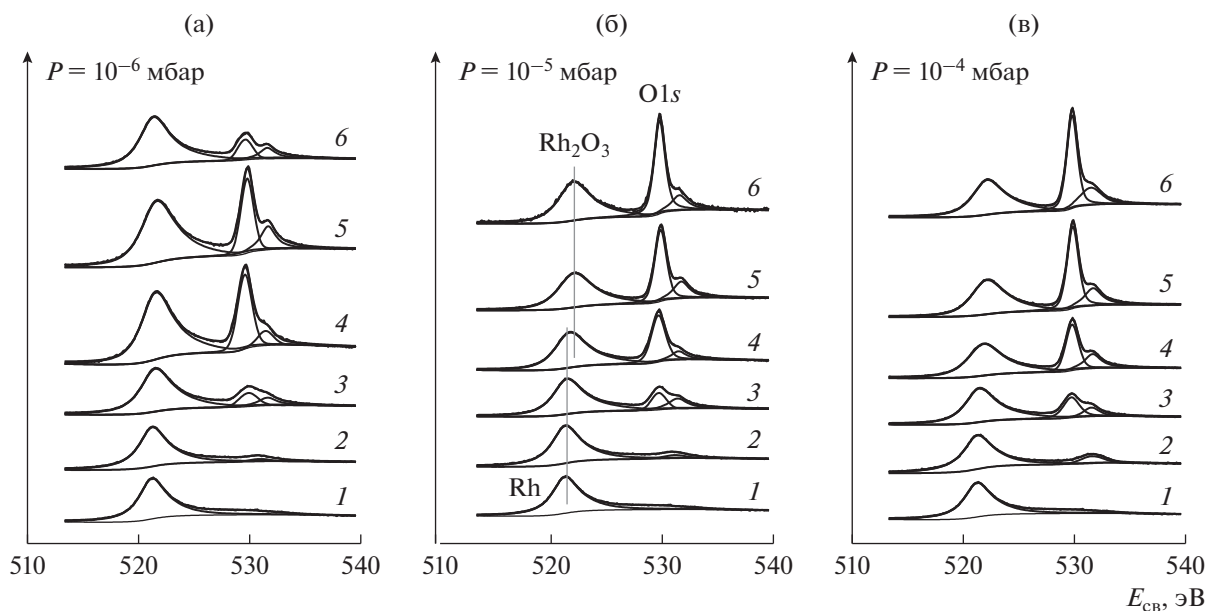


Рис. 2. РФЭ-спектры в регионе $Rh3p_{1/2} + O1s$, записанные для родиевой фольги в исходном состоянии (1) и после взаимодействия с NO_2 при давлении 10^{-6} (а), 10^{-5} (б) и 10^{-4} мбар (в) и температурах 30 (2), 150 (3), 250 (4), 350 (5) и 450°C (6). Время взаимодействия при каждом значении температуры 30 мин.

таллической составляющих возрастает в пользу оксида. Однако в том случае, когда давление NO_2 равно 10^{-6} мбар, относительное содержание поверхностного оксида при достижении температуры 450°C уменьшается, а металла — увеличивается (рис. 1а), указывая на разложение оксида в этих

условиях. При более высоких давлениях, 10^{-5} мбар (рис. 1б) и 10^{-4} мбар (рис. 1в), доля поверхностного оксида монотонно растет во всем интервале температур.

Взаимодействие родиевой фольги с NO_2 также вызывает изменения в спектральном регионе

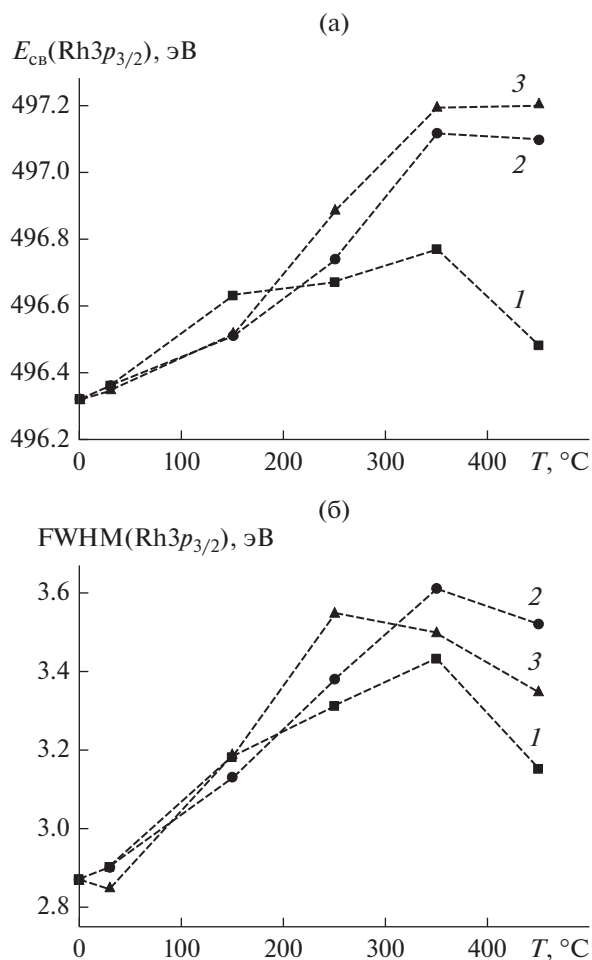


Рис. 3. Энергия связи (а) и полная ширина на половине высоты (FWHM) (б) линии $\text{Rh}3p_{3/2}$, определенные в процессе взаимодействия Rh-фольги с NO_2 при давлении 10^{-6} (1), 10^{-5} (2) и 10^{-4} мбар (3) и разных температурах.

$\text{Rh}3p + \text{O}1s$, показанном на рис. 2. В отличие от региона $\text{Rh}3d$, в котором образование поверхностного оксида Rh_2O_3 приводит к расщеплению исходной линии на два дублета, один из которых принадлежит оксиду, в указанном регионе обнаруживается только один дублет $\text{Rh}3p$, который с увеличением вклада поверхностного оксида смещается в сторону больших энергий связи (рис. 2, 3а). Попытка разложить спектр $\text{Rh}3p$ на два дублета, которые можно было бы отнести металлическому и оксидному состояниям родия, успехом не увенчалась. Ранее аналогичное поведение линии $\text{Rh}3p$ было описано авторами работы [51]: при окислении монокристалла сплава $\text{Pt}_{10}\text{Rh}_{90}(111)$ смесью 5% O_2 в N_2 при давлении 1 атм и температуре 500–600°C наблюдался сдвиг линии $\text{Rh}3p_{1/2}$ на 0.7 эВ в сторону высоких энергий связи, тогда как спектр $\text{Rh}3d$ в этих условиях был представлен двумя дублетами. Возможно, такая особенность в поведении линии $\text{Rh}3p$ обусловлена существенно большим значе-

нием FWHM (2.9 эВ для исходной металлической фольги) по сравнению с FWHM линии $\text{Rh}3d$ (0.75 эВ), при том что разность между энергиями связи $E_{cb}(\text{Rh}3p_{3/2})$ оксидного и металлического состояний невелика.

Когда взаимодействие протекает при давлении NO_2 , равном 10^{-5} и 10^{-4} мбар, величина смещения по отношению к исходной металлической фольге при $T \geq 350^\circ\text{C}$ составляет 0.8–0.9 эВ. При давлении 10^{-6} мбар смещение меньше и достигает в максимуме ~ 0.4 – 0.5 эВ, а с повышением температуры до 450°C значение энергии связи $E_{cb}(\text{Rh}3p_{3/2})$ снижается, по-видимому, вследствие разложения поверхностного оксида. В том случае, когда металлическое и оксидное состояния сосуществуют, наблюдается уширение линии $\text{Rh}3p$: FWHM составляет ~ 2.9 эВ для исходной фольги и 3.4–3.6 эВ после ее окисления в NO_2 при 250–350°C (рис. 3б). После проведения реакции при максимальной температуре 450°C (а при давлении 10^{-4} мбар – также и при 350°C) отмечается небольшое уменьшение ширины линии $\text{Rh}3p$, которое можно объяснить повышением однородности состава поверхности фольги. При давлении 10^{-6} мбар это связано с преимущественным вкладом родия в металлическом состоянии, тогда как при 10^{-5} и 10^{-4} мбар основным компонентом в составе поверхности становится его оксид.

В спектральной области, представленной на рис. 2, помимо линии $\text{Rh}3p_{1/2}$ регистрируются линии кислорода $\text{O}1s$, которые отсутствуют в спектре исходной фольги, но возникают после ее обработки в NO_2 . Первоначально после взаимодействия при 30°C наблюдается появление линии $\text{O}1s$ с энергией связи ~ 531 – 531.5 эВ, не сопровождаемое изменениями в спектре $\text{Rh}3d$. Интенсивность линии тем больше, чем выше давление NO_2 . С ростом температуры ее интенсивность умеренно увеличивается, и вместе с этим появляется и растет интенсивная линия с энергией связи 529.6–529.9 эВ, которая, начиная с $T \approx 150^\circ\text{C}$, становится преобладающей. Эта линия, в согласии с литературными данными, принадлежит поверхностному оксиду родия [21, 28, 33, 36, 50–52]. Из интенсивностей линий $\text{O}1s$ (529.6–529.9 эВ) и $\text{Rh}3d_{5/2}$ (307.9–308.2 эВ), отвечающих поверхностному оксиду, с учетом факторов атомной чувствительности (ASF), взятых из [53], было рассчитано атомное отношение $[\text{O}]_{\text{ок}}/[\text{Rh}]$, величина которого в серии выполненных экспериментов варьировала в пределах от 1.5 до 1.7 при среднем значении 1.6, близком к стехиометрии Rh_2O_3 . Другая линия $\text{O}1s$ с энергией связи ~ 531 – 531.5 эВ может принадлежать поверхностным гидроксильным группам, которые, вероятно, образуются в результате взаимодействия оксида с молекулами воды, присутствующими в остаточном газе вакуумной камеры. В частности, в работах [28, 33, 36] линию с такой энергией связи относят гидроксооксиду родия RhOОН .

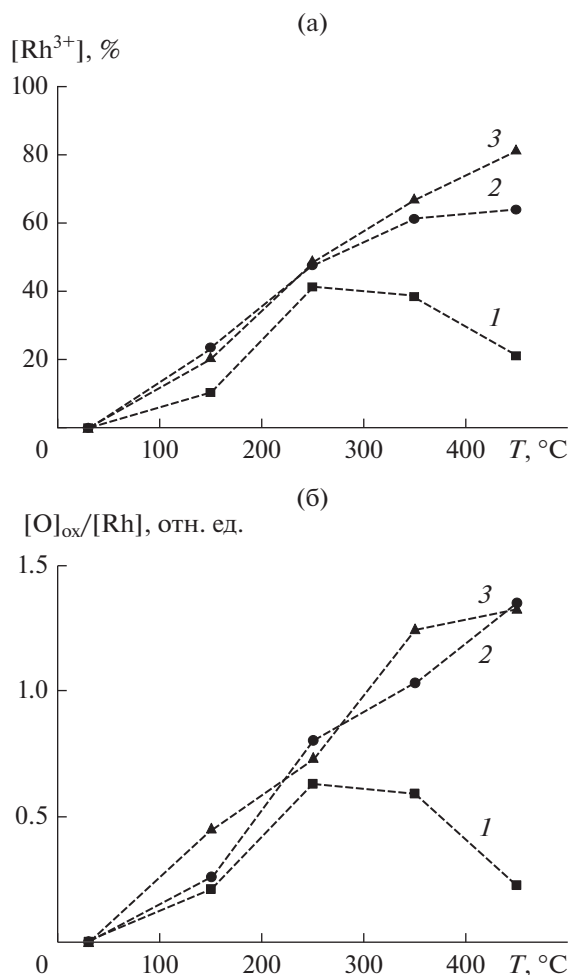


Рис. 4. Изменение доли родия в оксидном состоянии Rh^{3+} в составе поверхности (а) и атомного отношения $[\text{O}]_{\text{ox}}/[\text{Rh}]$, определенного из интенсивности линии $\text{O}1s$ 529.6–529.9 эВ и интегральной интенсивности линии $\text{Rh}3d$, (б) в результате взаимодействия Rh -фольги с NO_2 при давлении 10^{-6} (1), 10^{-5} (2) и 10^{-4} мбар (3) и разных температурах.

После взаимодействия родиевой фольги с NO_2 линий $\text{N}1s$ в спектре не наблюдали. Известно, что молекулы NO_2 , вступающие в реакцию с родием, легко диссоциируют до атомов кислорода и молекул NO ; последние в свою очередь также легко разлагаются до атомов N и O [5, 8, 54, 55]. Атомы азота вступают попарно в реакцию рекомбинации и покидают поверхность в виде молекул N_2 , а атомы кислорода связываются родием с образованием поверхностного оксида.

На рис. 4 показано, как изменяются доля родия в оксидном состоянии Rh^{3+} (рис. 4а) и атомное отношение кислорода ($E_{\text{св}} \approx 529.6\text{--}529.9$ эВ) к родию (рис. 4б) по мере повышения температуры взаимодействия. Зависимости на рис. 4 построены для трех значений давления NO_2 . Представленные на рис. 4а и 4б графики имеют схожую форму

с прохождением через максимум при 250°C в случае давления 10^{-6} мбар и монотонным ростом при значениях давления 10^{-5} и 10^{-4} мбар. На рис. 5 приведены зависимости $E_{\text{св}}$ (рис. 5а) и FWHM (рис. 5б) линии $\text{Rh}3p_{3/2}$ от доли оксида родия в составе поверхности, рассчитанной из интенсивностей соответствующих линий в спектре $\text{Rh}3d$. На графиках приведены экспериментальные точки, полученные для всех значений температур и давлений. Видно, что величина энергии связи монотонно возрастает с увеличением вклада оксидного состояния (рис. 5а). В то же время, в соответствии с приведенными выше рассуждениями, ширина линии $\text{Rh}3p_{3/2}$ сначала растет по мере повышения доли оксида от 0 до $\sim 60\%$, но в дальнейшем уменьшается, когда содержание оксида становится $>60\%$ (рис. 5б).

В предположении, что в результате реакции с NO_2 на поверхности фольги образуется сплошная пленка оксида родия, по ослаблению сигнала $\text{Rh}3d$ металлического состояния была рассчитана толщина пленки d . Для оценки, необходимой для расчетов длины свободного пробега фотоэлектронов λ , испускаемых с уровня $\text{Rh}3d_{5/2}$, в слое поверхностного оксида, была построена корреляционная зависимость, аналогичная приведенным в работе [56], с использованием базы данных [57]. Найденная таким образом величина λ составила ~ 1.91 нм. На рис. 6 представлены зависимости d от температуры взаимодействия для трех значений давления NO_2 . Значение d достигает ~ 5 нм, что указывает на формирование трехмерной оксидной пленки. На этом же рисунке показаны зависимости для пленок оксида палладия PdO , полученные при взаимодействии палладиевой фольги с NO_2 в аналогичных условиях [40]. Так же как и для палладия, реакция окисления родия является активированным процессом, вследствие чего наблюдается рост d с температурой за исключением того случая, когда при $P(\text{NO}_2) = 10^{-6}$ мбар и $T = 450^\circ\text{C}$ величина d уменьшается из-за разложения Rh_2O_3 . Как и при взаимодействии NO_2 с Pd для заданного значения температуры в интервале $30\text{--}250^\circ\text{C}$ давление слабо влияет на толщину пленки оксида родия, формирующейся в течение 30 мин, которых, вероятно, достаточно для достижения максимально возможного покрытия поверхности металла оксидом при данных условиях. По-видимому, скорость реакций окисления родия и палладия определяется не столько диссоциацией NO_2 , сколько внедрением образующихся при диссоциации атомов кислорода в объем металла с перестройкой его решетки в решетку оксида.

На рис. 6 видны также определенные отличия в поведении родия и палладия при их взаимодействии с NO_2 . При заданном давлении $P(\text{NO}_2)$ оксидная пленка на палладии начинает формироваться при более низких температурах. Кроме того, у палладия зависимости проходят через максимум при всех значениях давления, в то время как у родия

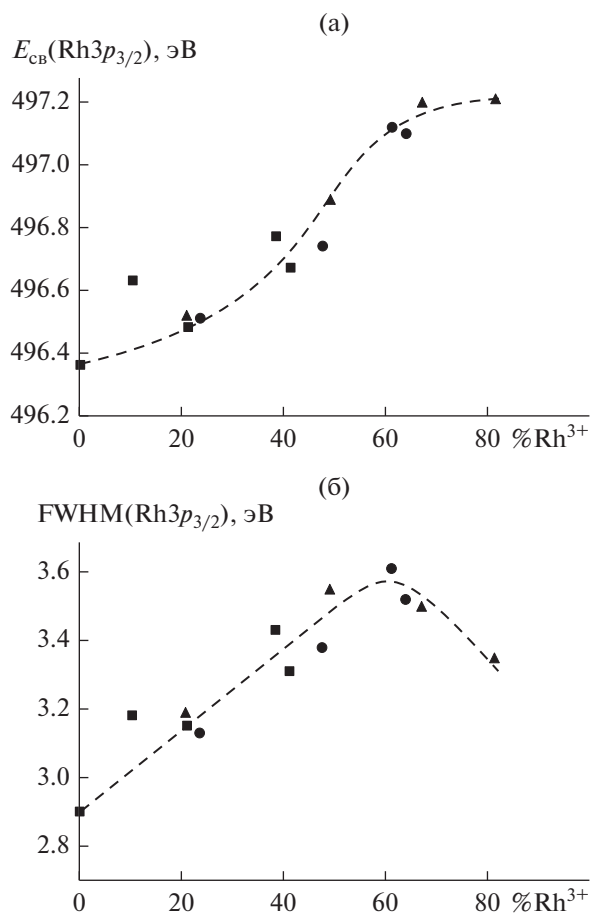


Рис. 5. Энергия связи (а) и полная ширина на половине высоты (б) линии $Rh3p_{3/2}$ в зависимости от доли родия в оксидном состоянии Rh^{3+} в составе поверхности.

максимум наблюдается только при 10^{-6} мбар, а при давлениях 10^{-5} и 10^{-4} мбар с повышением температуры d монотонно растет. Таким образом, родий окисляется труднее, чем палладий, но сформированная при этом пленка Rh_2O_3 оказывается более термостойкой, чем пленка PdO. Это согласуется с приведенными в справочнике [58] температурами разложения оксидов Rh_2O_3 (~1100°C) и PdO (~879°C).

На рис. 6в показано также значение d для оксидной пленки на поверхности платиновой фольги, образовавшейся в результате взаимодействия с NO_2 при давлении 10^{-4} мбар и температуре 250°C и оцененной по данным работы [39]. Согласно [39], пленка представлена двумя оксидами – PtO и Pt₃O₄. Величина $d \approx 0.65$ нм была получена в предположении о том, что пленка имеет состав PtO, значение $\lambda = 1.79$ нм для которого взято из работы [56]. Видно, что окисление платины протекает еще труднее, чем родия и тем более палладия. Это согласуется с результатами ранее проведенного нами исследования по взаимодействию наночастиц платиновых металлов, нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 , со смесью 13 мбар NO + 13 мбар O₂ [59].

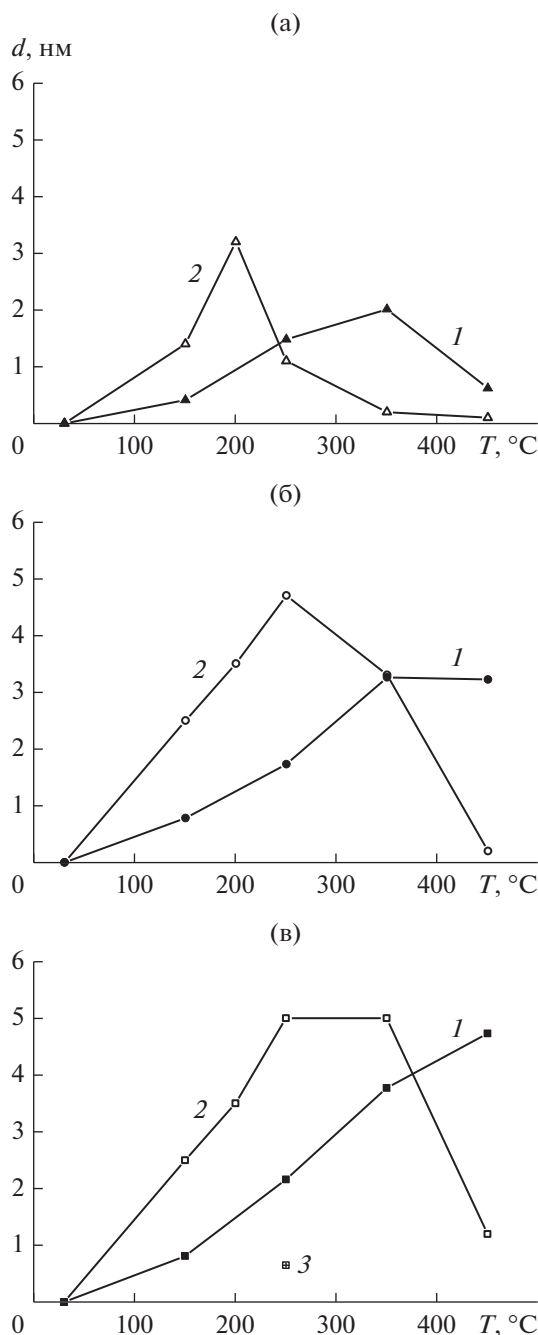


Рис. 6. Изменение толщины оксидных пленок d на поверхности фольг Rh (1), Pd (2) и Pt (3), формирующихся в результате их взаимодействия с NO_2 при давлении 10^{-6} (а), 10^{-5} (б) и 10^{-4} мбар (в), в зависимости от температуры.

Было показано, что частицы Pd и Rh полностью окисляются уже при комнатной температуре, тогда как в случае платины в этих условиях происходит только растворение атомов кислорода в объеме частиц.

Как было сказано выше во введении, окисление поверхности родия, как массивного [28, 33, 35, 36, 51], так и в виде наночастиц, закрепленных на носи-

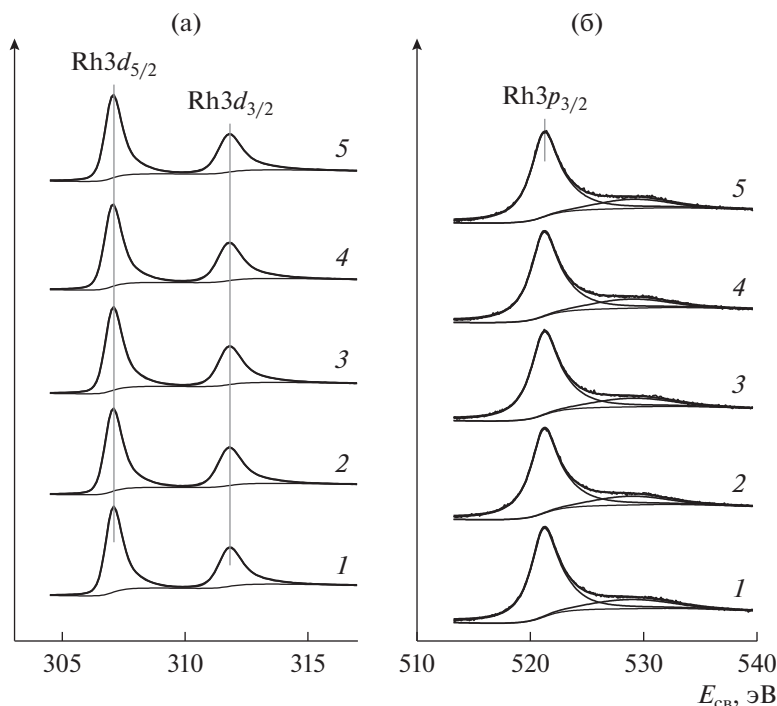


Рис. 7. РФЭ-спектры, записанные в регионах $Rh3d$ (а) и $Rh3p_{1/2} + O1s$ (б) для Rh -фольги в исходном состоянии (1) и после взаимодействия с O_2 при давлении 10^{-4} мбар и температуре 150 (2), 250 (3), 350 (4), 450°C (5). Время взаимодействия при каждом значении температуры 30 мин.

теле [34, 37, 38, 60], происходит также в результате взаимодействия с молекулярным кислородом при повышенных давлениях. С целью сопоставления окислительной способности NO_2 и O_2 было изучено взаимодействие Rh -фольги с кислородом при давлении 10^{-4} мбар в температурном интервале 30–450°C. Спектры, полученные в регионах $Rh3d$ и $Rh3p_{1/2} + O1s$, приведены на рис. 7а и 7б соответственно. Видно, что линии родия $Rh3d$ и $Rh3p$ после обработки в кислороде остаются неизменными, свидетельствуя, что в этих условиях оксидная пленка не образуется. Следовательно, окислительная способность NO_2 по отношению к родию (а также к палладию и платине) существенно выше, чем у молекулярного кислорода, что, вероятно, определяется меньшей энергией диссоциации связи $N-O$ в молекуле NO_2 (305 кДж/моль) по сравнению с энергией диссоциации связи $O-O$ в молекуле O_2 (498 кДж/моль) [58].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что при нагреве родиевой фольги в диоксиде азота при температуре $\geq 150^\circ C$ в интервале давлений 10^{-6} – 10^{-4} мбар на поверхности фольги формируется трехмерная пленка оксида со стехиометрией, близкой к Rh_2O_3 . В случае, когда взаимодействие происходит при давлении 10^{-6} мбар, с ростом температуры до $\sim 350^\circ C$ толщина пленки d сначала увеличи-

вается до 2 нм, а при дальнейшем подъеме температуры уменьшается вследствие разложения Rh_2O_3 . При давлении 10^{-5} и 10^{-4} мбар с повышением температуры вплоть до 450°C величина d монотонно возрастает до $d \approx 3-5$ нм. При любом значении температуры в интервале 30–450°C толщина оксидной пленки тем больше, чем выше давление NO_2 . Взаимодействие в аналогичных условиях Rh -фольги с молекулярным кислородом не приводит к образованию поверхностного оксида родия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710078-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gandhi H.S., Graham G.W., McCabe R.W.* // *J. Catal.* 2003. V. 216. P. 433.
2. *Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N.* // *Catal. Today.* 2003. V. 77. P. 419.
3. *Cooper J., Beecham J.* // *Platinum Met. Rev.* 2013. V. 57. P. 281.
4. *Amberntsson A., Fridell E., Skoglundh M.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2003. V. 46. P. 429.
5. *Papapolymerou G.A., Schmidt L.D.* // *Langmuir.* 1985. V. 1. P. 488.
6. *Krause K.R., Schmidt L.D.* // *Catal. Lett.* 1992. V. 14. P. 141.

7. Kaspar J., de Leitenburg C., Fornasiero P., Trovarelli A., Graziani M. // J. Catal. 1994. V. 146. P. 136.
8. Jirsak T., Dvorak J., Rodriguez J.A. // Surf. Sci. 1999. V. 436. P. L683.
9. Egelhoff W.F. / The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Eds. King D.A., Woodruff D.P. New York: Elsevier, 1982.
10. Shelef M., Graham G.W. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1994. V. 36. P. 433.
11. Семтерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. Москва: Мир, 1984. С. 271.
12. Parres-Esclapez S., Illan-Gomez M.J., Salinas-Martinez de Lecea C., Bueno-Lopez A. // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2012. V. 11. P. 251.
13. Hofstad K.H., Hoebink J.H.B.J., Holmen A., Marin G.B. // Catal. Today. 1998. V. 40. P. 157.
14. Mallens E.P.J., Hoebink J.H.B.J., Marin G.B. // J. Catal. 1997. V. 167. P. 43.
15. Buyevskaya O.V., Walter K., Wolf D., Baerns M. // Catal. Lett. 1996. V. 38. P. 81.
16. Eriksson S., Rojas S., Boutonnet M., Fierro J.L.G. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 326. P. 8.
17. Frontera P., Macario A., Ferraro M., Antonucci P. // Catalysts. 2017. V. 7. P. 59.
18. Lee C., Schmidt L.D. // J. Catal. 1986. V. 101. P. 123.
19. Gao S., Schmidt L.D. // J. Catal. 1988. V. 111. P. 210.
20. Root T.W., Schmidt L.D., Fisher G.B. // Surf. Sci. 1983. V. 134. P. 30.
21. Kondratenko E.V., Kraehnert R., Radnik J., Baerns M., Perez-Ramirez J. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 298. P. 73.
22. Bueno-López A., Such-Basáñez I., Salinas-Martínez de Lecea C. // J. Catal. 2006. V. 244. P. 102.
23. Gao F., Cai Y., Gath K.K., Wang Y., Chen M.S., Guo Q.L., Goodman D.W. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 182.
24. Oh S.H., Carpenter J.E. // J. Catal. 1983. V. 80. P. 472.
25. Peden C.H.F., Goodman D.W., Blair D.S., Berlowitz P.J., Fisher G.B., Oh S.H. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1563.
26. Westerström R., Wang J.G., Ackermann M.D., Gustafson J., Resta A., Mikkelsen A., Andersen J.N., Lundgren E., Balmes O., Torrelles X., Frenken J.W.M., Hammer B. // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 184018.
27. Gustafson J., Westerström R., Resta A., Mikkelsen A., Andersen J.N., Balmes O., Torrelles X., Schmid M., Varga P., Hammer B., Kresse G., Baddeley C.J., Lundgren E. // Catal. Today. 2009. V. 145. P. 227.
28. Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Boronin A.I. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 19142.
29. Gustafson J., Westerstrom R., Mikkelsen A., Torrelles X., Balmes O., Bovet N., Andersen J.N., Baddeley C.J., Lundgren E. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 045423.
30. Flege J.I., Sutter P. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 153402.
31. Grass M.E., Zhang Y., Butcher D.R., Park J.Y., Li Y., Bluhm H., Bratlie K.M., Zhang T., Somorjai G.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 8893.
32. Peterlinz K.A., Sibener S.J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 2817.
33. Peuckert M. // Surf. Sci. 1984. V. 141. P. 500.
34. Burkhardt J., Schmidt L.D. // J. Catal. 1989. V. 116. P. 240.
35. Salanov A.N., Savchenko V.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. V. 49. P. 29.
36. Tolia A.A., Smiley R.J., Delgass W.N., Takoudis C.G., Weaver M.J. // J. Catal. 1994. V. 150. P. 56.
37. Weng-Sieh Z., Gronsky R., Bell A.T. // J. Catal. 1997. V. 170. P. 62.
38. Suhonen S., Valden M., Hietikko M., Laitinen R., Savitmäki A., Härkönen M. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 218. P. 151.
39. Калинин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 833.
40. Смирнов М.Ю., Клембовский И.О., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 750.
41. Калинин А.В., Смирнов М.Ю., Клембовский И.О., Сорокин А.М., Гладкий А.Ю., Бухтияров В.И. // ЖСХ. 2018. Т. 59. С. 1785.
42. Калинин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371.
43. Vovk E.I., Kalinkin A.V., Smirnov M.Yu., Klembovskii I.O., Bukhtiyarov V.I. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 17297.
44. Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Vovk E.I., Simonov P.A., Gerasimov E.Yu., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 972.
45. Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 631.
46. Калинин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 785.
47. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справ. Москва: Химия, 1984. С. 132.
48. Zemlyanov D., Azalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeirotas S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 983.
49. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>.
50. Marot L., Mathys D., De Temmerman G., Oelhafen P. // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 3375.
51. Beck D.D., DiMaggio C.L., Fisher G.B. // Surf. Sci. 1993. V. 297. P. 303.
52. Blomberg S., Lundgren E., Westerström R., Erdogan E., Martin N.M., Mikkelsen A., Andersen J.N., Mittendorfer F., Gustafson J. // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. 1416.
53. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Co., 1992.
54. Gibson K.D., Colonell J.I., Sibener S.J. // Surf. Sci. 1999. V. 443. P. 125.
55. Koda Y., Sumida H., Ogawa S., Tsukada C. // J. Surf. Sci. Nanotech. 2018. V. 16. P. 36.
56. Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Калинин А.В., Симонов П.А., Герасимов Е.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 642.
57. Shinotsuka H., Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. // Surf. Interf. Anal. 2015. V. 47. P. 871.
58. Speight J.G. Lange's Handbook of Chemistry. 16th Ed. New York: McGraw-Hill, 2005.
59. Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Калинин А.В., Пашиц А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. С. 120.
60. Suhonen S., Hietikko M., Polvinen R., Valden M., Laitinen R., Kallinen K., Harkonen M. // Surf. Interface Anal. 2002. V. 34. P. 76.