

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ NO₂ С НАНОЧАСТИЦАМИ РОДИЯ, НАНЕСЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКО ОРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА (ВОПГ) ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2021 г. М. Ю. Смирнов^а, *, А. В. Калинин^а, А. Н. Саланов^а, А. М. Сорокин^а, В. И. Бухтияров^а

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

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

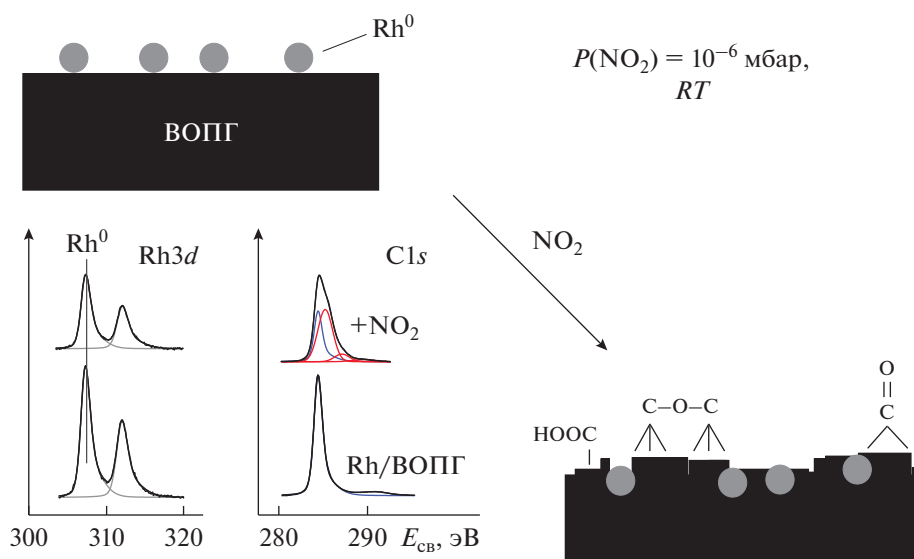
Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

После доработки 06.06.2021 г.

Принята к публикации 06.06.2021 г.

Методом вакуумного напыления приготовлены образцы наночастиц родия на поверхности высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и исследовано их взаимодействие с диоксидом азота с применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). В исходном состоянии частицы металлического родия с размером ~2–5 нм собраны в агрегаты, локализованные на ступенях, а также на террасах, вероятно, в области расположения структурных дефектов. После обработки в NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁶ и 10⁻⁵ мбар наблюдается окисление углерода, сопровождаемое разрушением структуры 12–15 графеновых слоев на поверхности ВОПГ. В этих условиях родий сохраняет металлическое состояние, и происходит инкапсулирование частиц Rh углеродом. Проведено сравнение с результатами, полученными при взаимодействии NO₂ с наночастицами Pt и Pd, нанесенными на поверхность ВОПГ.

Графический реферат



Ключевые слова: родий, палладий, платина, высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), NO₂, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), растровая электронная микроскопия (РЭМ)

DOI: 10.31857/S0453881121050129

ВВЕДЕНИЕ

Активность нанесенных металлических катализаторов, ведущих окислительно-восстановительные процессы, зависит от степени окисления металла; при этом в одних реакциях активным является металлическое состояние, а в других — оксидное. Несмотря на то, что родий на углеродных носителях широко используется в качестве катализатора в различных процессах [1–13], в том числе протекающих в окислительной среде [14–19], лишь в единичных случаях определено, в какой степени окисления нанесенный родий проявляет каталитическую активность. С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что в карбонилировании анилина этанолом в присутствии кислорода до этилфенилкарбамата на катализаторе Rh на активированном угле (Rh/AC) до и после проведения реакции родий пребывает в металлическом состоянии [14]. В реакции восстановления фенола до циклогексана на катализаторе Rh на мезопористом углероде примерно треть родия находится в состоянии, характеризуемом линией $Rh3d_{5/2}$ с энергией связи $E_{св} = 309.6$ эВ, что соответствует степени окисления +4, а остальные две трети — в металлическом состоянии ($E_{св} = 307.6$ эВ) [8]. Предполагается, что активной фазой на пути образования целевого продукта — циклогексана — является металлический родий, но также допускается, что в реакции принимает участие электронный перенос с изменением состояния окисления родия $Rh^0 \rightleftharpoons Rh^{\delta+}$. При проведении на катализаторах Rh/AC реакции гидроформилирования этилена в пропаналь, которая протекает при участии CO и молекулярного водорода, как скорость реакции, так и селективность возрастают при наличии активных окисленных центров $Rh^{\delta+}$ [1].

Для выяснения механизма влияния реакционной среды на состояние нанесенных на углерод наночастиц металла (в том числе и родия) в качестве модельных объектов часто используют системы, приготовленные вакуумным напылением металлов на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [20, 21]. Благодаря хорошей проводимости графита при исследовании таких систем методом РФЭС достигаются наилучшие спектральные характеристики. Кроме того, в отличие от образцов, в которых в качестве носителя используются оксиды,

возникает возможность проводить анализ линии O1s и исследовать поверхностные состояния кислорода, формируемые под воздействием реакционной среды. В пользу корректности использования таких модельных систем для исследования механизма действия реальных катализаторов свидетельствует похожее поведение частиц платины, нанесенных на ВОПГ и на Сибунит, при их обработке в NO_2 [22].

Ранее нами было обнаружено, что при взаимодействии модельной системы Pd/ВОПГ с NO_2 при комнатной температуре углерод в составе ВОПГ окисляется, что приводит к разрушению >10 графеновых слоев с сохранением при этом у палладия металлического состояния [23, 24]. Было показано, что реакция окисления протекает при нанесении палладия как на исходный ВОПГ, отожженный в вакууме при $600^\circ C$ [24], так и на ВОПГ, предварительно активированный травлением ионами аргона [23]. Полученный результат дает основание полагать, что частицы Pd могут служить катализатором низкотемпературного окисления сажи в выхлопных газах дизельных двигателей. Иная картина наблюдалась при исследовании модельных систем Pt/ВОПГ. Когда платина была нанесена на исходный ВОПГ, графит вступал в реакцию с NO_2 лишь в незначительной степени; при этом платина сохраняла металлическое состояние [24, 25]. При взаимодействии NO_2 с платиной, нанесенной на активированный ВОПГ, углерод окислялся в несколько большей степени, но и в этом случае структура поверхности графита не претерпевала серьезных изменений [26]. Частицы платины переходили при этом в окисленное состояние [25, 26]. Взаимодействие Ag и Au, нанесенных на поверхность активированного ВОПГ, с NO_2 в аналогичных условиях также приводило к окислению частиц металлического серебра и золота до оксидов Ag_2O и Au_2O_3 с сохранением целостности структуры у графита [27, 28].

В настоящей работе с применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследуется взаимодействие NO_2 с еще одним платиновым металлом — родием, нанесенным на ВОПГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РФЭ-спектры регистрировали с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия). Условия регистрации и обработки спектров подробно изложены в работах [23, 24]. Для изуче-

Сокращения: ВОПГ — высоко ориентированный пиролитический графит; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РЭМ — растровая электронная микроскопия; СТМ — сканирующая туннельная микроскопия; $E_{св}$ — энергия связи; $E_{кин}$ — кинетическая энергия; λ — длина свободного пробега электрона.

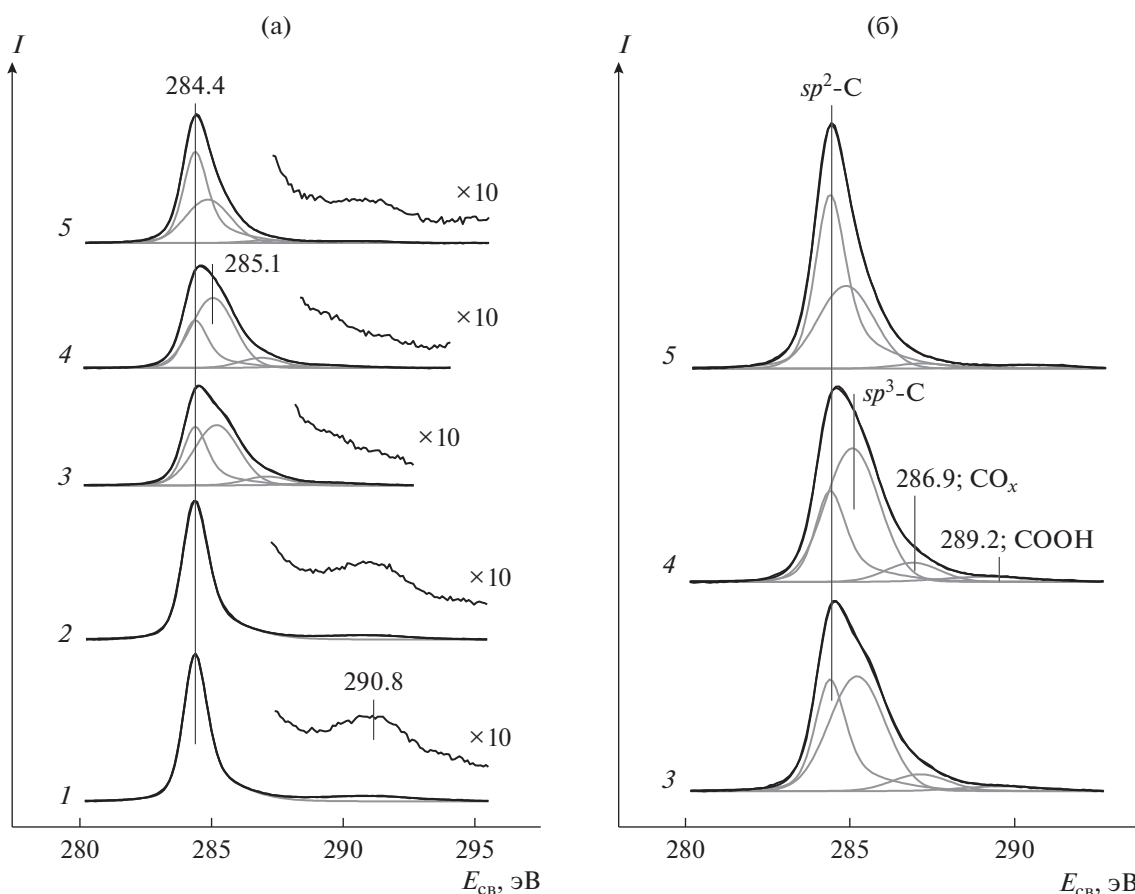


Рис. 1. РФЭ-спектры в регионе C1s, записанные для исходного ВОПГ (1), образца Rh-2, приготовленного напылением родия на ВОПГ, до (2) и после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁶ (3) и 10⁻⁵ мбар (4) в течение 30 мин, а также последующего прогрева Rh-2, обработанного в NO₂, в вакууме при 300°C (5): а – спектры в широком интервале энергий связи, включающем область регистрации поверхностного плазмона (~291 эВ); б – спектры в узком интервале энергий связи с разложением фотоэмиссионной линии C1s на компоненты.

ния морфологии поверхностного слоя образцов Rh/ВОПГ применяли растровый электронный микроскоп Regulus 8230 (“Hitachi”, Япония) с холодной автоэмиссией при величинах энергии электронов зонда (E_0), равных 15 и 20 кэВ, в режиме вторичных электронов (ВЭ).

При проведении исследований в работе были использованы два образца Rh/ВОПГ с близкими поверхностными концентрациями нанесенного родия, обозначенные как Rh-1 и Rh-2. Они были получены в камере подготовки спектрометра вакуумным напылением металлического родия на поверхность ВОПГ, отожженную в вакууме при температуре 600°C в течение 30 мин. В РФЭ-спектрах образцов присутствовали только линии углерода и родия. Атомные отношения [Rh]/[C], рассчитанные для Rh-1 и Rh-2 из интенсивностей линий Rh3d и C1s с учетом факторов атомной чувствительности, взятых из справочника [29],

равны 0.025 и 0.022 соответственно. Образец Rh-1 был использован для исследования морфологии исходного состояния системы Rh/ВОПГ методом РЭМ. Образец Rh-2 был подвергнут обработке в NO₂ в камере подготовки РФЭС спектрометра с последующей регистрацией спектров, после чего он также был изучен методом РЭМ. Диоксид азота получали термическим разложением нитрата свинца, применяя для этого источник, устройство и принцип работы которого описаны в работе [25]. Взаимодействие образца Rh/ВОПГ с NO₂ осуществляли при комнатной температуре и давлениях 10⁻⁶ и 10⁻⁵ мбар.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны спектры региона C1s для исходного ВОПГ до (спектр 1) и после напыления на его поверхность металлического родия в про-

цессе приготовления образца Rh-2 (спектр 2), а также спектры после взаимодействия полученного образца с NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-6} (спектр 3) и 10^{-5} (спектр 4) мбар. Спектры на рис. 1а представлены в широком интервале энергий связи, захватывающем область регистрации характерного для графита плазмона с $E_{\text{св}} \sim 291$ эВ. На рис. 1б приведены спектры, записанные в более узком интервале $E_{\text{св}}$, включающем в себя только фотоэмиссионные линии образца Rh-2, прореагировавшего с NO_2 . Спектры 5 на рис. 1а и 1б зарегистрированы после нагрева в вакууме при 300°C образца, обработанного в NO_2 .

В соответствии с литературными данными [30–34], в спектре I исходного ВОПГ присутствует одна узкая линия $\text{C}1s$ с $E_{\text{св}} = 284.4$ эВ, которая имеет асимметричную форму с “хвостом”, вытянутым в сторону больших энергией связи. На “хвосте” в районе ~ 291 эВ отчетливо проявляется плазмон, характерный для графита, обладающего упорядоченной трехмерной структурой [31–33, 35, 36]. Напыление родия до атомного отношения $[\text{Rh}]/[\text{C}] = 0.022$ не вызывает сколь-нибудь значительных изменений в спектре $\text{C}1s$ (рис. 1а, спектр 2). После проведения реакции с NO_2 плазмон исчезает (спектры 3 и 4), что указывает на разрушение упорядоченной структуры в поверхностном слое графита. При этом спектр в районе регистрации фотоэмиссионных линий $\text{C}1s$ приобретает сложную форму, которая может быть описана суперпозицией нескольких компонентов. Анализ формы спектров 3, 4 и 5 позволил выявить присутствие четырех компонентов с энергиями связи 284.4, ~ 285 , ~ 287 и ~ 289 эВ (рис. 1б). Основываясь на литературных данных, указанные линии были отнесены, соответственно, sp^2 -углероду в структуре графита [30–33, 35, 37–39], sp^3 -углероду, не связанному с атомами кислорода (связи $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$) [32, 33, 35, 40], атомам углерода, связанным с кислородом одинарной связью ($\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), а также в составе карбонильной $\text{C}=\text{O}$ [37, 40–43] и карбоксильной COOH групп [35, 37, 41, 42, 44–49]. При разложении спектров на компоненты с помощью программы XPSPeak [50] полагалось, что ширина и параметры асимметрии пика, отвечающего sp^2 -углероду, такие же, как в спектре исходного ВОПГ. Остальные компоненты были описаны симметричными пиками [51] с произвольно варьируемыми параметрами (энергия связи, ширина на половине высоты, интегральная интенсивность). Из сравнения спектров 3 и 4 видно, что с ростом давления NO_2 глубина превращения графита увеличивается; при этом относительный вклад образованных

в реакции поверхностных соединений углерода в спектр $\text{C}1s$ возрастает от 0.60 до 0.68. Следует отметить, что в отличие от системы Pd/ВОПГ, для которой после проведения взаимодействия с NO_2 в аналогичных условиях наблюдалось полное исчезновение линии sp^2 -углерода, принадлежащей графиту [24], в случае Rh/ВОПГ данная линия видна в спектре, и интенсивность ее достаточно велика.

Из отношения интенсивностей пиков sp^2 -углерода, измеренных до (I_0) и после (I) взаимодействия образца Rh-2 с NO_2 , с помощью выражения

$$d = \lambda \cos \theta \ln(I_0/I) \quad (1)$$

была оценена толщина разрушенного слоя графита d . Здесь λ – длина свободного пробега в графите фотоэлектрона, эмитируемого с уровня $\text{C}1s$ sp^2 -углерода; в соответствии с данными [52], она составляет 3.31 нм; θ – угол, под которым осуществляется регистрация фотоэлектронов анализатором спектрометра; в нашем случае $\theta = 0^\circ$ ($\cos \theta = 1$). Для образца Rh-2, обработанного при давлении 10^{-6} и 10^{-5} мбар, d составляет ~ 4 и ~ 5 нм соответственно, что отвечает ~ 12 и ~ 15 графеновым слоям. Взаимодействие образца Pd/ВОПГ с NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-6} мбар приводит к тому, что sp^2 -углерод в спектре $\text{C}1s$ не обнаруживается [24], что указывает на более глубокое разрушение поверхностного слоя графита.

После проведения реакции при давлении 10^{-5} мбар образец Rh-2 был прогрет в вакууме при 300°C (спектр 5 на рис. 1). В результате, с одной стороны, увеличилась интенсивность линии sp^2 -гибридного углерода и появился плазмон, а с другой стороны, упала интенсивность линий sp^3 -углерода и кислородсодержащих поверхностных соединений, так что их суммарный вклад в спектр $\text{C}1s$ снизился до 38%.

На рис. 2 показаны спектры, записанные в регионе Rh3d для образца Rh-2 сразу после его приготовления (спектр 1), после взаимодействия с NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-6} (спектр 2) и 10^{-5} мбар (спектр 3), а также после прогрева образца, обработанного в NO_2 , в вакууме при 300°C (спектр 4). Видно, что после обработки в NO_2 родий сохраняет металлическое состояние ($E_{\text{св}} = 307.3$ эВ). Форма линии также остается прежней, с характерной для металла асимметрией спин-орбитальных компонент. Единственное обнаруженное изменение в спектре Rh3d заключается в заметном уменьшении интенсивности сигнала, падающей после обра-

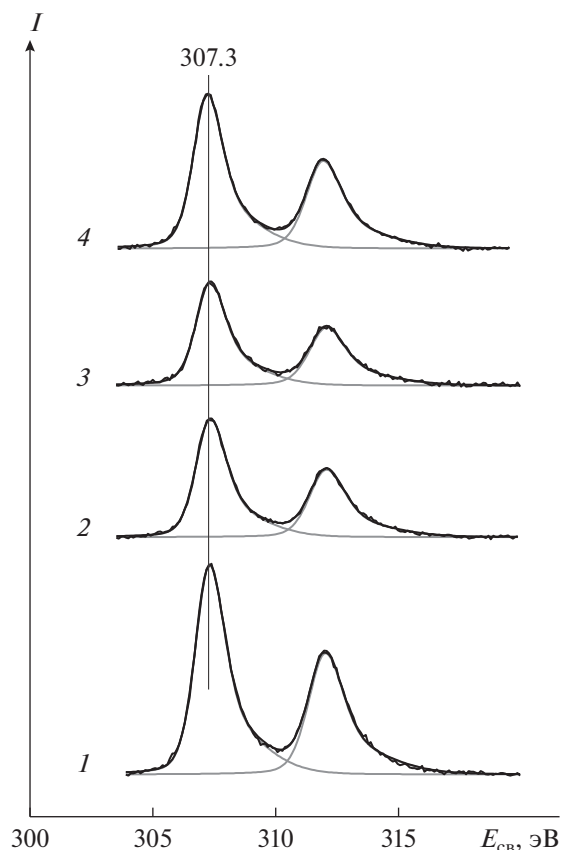


Рис. 2. РФЭ-спектры в регионе Rh3d образца Rh-2 до (1) и после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁶ (2) и 10⁻⁵ мбар (3) в течение 30 мин, а также последующего прогрева в вакууме при 300°C в течение 30 мин (4).

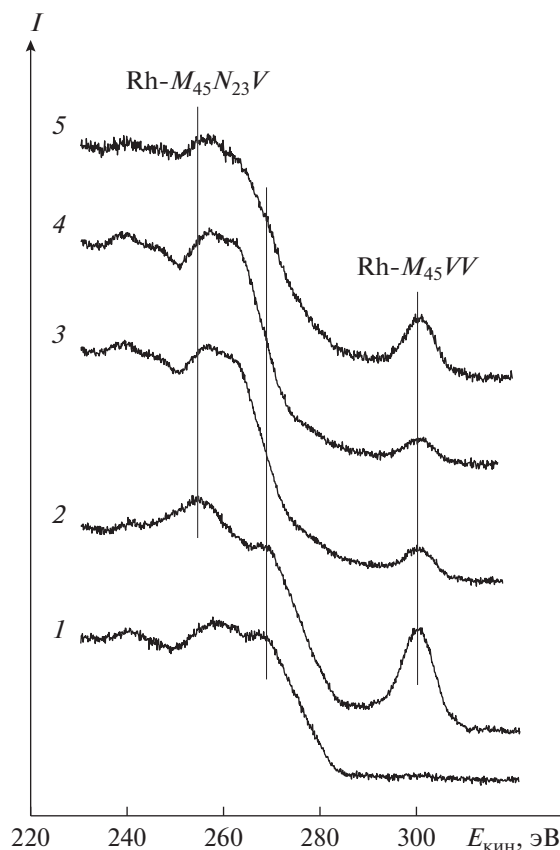


Рис. 3. Оже-спектры родия и углерода, записанные для исходного ВОПГ (1), образца Rh-2 до (2) и после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁶ (3) и 10⁻⁵ мбар (4) в течение 30 мин, а также последующего прогрева в вакууме при 300°C в течение 30 мин (5).

ботки при 10⁻⁶ и 10⁻⁵ мбар, соответственно, до 0.66 и 0.58 от величины в исходном образце. После прогрева в вакууме при 300°C (спектр 4) интенсивность возрастает, но лишь до 0.85 от своего первоначального значения.

На рис. 3 показан регион, в который попадают Оже-линии углерода, C-KLL, и родия, Rh-M₄₅VV и Rh-M₄₅N₂₃V. По шкале абсцисс отложены значения кинетической энергии Оже-электронов, E_{кин}. Спектр 1 относится к исходному ВОПГ; в нем присутствуют только Оже-линии углерода, в том числе линия с E_{кин} ~ 270 эВ, отвечающая Оже-процессу с участием π-электронов валентной зоны, который характерен для упорядоченной трехмерной структуры графита, образованной параллельно ориентированными слоями графена [53]. Эта линия сохраняется после напыления родия (спектр 2), но исчезает после обработок в NO₂ (спектры 3 и 4), что является еще одним аргумен-

том в пользу того, что взаимодействие с NO₂ приводит к разрушению поверхности графита. После прогрева в вакууме при 300°C линия с E_{кин} ~ 270 эВ снова обнаруживается в спектре 5 в виде плеча с меньшей интенсивностью, указывая на частичное восстановление структуры.

После напыления родия в спектре 2 появляются Оже-линии Rh-M₄₅VV и Rh-M₄₅N₂₃V. Взаимодействие Rh/ВОПГ с NO₂ приводит, как и в случае с фотоэмиссионной линией Rh3d, к падению интенсивности Оже-линий родия, что особенно отчетливо проявляется для отдельно расположенной линии Rh-M₄₅VV (рис. 3, спектры 2 и 3). После прогрева в вакууме при 300°C интенсивность линии Rh-M₄₅VV увеличивается (спектр 4), но при этом не достигает первоначального значения, определенного для нее из спектра 1 до начала проведения реакции с NO₂. На рис. 4 для срав-

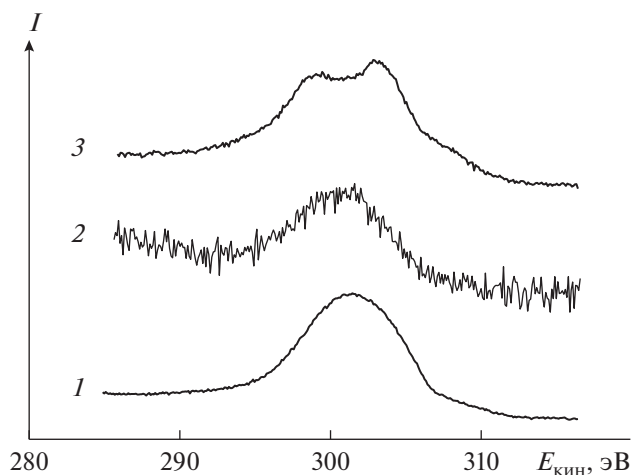


Рис. 4. Оже-линия родия Rh- $M_{45}V$, записанная для образца Rh-2 после взаимодействия с NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар (2), а также для Rh-фольги до (1) и после (3) образования на ней поверхностного оксида Rh_2O_3 в результате взаимодействия с NO_2 при 450°C и 10^{-4} мбар [54].

нения приведены Оже-линии Rh- $M_{45}V$, записанные для образца Rh-2 после его взаимодействия с NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар (спектр 2), для массивного металлического родия в виде фольги (спектр 1) и для фольги после ее окисления в NO_2 в условиях образования трехмерной пленки поверхностного оксида Rh_2O_3 (спектр 3) [54]. Видно, что спектр 2 больше похож на спектр 1, нежели на спектр 3, что подтверждает факт сохранения частицами Rh в системе Rh/ВОПГ исходной металлической природы после взаимодействия с NO_2 .

На рис. 5 показаны спектры, записанные в регионах $\text{O}1s$ (рис. 5а) и $\text{N}1s$ (рис. 5б) для образца Rh-2 сразу после приготовления (спектр 1), после взаимодействия с NO_2 (спектры 2 и 3) и последующего прогрева в вакууме при 300°C (спектр 4). В спектре 1 образца до реакции обнаружена очень слабая линия $\text{O}1s$ с $E_{\text{св}} = 532.2$ эВ, которая может быть отнесена гидроксильным группам на поверхности ВОПГ [40]. После взаимодействия с NO_2 эта линия исчезает и появляются две другие линии с $E_{\text{св}} \sim 531.5$ и ~ 533 эВ (рис. 5а, спектры 2 и 3); при этом в регионе $\text{N}1s$ обнаруживается линия с $E_{\text{св}} \sim 400$ эВ (рис. 5б, спектры 2 и 3). Концентрации атомов кислорода и азота на поверхности образца, определенные из интенсивностей этих линий, невелики; они соответствуют атомным отношениям $[\text{O}]/[\text{C}] \sim 0.1$ и $[\text{N}]/[\text{C}] \sim 0.02$. Если

принять в расчет только атомы углерода в составе продуктов взаимодействия ВОПГ с NO_2 , которым отвечают линии $\text{C}1s$ с $E_{\text{св}} \sim 287$ и ~ 289 эВ, то отношение $[\text{O}]/[\text{C}]$ становится приблизительно равным 1. Величины энергий связи, определенные для линии $\text{N}1s$ и менее интенсивной из линий $\text{O}1s$ (531.5 эВ), позволяют отнести их адсорбированным молекулам $\text{NO}_{\text{ад}}$ [55–61], образующимся на поверхности частиц родия в результате диссоциации молекул NO_2 . Рассчитанное из интенсивностей этих линий атомное отношение $[\text{N}]/[\text{O}]$ составляет ~ 1 . Также близкой величиной энергии связи обладает линия $\text{N}1s$, принадлежащая связанным с углеродом атомам азота, которые могут возникнуть в результате встраивания их в графит с образованием поверхностных соединений со структурой пиррола [34, 36, 40, 62–65] или α -пиридона [40, 62–64]. Второй пик $\text{O}1s$ с большей интенсивностью (~ 533 эВ) следует отнести кислородсодержащим фрагментам $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и COOH , образующимся при окислении графита [44–46, 48, 62, 66]. После прогрева в вакууме при 300°C интенсивность линии $\text{N}1s$ уменьшается в несколько раз (рис. 5б, 4). Линия $\text{O}1s$ с $E_{\text{св}} = 531.4$ эВ исчезает, а вместо нее снова появляется линия с $E_{\text{св}} \sim 532.2$ эВ (рис. 5а, 4). Наблюдаемые изменения можно связать с десорбцией молекул NO с поверхности родия [61, 67, 68].

На рис. 6 приведены изображения, полученные методом РЭМ для образца Rh-1 (атомное отношение $[\text{Rh}]/[\text{C}] = 0.025$) в исходном состоянии (рис. 6а–6в) и аналогичным образом приготовленного образца Rh-2 ($[\text{Rh}]/[\text{C}] = 0.022$), обработанного в NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар с последующим прогревом в вакууме при 300°C (рис. 6г, 6д). В образце Rh-1 частицы родия имеют округлую форму; их средний размер, определенный из гистограммы, представленной на рис. 6е, составляет ~ 3 нм. Частицы распределены по поверхности неравномерно: на рис. 6а и 6б отчетливо видно их концентрирование в области ступеней. Частицы обнаруживаются также на террасах, вероятно, в области расположения структурных дефектов. Похожее пространственное распределение частиц наблюдалось нами с помощью метода СТМ для платины, нанесенной на исходную поверхность ВОПГ [25]. Мы считаем, что такой характер распределения частиц Rh (а также и Pt) по поверхности ВОПГ обусловлен их слабым взаимодействием с носителем.

Для образца Rh-2, обработанного в NO_2 и прогретого в вакууме, были получены нечеткие изоб-

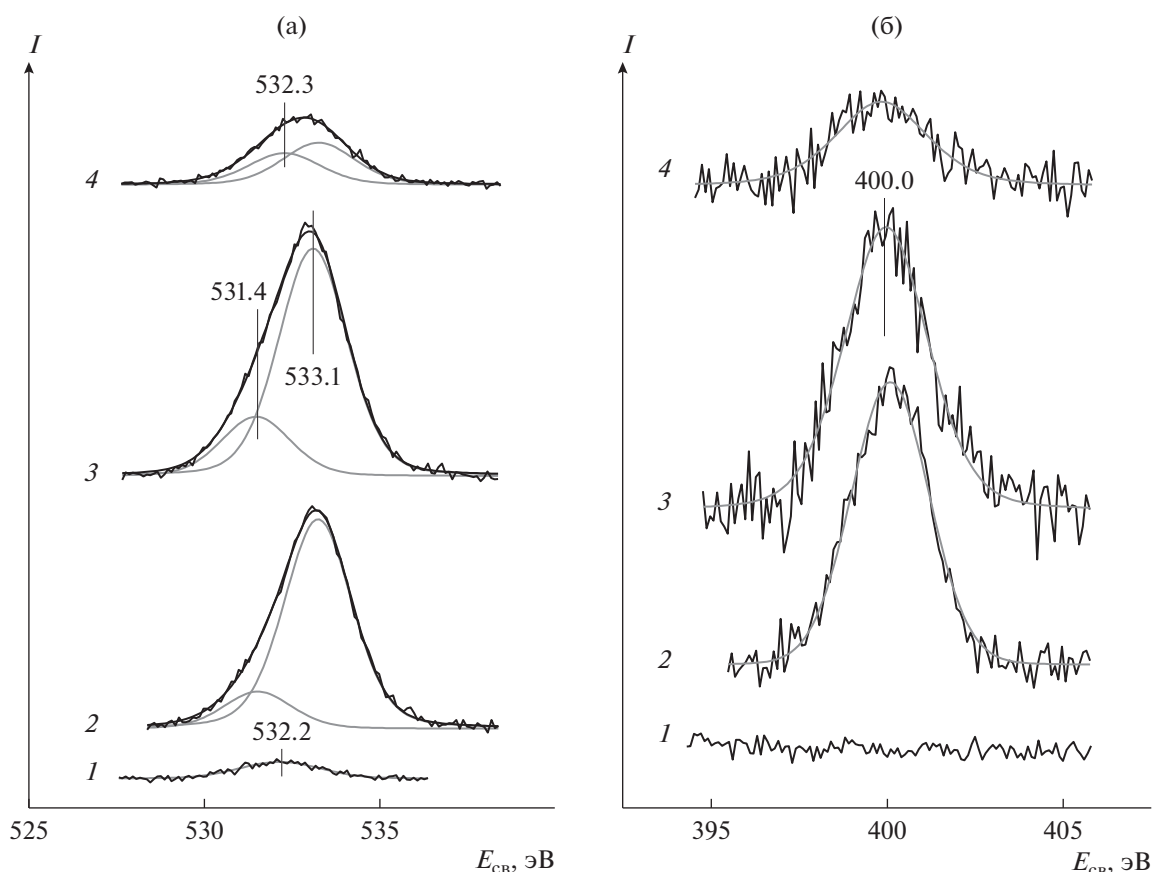


Рис. 5. Спектры O1s (а) и N1s (б) образца Rh-2 до (1) и после взаимодействия с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁶ (2) и 10⁻⁵ мбар (3) в течение 30 мин, а также последующего прогрева в вакууме при 300°С в течение 30 мин (4).

ражения (рис. бг, бд). Тем не менее, на них видно, что характер распределения частиц Rh в плоскости, параллельной поверхности ВОПГ, не меняется: частицы по-прежнему сконцентрированы в области ступеней. Мы предполагаем, что наблюдаемая на рис. бг и бд картина обусловлена тем, что частицы инкапсулированы углеродом или продуктами его взаимодействия с NO₂. Ввиду нечеткости изображений определить размер частиц родия в образце Rh-2, обработанном в NO₂, не представляется возможным. После того как на образце Rh-2 были проведены исследования методом РЭМ, для него повторно были записаны РФЭ-спектры. За исключением появления линии O1s вследствие накопления на поверхности образца воды и других примесных молекул, адсорбирующихся при контакте с атмосферой, никаких других принципиальных изменений в состоянии Rh и ВОПГ обнаружено не было.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наряду с рассмотренной в настоящей работе системой Rh/ВОПГ ранее нами было исследовано взаимодействие NO₂ при комнатной температуре с еще двумя платиновыми металлами — Pt [24, 25] и Pd [24], нанесенными на исходную поверхность ВОПГ. По данным РФЭС поведение этих трех металлов одинаково только в том, что после реакции при комнатной температуре и давлениях ~10⁻⁶–10⁻⁵ мбар они остаются в металлическом состоянии. В то же время было установлено, что они существенно отличаются друг от друга в плане инициирования окисления графита, на поверхность которого были нанесены.

Хорошо известно, что исходный ВОПГ, отожженный в вакууме при высоких температурах (≥600°С), в области температур, близких к комнатной, химически инертен даже к таким сильным окислителям как NO₂. Взаимодействие ограничивается окислением атомов углерода в

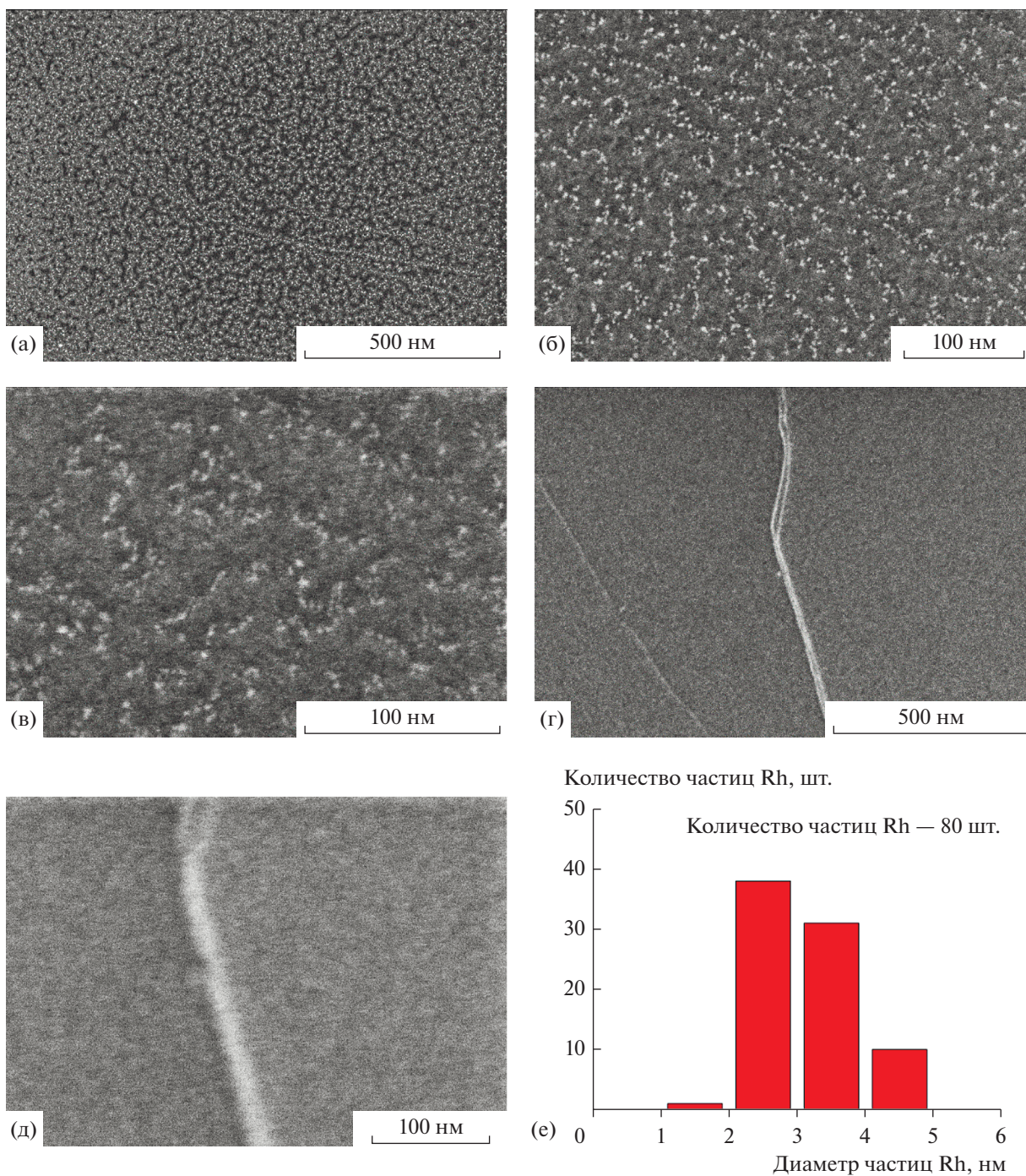


Рис. 6. Микрофотографии поверхности ВОПГ, полученные методом РЭМ в режиме ВЭ при $E_0 = 15$ и 20 кэВ и различных увеличениях для образца Rh-1 (а–в) и для образца Rh-2, предварительно обработанного в NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар в течение 30 мин и затем прогретого в вакууме при 300°C в течение 30 мин (г, д); е – распределение частиц родия по размерам, полученное из центрального фрагмента участка поверхности, показанного на рис. 6б, с использованием 80 частиц Rh.

области структурных дефектов поверхности ВОПГ [69].

При переходе к системе Pt/ВОПГ ситуация меняется несущественно [24, 25]: после обработ-

ки в NO_2 при давлении 4×10^{-6} мбар наблюдается появление некоторого количества кислорода, который связан с атомами углерода в поверхностные соединения с группами C–OH, C–O–C и

C=O. Спектр C1s при этом меняется незначительно, так что практически весь углерод остается в характерном для графита sp^2 -гибридном состоянии. По сравнению с исходным ВОПГ на поверхности образца Pt/ВОПГ при взаимодействии с NO₂ накапливается в ~6 раз больше кислорода [25]. Предполагается, что в этом случае окисляются главным образом атомы углерода, расположенные на границе раздела Pt–графит по периметру частиц платины.

Исключительно высокую активность в реакции окисления графита проявляет палладий [24]. Это выражается не только в появлении в РФЭ-спектре линий O1s, но также и в исчезновении из спектра C1s линии sp^2 -углерода, вместо которой возникают линии, принадлежащие sp^3 -углероду и поверхностным кислородсодержащим соединениям C_xO_y. Отмеченные изменения в спектре фотоэмиссионных линий C1s, а также исчезновение плазмона при ~291 эВ указывают на разрушение структуры верхних графеновых слоев. Из анализа интенсивностей Оже- и фотоэмиссионной линий палладия, было сделано заключение о том, что одновременно с окислением графита частицы Pd внедряются вглубь углеродного носителя [23, 24].

В настоящей работе показано, что родий также проявляет достаточно высокую активность в реакции окисления графита. В спектре C1s наблюдается уменьшение интенсивности линии sp^2 -углерода и появление линий sp^3 -углерода и кислородсодержащих соединений C_xO_y. Образование C_xO_y сопровождается возникновением соответствующих линий в спектре O1s. Толщина разрушенного слоя графита в результате взаимодействия образца Rh-2 с NO₂ при давлении 10⁻⁶ и 10⁻⁵ мбар, оцененная по падению интенсивности линии C1s от sp^2 -углерода, составила ~4 и ~5 нм соответственно. Здесь необходимо отметить, что степень превращения графита существенно меньше, чем в случае палладия. По оценкам, выполненным в работе [24], глубина области разрушений в образце Pd/ВОПГ после его взаимодействия с NO₂ была существенно больше 5 нм, несмотря на то, что реакция проводилась при меньшем давлении (10⁻⁶ мбар), и атомное отношение [Pd]/[C] в этом образце, равное 0.0067, было меньше величины атомного отношения [Rh]/[C] (0.022) в рассматриваемом здесь образце Rh-2.

По аналогии с системой Pd/ВОПГ был проведен анализ отношения интенсивностей линий родия в спектрах, зарегистрированных после различных обработок образца Rh-2, с целью получения информации о локализации частиц родия в

системе Rh/ВОПГ. Для этой цели удобно использовать интенсивные линии Rh- $M_{45}VV$ и Rh3d с сильно различающимися кинетическими энергиями ($E_{кин} \sim 300$ и ~ 1180 эВ соответственно), а, следовательно, и величинами длины свободного пробега электронов, которые при прохождении через графит составляют $\lambda_{3d} \approx 3.25$ и $\lambda_{M_{45}VV} \approx 1.23$ нм [52]. После взаимодействия с NO₂ отношение интенсивности Оже-линии Rh- $M_{45}VV$ к интенсивности фотоэмиссионной линии Rh3d, $I_{M_{45}VV}/I_{3d}$, уменьшается в ~4 раза. Поскольку $\lambda_{3d} > \lambda_{M_{45}VV}$, то для частиц родия нанометрового размера, сопоставимого по величине с λ_{3d} , $\lambda_{M_{45}VV}$, отношение интенсивностей $I_{M_{45}VV}/I_{3d}$ должно быть больше отношения $I_{M_{45}VV}^0/I_{3d}^0$, характеризующего массивный родий, что и наблюдается в эксперименте. Если принять величину $I_{M_{45}VV}^0/I_{3d}^0$ за единицу, то для наночастиц Rh нормированное отношение интенсивностей $RN = I_{M_{45}VV} \cdot I_{3d}^0 / I_{3d} \cdot I_{M_{45}VV}^0 > 1$. Очевидно, что с увеличением размера частиц RN должно уменьшаться, стремясь к 1. Действительно, величина RN составляет 1.35 для исходного образца Rh-2 и уменьшается после проведения взаимодействия с NO₂ при давлениях 10⁻⁶ и 10⁻⁵ мбар, однако при этом она в обоих случаях становится равной 0.35, т.е. существенно меньше ожидаемой величины. Следовательно, укрупнение частиц Rh не является основной причиной изменений, происходящих с интенсивностями линий родия. Мы предполагаем, что, как и в случае с палладием, частицы Rh после реакции оказываются покрытыми углеродом или продуктами его взаимодействия с NO₂ вследствие внедрения частиц в объем графита или инкапсулирования. Эмиссия электронов из частиц родия экранируется материалом носителя, причем в тем большей степени, чем толще углеродная пленка и чем меньше λ . В силу того, что $\lambda_{M_{45}VV} < \lambda_{3d}$, Оже-электроны экранируются сильнее, чем фотоэлектроны, что также объясняет уменьшение RN после проведения реакции; причем в этом случае данное отношение может достигать значений <1. Нечеткие изображения, полученные методом РЭМ при исследовании образца Rh-2, обработанного в NO₂ (рис. 6г, 6д), также указывают на то, что частицы родия покрыты пленкой инородного материала. Прогрев образца при 300°C в вакууме приводит к тому, что RN возрастает до 0.7, но при этом остается примерно вдвое меньше исходного значения до обработки образца в NO₂. Одновременно с этим наблюдается значительное уменьшение интенсивности пиков O1s кислорода (рис. 5а), а из спектра

С1s исчезают линии кислородсодержащих соединений углерода (рис. 1). Можно предположить, что при прогреве окисленного образца происходит частичное разрушение экранирующей пленки, приводящее к удалению карбонильных и карбоксильных фрагментов, которые входят в состав пленки наряду с аморфным углеродом.

При исследовании Rh/ВОПГ, как и для системы Pd/ВОПГ, в РФЭ-спектрах после взаимодействия с NO₂ было обнаружено появление линии N1s с энергией связи ~400 эВ (рис. 5б). Судя по величине атомного отношения [N]/[C] = 0.012, концентрация азота, накапливаемого на поверхности образца Rh-2, значительно больше, чем в случае образцов Pd/ВОПГ ([N]/[C] = 0.003 [24]). Как уже было упомянуто выше, линия N1s с энергией связи ~400 эВ может принадлежать, с одной стороны, молекулам NO, адсорбированным на поверхности частиц родия [55–61], и, с другой стороны, атомам азота, связанным с атомами углерода в области разрушений ВОПГ в структурах, аналогичных пирролу [34, 36, 40, 62–64] и α-пиридону [40, 62–64]. Прогрев при 300°C приводит к уменьшению интенсивности линии N1s более чем в 2 раза, а также ее уширению и небольшому смещению в сторону меньших энергий связи (рис. 5б). Изменения в спектре N1s, по-видимому, можно связать с десорбцией NO_{ад}, что наблюдалось при прогреве образцов массивного родия до температур ~150–200°C [59, 67, 70, 71]. Оставшийся после прогрева азот можно отнести атомам N в структуре пиррола и/или α-пиридона, которые, как известно, обладают достаточно высокой термической стабильностью и сохраняются в условиях пиролиза вплоть до 600 и 500°C соответственно [63].

Таким образом, для описания механизма окисления графита при взаимодействии Rh/ВОПГ и Pd/ВОПГ с NO₂ может быть предложена следующая схема. При комнатной температуре молекулы NO₂ легко диссоциируют на NO_{ад} и O_{ад} как на Rh [72], так и на Pd [73, 74]. Атомы O_{ад} внедряются в приповерхностную область частицы металла с дальнейшим перемещением в объем и движением в направлении границы раздела с графитом, где и происходит их участие в реакции окисления углерода. Показано, что растворение кислорода в палладии протекает легко [75–80], что и обуславливает его высокую активность в реакции окисления графита до степеней превращения более глубоких, чем в случае родия и платины. В теоретической работе [81] был выполнен расчет энергии активации перемещения атома кислорода из ад-

сорбированного состояния на поверхности (111) металлических Pd, Rh и Pt в приповерхностный слой, и было показано, что эта величина имеет существенно меньшее значение на Pd (155 кДж/моль), чем на Rh (183 кДж/моль) и Pt (191 кДж/моль). Скорость диффузии растворенных атомов кислорода в объеме металлического палладия также достаточно велика [78, 80].

Хорошо известно, что в родии также способен образовываться приповерхностный кислород [82–85]. Тем не менее, существуют определенные факторы, которые затрудняют процесс окисления графита при комнатной температуре при участии в нем родия вместо палладия. Так, диссоциативная адсорбция NO₂ на поверхности родия протекает с высокой скоростью, а образующиеся молекулы NO десорбируются только после нагрева до температур ≥150°C [59, 67, 70, 71], вследствие чего при комнатной температуре вся поверхность родия быстро заполняется NO_{ад}. Свидетельством тому служит обнаружение в РФЭ-спектре линий N1s и O1s с энергиями связи 400.0 и 531.4 эВ соответственно (рис. 5). Поверхность родия, заблокированная молекулами NO_{ад}, не способна к диссоциации NO_{2, ад} и NO_{ад} из-за отсутствия на ней свободных адсорбционных мест, требуемых для размещения атомов кислорода, вследствие чего процесс окисления графита в системе Rh/ВОПГ прекращается.

Сильная адгезия частиц палладия к поверхности ВОПГ, по-видимому, также способствует проявлению им более высокой активности по сравнению с двумя другими платиновыми металлами в реакции окисления графита молекулами NO₂ при комнатной температуре. Прочное связывание палладия с графитом приводит к равномерному заполнению поверхности ВОПГ частицами Pd (рис. 1 в работе [24]), тогда как для слабее взаимодействующих родия и платины наблюдается преимущественное заселение ступеней и дефектов на террасах (см. рис. 6 в настоящей работе и рис. 1а в работах [24, 25]). В подтверждение сказанному можно упомянуть работу [86], в которой было показано, что прочная адгезия частиц CoO к поверхности ВОПГ выступает одним из основных факторов, обеспечивающих эффективное окисление графита при взаимодействии системы CoO/ВОПГ с кислородом при комнатной температуре и давлении 10⁻³–1 мбар.

В завершении обсуждения необходимо отметить остающийся открытым вопрос: каким образом формирование углеродной пленки на поверхности частиц родия сочетается с возможностью

заполнения ее молекулами NO_{ад}? Ответ на него требует проведения дополнительных исследований. В настоящий момент можно предположить, что экранирующая пленка не является сплошной, и имеются участки поверхности, доступные для диссоциативной адсорбции NO₂ с образованием NO_{ад}. Возможно также, что инкапсулируются углеродом частицы Rh, уже содержащиеся на своей поверхности прочно удерживаемые ею молекулы NO_{ад}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на результатах исследований, проведенных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы:

1. Нанесение родия методом вакуумного напыления на поверхность ВОПГ, предварительно отожженную при 600°C, приводит к формированию частиц металлического Rh размером от 2 до 5 нм. Значительная часть частиц концентрируется в области ступеней.

2. Взаимодействие системы Rh/ВОПГ с NO₂ при комнатной температуре и давлении 10⁻⁶–10⁵ мбар ведет к окислению нескольких графеновых слоев, что сопровождается разрушением упорядоченной трехмерной структуры графита на глубину 4–5 нм. В этом отношении по своему поведению Rh/ВОПГ напоминает Pd/ВОПГ, хотя степень превращения графита во втором случае значительно больше. Предположительно в системе Rh/ВОПГ процесс тормозится по причине насыщения поверхности родия прочно связанными молекулами NO_{ад}, что препятствует диссоциации NO₂ и образованию активных атомов кислорода.

3. После проведения реакции с NO₂ частицы родия остаются в исходном металлическом состоянии, однако происходит их внедрение в приповерхностный слой графита либо инкапсулирование углеродом или продуктами его окисления.

4. Из сравнения результатов исследования, полученных для систем Rh/ВОПГ, Pd/ВОПГ и Pt/ВОПГ, следует, что в реакции окисления графита молекулами NO₂ при комнатной температуре металлы выстраиваются в ряд активности: Pd > Rh > Pt.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного поль-

зования “Национальный центр исследования катализаторов” (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS и растровый электронный микроскоп Hitachi Regulus 8230).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kainulainen T.A., Niemela M.K., Krause A.O.I.* // J. Mol. Cat. A: Chem. 1999. V. 140. P. 173.
2. *Ukisu Y., Miyadera T.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 81. P. 305.
3. *Стахеев А.Ю., Ткаченко О.Р., Клементьев К.В., Grünert W., Брагина Г.О., Машковский И.С., Кустов Л.М.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 122.
4. *Делий И.В., Симакова И.Л.* // Изв. Акад. Наук, сер. хим. 2008. Т. 57. С. 2020.
5. *Deliy I.V., Simakova I.L., Ravasio N., Psaro R.* // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 357. P. 170.
6. *Chatterjee M., Ishizaka T., Suzuki A., Kawanami H.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 4567.
7. *Hattori T., Ida T., Tsubone A., Sawama Y., Monguchi Y., Sajiki H.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 2492.
8. *Kordouli E., Kordulis Ch., Lycourghiotis A., Cole R., Vasudevan P.T., Pawelec B., Fierro J.L.G.* // Mol. Catal. 2017. V. 441. P. 209.
9. *Monguchi Y., Mizuno M., Ichikawa T., Fujita Y., Murakami E., Hattori T., Maegawa T., Sawama Y., Sajiki H.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. P. 10939.
10. *Katayama Y., Aoyagi M., Matsumoto T., Harada H., Simion A.M., Egashira N., Mitoma Y., Simion C.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 591.
11. *Song S., Wang Y., Yan N.* // Molec. Cat. 2018. V. 454. P. 87.
12. *Althikrallah H., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1171.
13. *Martin-Martinez M., Rodriguez J.J., Baker R.T., Gymez-Sainero L.M.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 397. P. 125479.
14. *Prasad K.V., Chaudhari R.V.* // J. Cat. 1994. V. 145. P. 204.
15. *Matsumoto K., Dougomori K., Tachikawa S., Ishii T., Shindo M.* // Org. Lett. 2014. V. 16. P. 4754.
16. *Matsumoto K., Yoshida M., Shindo M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 5272.
17. *Sawama Y., Asai S., Monguchi Y., Sajiki H.* // Chem. Rec. 2016. V. 16. P. 261.

18. *Wilde C.A., Ryabenkova Y., Firth I.M., Pratt L., Railton J., Bravo-Sanchez M., Sano N., Cumpson P.J., Coates P.D., Liu X., Conte M.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 570. P. 271.
19. *Matsumoto K., Kobayashi Y., Hirokane T., Yoshida M.* // *Chem. Pharm. Bull.* 2020. V. 68. P. 167.
20. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. С. 167.
21. *Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А. и др.* // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. С. 885.
22. *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.
23. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. С. 568.
24. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. С. 893.
25. *Калинкин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. С. 371.
26. *Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинин А.В., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. С. 631.
27. *Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров А.В., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. С. 785.
28. *Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Клембовский И.О., Сорокин А.М., Гладкий А.Ю., Бухтияров В.И.* // *ЖСХ.* 2018. Т. 59. С. 1785.
29. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Eden Prairie: Perkin-Elmer Co, 1992.
30. *Schnyder B., Alliata D., Kotz R., Siegenthaler H.* // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 173. P. 221.
31. *Yang D.-Q., Sacher E.* // *Surf. Sci.* 2002. V. 504. P. 125.
32. *Rousseau B., Estrade-Szwarczkopf H., Thomann A.-L., Brault P.* // *Appl. Phys. A.* 2003. V. 77. P. 591.
33. *Blume R., Rosenthal D., Tessonnier J.-P., Li H., Knop-Gericke A., Schlogl R.* // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 2871.
34. *Susi T., Pichler T., Ayala P.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 177.
35. *Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 8932.
36. *Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granozzi G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 2923.
37. *Utsumi S., Honda H., Hattori Y., Kanoh H., Takahashi K., Sakai H., Abe M., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K.* // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 5572.
38. *Demoisson F., Raes M., Terryn H., Guillot J., Migeon H.-N., Reniers F.* // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. P. 566.
39. *Sandhu J., Chauhan A.K.S., Govind.* // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. P. 3503.
40. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.* // *Catal. Today.* 2010. V. 150. P. 2.
41. *Wang Z.-M., Kanoh H., Kaneko K., Lu G.Q., Do D.* // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 1231.
42. *Fu C., Zhao G., Zhang H., Li S.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 6269.
43. *Saravanan M., Girisun T.C.S., Rao S.V.* // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 9929.
44. *Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J.L.G., Maser W.K.* // *Carbon.* 2003. V. 41. P. 2247.
45. *Yang D., Velamakanni A., Bozkolu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrice C.A., Ruoff R.S.* // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 145.
46. *Hou S., Su S., Kasner M.L., Shah P., Patel K., Madarang C.J.* // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 501. P. 68.
47. *Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P., Hamilton J.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 17009.
48. *Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I.* // *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 2014. V. 195. P. 145.
49. *Jena G., Vanithakumari S.C., Thinakaran C., George R.P., Mudali U.K.* // *J. Bio. Tribol. Corrosion.* 2018. V. 4. P. 20.
50. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
51. *Haerle R., Riedo E., Pasquarello A., Baldereschi A.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 65. P. 045101.
52. *Shinotsuka H., Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // *Surf. Interf. Anal.* 2015. V. 47. P. 871.
53. *Dementjev A.P., Ivanov K.E., Tsyvkunova E.A.* // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 357. P. 1434.
54. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. С. 798.
55. *Baird R.J., Ku R.C., Wynblatt P.* // *Surf. Sci.* 1980. V. 97. P. 346.
56. *Baraldi A., Dhanak V.R., Kiskinova M., Rosei R.* // *Appl. Surf. Sci.* 1994. V. 78. P. 445.

57. Lizzit S., Baraldi A., Cocco D., Comelli G., Paolucci G., Rosei R., Kiskinova M. // Surf. Sci. 1998. V. 410. P. 228.
58. Saito T., Esaka F., Furuya K., Kikuchi T., Imamura M., Matsubayashi N., Shimada H. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 1998. V. 88–91. P. 763.
59. Bondino F., Comelli G., Baraldi A., Vesselli E., Rosei R., Goldoni A., Lizzit S. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 12534.
60. Requejo F.G., Hebenstreit E.L.D., Ogletree D.F., Salmeron M. // J. Catal. 2004. V. 226. P. 83.
61. Nakamura I., Kobayashi Y., Hamada H., Fujitani T. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 3235.
62. Stanczyk K., Dziembaj R., Piwowska Z., Witkowski S. // Carbon. 1995. V. 33. P. 1383.
63. Pels J.R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q., Thomas K.M. // Carbon. 1995. V. 33. P. 1641.
64. Biniak S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A. // Carbon. 1997. V. 35. P. 1799.
65. Ghosh B., Sarma S., Pontsho M., Ray S.C. // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 89. P. 35.
66. Kostecki R., Schnyder B., Alliata D., Song X., Kinoshita K., Kotz R. // Thin Solid Films. 2001. V. 396. P. 36.
67. Root T.W., Schmidt L.D., Fisher G.B. // Surf. Sci. 1983. V. 134. P. 30.
68. Jansen M.M.M., Caniaz O., Nieuwenhuys B.E., Niemantsverdriet J.W.H. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 16239.
69. Sjoval P., So S.K., Kasemo B., Franchy R., Ho W. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. P. 125.
70. Campbell C.T., White J.M. // Appl. Surf. Sci. 1978. V. 1. P. 347.
71. Schmatloch V., Kruse N. // Surf. Sci. 1992. V. 269/270. P. 488.
72. Jirsak T., Dvorak J., Rodriguez J.A. // Surf. Sci. 1999. V. 436. P. L683.
73. Wickham D.T., Banse B.A., Koel B.E. // Surf. Sci. 1991. V. 243. P. 83.
74. Zheng G., Altman E.I. // Surf. Sci. 2000. V. 462. P. 151.
75. Heras J.M., Estiu G., Viscido L. // Thin Solid Films. 1990. V. 188. P. 165.
76. Stara I., Nehasil V., Matolin V. // Surf. Sci. 1995. V. 331–333. P. 173.
77. Leisenberger F.P., Koller G., Sock M., Surnev S., Ramsey M.G., Netzer F.P., Klotzer B., Hayek K. // Surf. Sci. 2000. V. 445. P. 380.
78. Han J., Zemlyanov D.Y., Ribeiro F.H. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2752.
79. Nagarajan S., Thirunavukkarasu K., Gopinath C.S. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 7385.
80. Сунпрун Е.А., Саланов А.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 98.
81. German E.D., Sheintuch M., Kuznetsov A.M. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 15326.
82. Farber R.G., Turano M.E., Oskorep E.C.N., Wands N.T., Juurlink L.B.F., Killelea D.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 164002.
83. Wider J., Greber T., Wetli E., Kreutz T.J., Schwaller P., Osterwalder J. // Surf. Sci. 1998. V. 417. P. 301.
84. Monine M.I., Schaak A., Rubinstein B.Y., Imbihl R., Pismen L.M. // Catal. Today. 2001. V. 70. P. 321.
85. Gibson K.D., Killelea D.R., Sibener S.J. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 14977.
86. Morales C., Díaz-Fernández D., Mossanek R.J.O., Abbate M., Méndez J., Pérez-Dieste V., Escudero C., Rubio-Zuazo J., Prieto P., Soriano L. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 509. P. 145118.

Room Temperature Interaction of NO₂ with Rhodium Nanoparticles Supported on the Surface of Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)

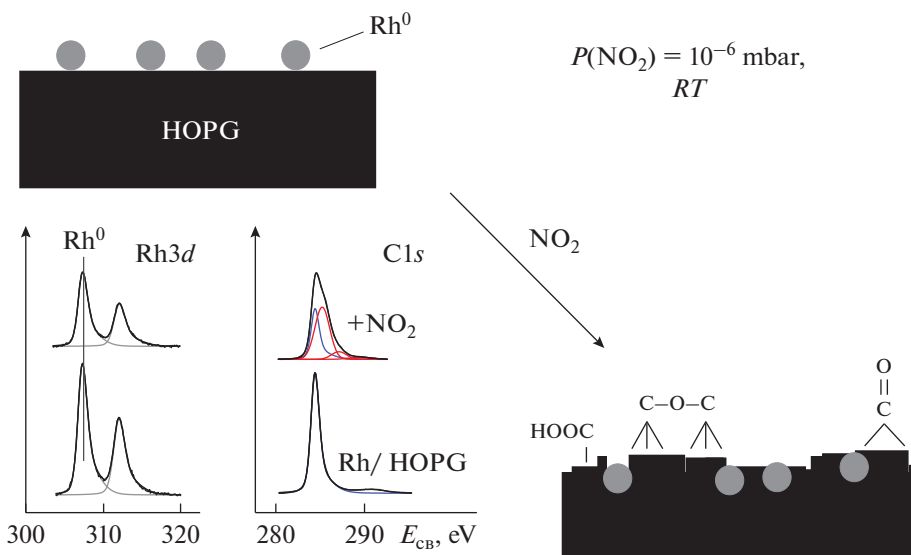
M. Yu. Smirnov^{1,*}, A. V. Kalinkin¹, A. N. Salanov¹, A. M. Sorokin¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

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

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Samples of rhodium nanoparticles on the surface of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) were prepared by vacuum deposition and their interaction with nitrogen dioxide was studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). In the initial state, rhodium metal particles with a size of ~2–5 nm are collected in aggregates localized on steps, as well as on terraces, probably, near structural defects. After treatment in NO₂ at room temperature and pressures of 10⁻⁶ and 10⁻⁵ mbar, oxidation of carbon is observed, accompanied by the destruction of 12–15 graphene layers on the HOPG sur-

face. Under these conditions, rhodium retains its metallic state, and the Rh particles become encapsulated with carbon. The behavior of Rh/HOPG system under its interaction with NO_2 was compared with that observed for Pt and Pd nanoparticles deposited on the graphite surface.



Keywords: rhodium, palladium, platinum, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), NO_2 , X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM)