

СТАБИЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ ПОВЕРХНОСТНЫМ КИСЛОРОДОМ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИОКСИДУ АЗОТА В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ Pd/ВОПГ

© 2023 г. М. Ю. Смирнов^{а, *}, А. В. Калинин^а, В. И. Бухтияров^а

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

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

В работе с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовано влияние предварительной окислительной обработки поверхности носителя на характер взаимодействия NO_2 с модельными системами, приготовленными напылением палладия на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Установлено, что для образцов Pd/ВОПГ с атомным отношением $[\text{O}]/[\text{C}] \leq 0.0035$ наблюдается окисление углеродного носителя с разрушением его структуры на глубину 10–15 графеновых слоев. Частицы палладия остаются при этом в металлическом состоянии и внедряются в приповерхностный слой носителя из-за глубокого окисления прилегающих атомов углерода. При атомном отношении $[\text{O}]/[\text{C}] \approx 0.01–0.02$ направление взаимодействия кардинально изменяется. В таком случае носитель остается стабильным, а частицы палладия окисляются с образованием оксида. Полученный результат объясняет высокую устойчивость нанесенных палладиевых катализаторов, приготовленных с использованием углеродного носителя Сибунит в реакциях окислительного катализа.

Ключевые слова: палладий, высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), NO_2 , рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

DOI: 10.31857/S0453881123030115, **EDN:** FYGYCW

ВВЕДЕНИЕ

Палладиевые катализаторы, нанесенные на углеродные носители, применяются для проведения селективного гидрирования [1–6], дегидрирования [7], восстановительного дегалогенирования [8], реакции Хека (the Heck reaction) [1, 9], а также для многих других процессов [10], включая электрохимическое окисление в топливных элементах [11–14]. В качестве носителя широко используется технический мезопористый углерод с высокой степенью графитизации – Сибунит [15], который обладает высокой механической прочностью и устойчивостью по отношению к реакционной среде [16–25], в том числе в процессах окислительного катализа [26]. Нами было обнаружено, что углеродный носитель в катализаторах Pd/Сибунит демонстрировал устойчивость при

взаимодействии с NO_2 при температурах от комнатной до 300°C и давлении $10^{-6}–10^{-5}$ мбар [27]. В то же время, в других наших работах было показано, что при этих же давлениях NO_2 в системе Pd/ВОПГ (ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит) носитель уже при комнатной температуре подвергался интенсивному окислению, приводившему к разрушению структуры 10–15 графеновых слоев и образованию различных поверхностных кислородсодержащих соединений углерода [28, 29]. При этом частицы палладия сохраняли металлическое состояние и внедрялись вглубь графита. Было высказано предположение о том, что устойчивость Сибунита обусловлена присутствием на его поверхности атомов кислорода, которые блокируют места наиболее вероятного инициирования окисления углеродного носителя [27]. В случае исследованной в работах [28, 29] системы Pd/ВОПГ на момент нанесения частиц металла кислород на поверхности графита практически отсутствовал.

Чтобы выяснить, могут ли атомы кислорода участвовать в стабилизации графита по отноше-

Сокращения и обозначения: ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РЭМ – растровая электронная микроскопия; СТМ – сканирующая туннельная микроскопия; $E_{\text{св}}$ – энергия связи; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия.

Таблица 1. Список исследованных образцов Pd/ВОПГ с указанием размера частиц палладия d_{Pd} и атомных соотношений [Pd]/[C], [O]/[C], а также условий их приготовления и обработки в NO_2

Образец	[Pd]/[C]	[O]/[C]	d_{Pd} , нм	Длительность бомбардировки носителя ионами Ag^+ , с	Условия модифицирования кислородом	Условия обработки в NO_2 , мбар × мин
Pd/C	0.0067	0.0004	4 ¹	0	Без обработки в O_2	$10^{-6} \times 60$
Pd/C-A	0.0047	0.0035	3 ¹	10	Без обработки в O_2	$10^{-5} \times 30$
Pd/C(O)	0.0165	0.0093	4–6 ²	0	30°C, 20 мин	$10^{-4} \times 30$
Pd/C-A(O)	0.0227	0.0233	н.о. ³	30	300°C, 20 мин	$5 \times 10^{-6} \times 60$

¹ Средний размер частиц Pd определен методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). ² Размер частиц Pd определен методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). ³ Размер частиц не определен.

нию к окислителям при выборе его в качестве углеродного носителя, в настоящей работе с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было исследовано взаимодействие NO_2 с образцами, приготовленными вакуумным напылением металлического палладия на ВОПГ с варьируемым содержанием кислорода на его поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры регистрировали с помощью спектрометра SPECS (Германия). Условия регистрации и обработки спектров подробно изложены в работах [28, 29]. Благодаря высокой проводимости графита обеспечивался хороший электрический контакт образцов с держателем, исключавшим их зарядку в процессе регистрации спектров, и, как следствие, устранявшим необходимость корректировки измеренных значений энергий связи $E_{св}$. Атомные отношения рассчитывали из интенсивностей соответствующих фотоэмиссионных линий с учетом факторов атомной чувствительности, взятых из справочника [30].

Палладий наносили на поверхность графита вакуумным напылением по методике, описанной в работах [28, 29, 31]. Была приготовлена серия образцов, различающихся концентрацией атомов O на поверхности носителя перед стадией напыления металла (табл. 1). Содержание кислорода в табл. 1 представлено в виде атомных соотношений [O]/[C]. Образец Pd/C был получен с использованием исходного графита, отожженного в течение нескольких часов в сверхвысоком вакууме при 600°C. Перед выполнением процедуры нанесения металла кислород на поверхности исходного ВОПГ находился в незначительном количестве, соответствующем [O]/[C] = 0.0004. Образец Pd/C-A был приготовлен на носителе, предварительно подвергнутом травлению ионами Ag^+ без дополнительной обработки кислородом. За счет

остаточных газов, присутствовавших в камере подготовки и в линии напуска аргона, в процессе травления на поверхности появлялось небольшое количество кислорода, [O]/[C] = 0.0035 (табл. 1). Образец Pd/C(O) получали на графите, выдержанном на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре без предварительной обработки ионами Ag^+ . При приготовлении образца Pd/C-A(O) перед нанесением металла ВОПГ, подвергнутый ионному травлению, дополнительно выдерживали на воздухе при 300°C, в результате чего на его поверхности достигалась значительная концентрация кислорода (табл. 1). Образцы Pd/C(O) и Pd/C-A(O) в дальнейшем условно названы окисленными.

Количество напыленного палладия в образцах оценивалось атомным отношением [Pd]/[C], рассчитанным из отношения интенсивностей линий Pd3d и C1s с учетом факторов атомной чувствительности (табл. 1). Величина [Pd]/[C] варьировала в интервале от 0.0067 до 0.0227. Несмотря на значительный разброс в поверхностных концентрациях палладия, средний размер его частиц в исследованных образцах, по данным сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и/или растровой электронной микроскопии (РЭМ), с ростом [Pd]/[C] увеличивался всего лишь от 3 до 6 нм, что оправдывало проведение качественного сравнения результатов воздействия NO_2 на углеродный носитель в образцах Pd/ВОПГ.

Образцы с нанесенным Pd обрабатывали диоксидом азота, получаемым при термическом разложении нитрата свинца, используя источник, устройство и принцип работы которого описаны в работе [31]. Взаимодействие с NO_2 осуществляли при поддержании на образце температуры, близкой к комнатной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры C1s для образцов палладия на ВОПГ до (рис. 1а) и после (рис. 1б)

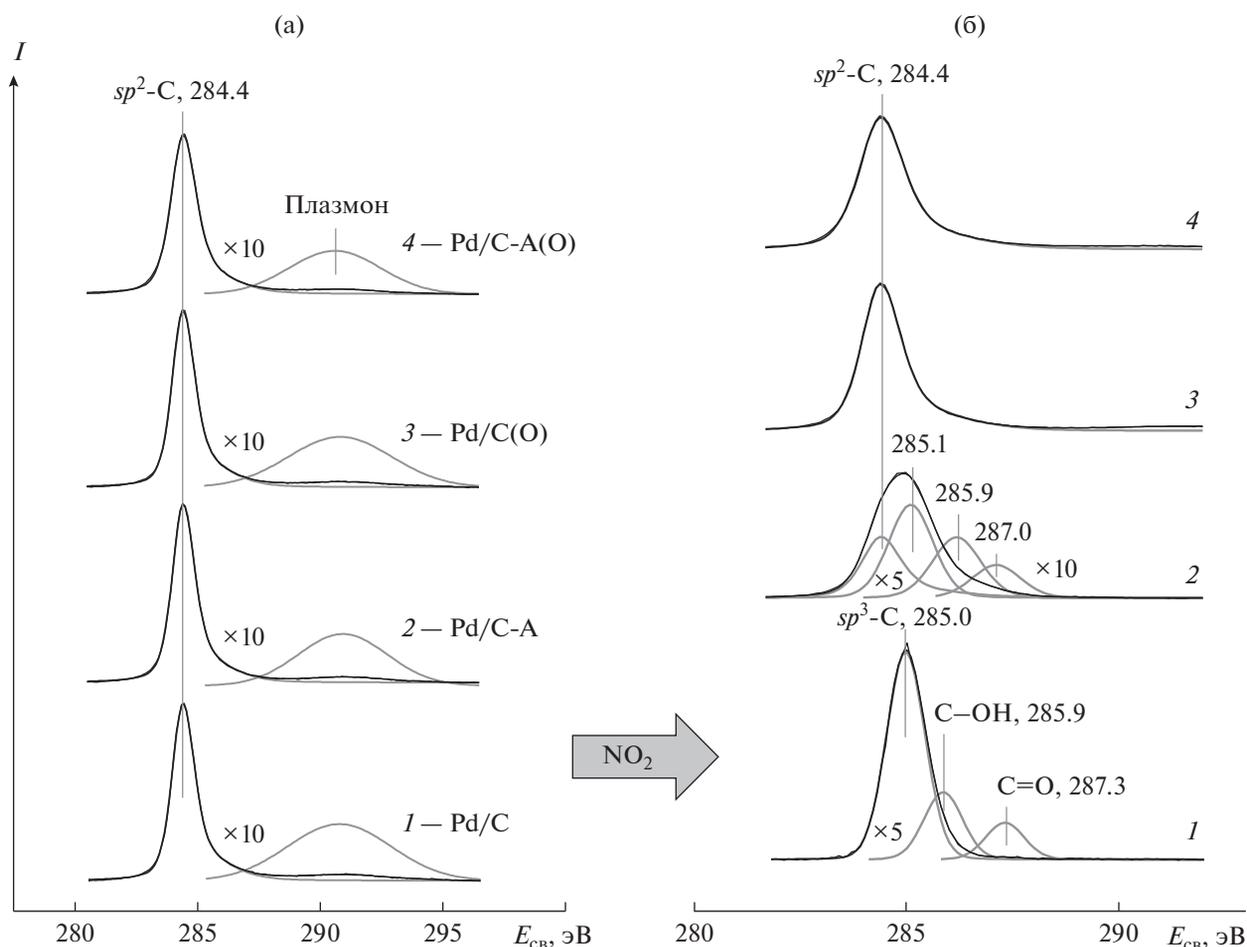


Рис. 1. Спектры C1s образцов Pd, нанесенного на ВОПГ с различной предварительной подготовкой поверхности, до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

обработки в NO_2 . Перед нанесением металла графит был подвергнут различным процедурам предварительной подготовки. Условия, в которых обрабатывали графит и в которых в дальнейшем выполняли взаимодействие полученных образцов палладия с NO_2 , указаны в табл. 1. Во всех спектрах, представленных на рис. 1а, присутствует линия с энергией связи $E_{CB} = 284.4$ эВ и характерной асимметричной формой, которая отвечает sp^2 -гибридному углероду в составе графита [32–36]. На “хвосте” линии виден пик плазмонных потерь при 290.6 эВ [33–35, 37, 38]. После взаимодействия с NO_2 спектр образца, приготовленного напылением Pd на исходный ВОПГ (Pd/C), претерпевает существенные изменения, которые проявляются в исчезновении линии с $E_{CB} = 284.4$ эВ, принадлежащей sp^2 -гибридному углероду, и появлении новых линий с большими значениями энергии связи (рис. 1б, спектр 1). Дополнительные линии C1s, зарегистрированные в спектре 1 после взаимодействия с NO_2 , были отнесены sp^3 -

гибридным атомам углерода, не имеющим связей с атомами кислорода (285.0 эВ) [34, 39–42], атомам углерода с одинарными связями C–O в эфирных и фенольных группах (285.9 эВ) [26, 40–47] и двойными связями C=O в карбонильных группах (287.3 эВ) [26, 43, 46, 48–51].

Похожие изменения происходят и в образце палладия, напыленного на графит, предварительно подвергнутый ионному травлению (Pd/C-A) (рис. 1б, спектр 2), но, судя по присутствию в спектре линии с $E_{CB} = 284.4$ эВ, степень превращения sp^2 -углерода при этом ниже, чем в образце Pd/C. В случае окисленных образцов, в методику приготовления которых была включена стадия обработки углеродного носителя атмосферным воздухом, регион C1s не претерпевал каких-либо существенных изменений, как это следует из парного сравнения соответствующих спектров 3 и 4 на рис. 1а и 1б.

На рис. 2 приведены спектры образцов, записанные в регионе Pd3d до (рис. 2а) и после

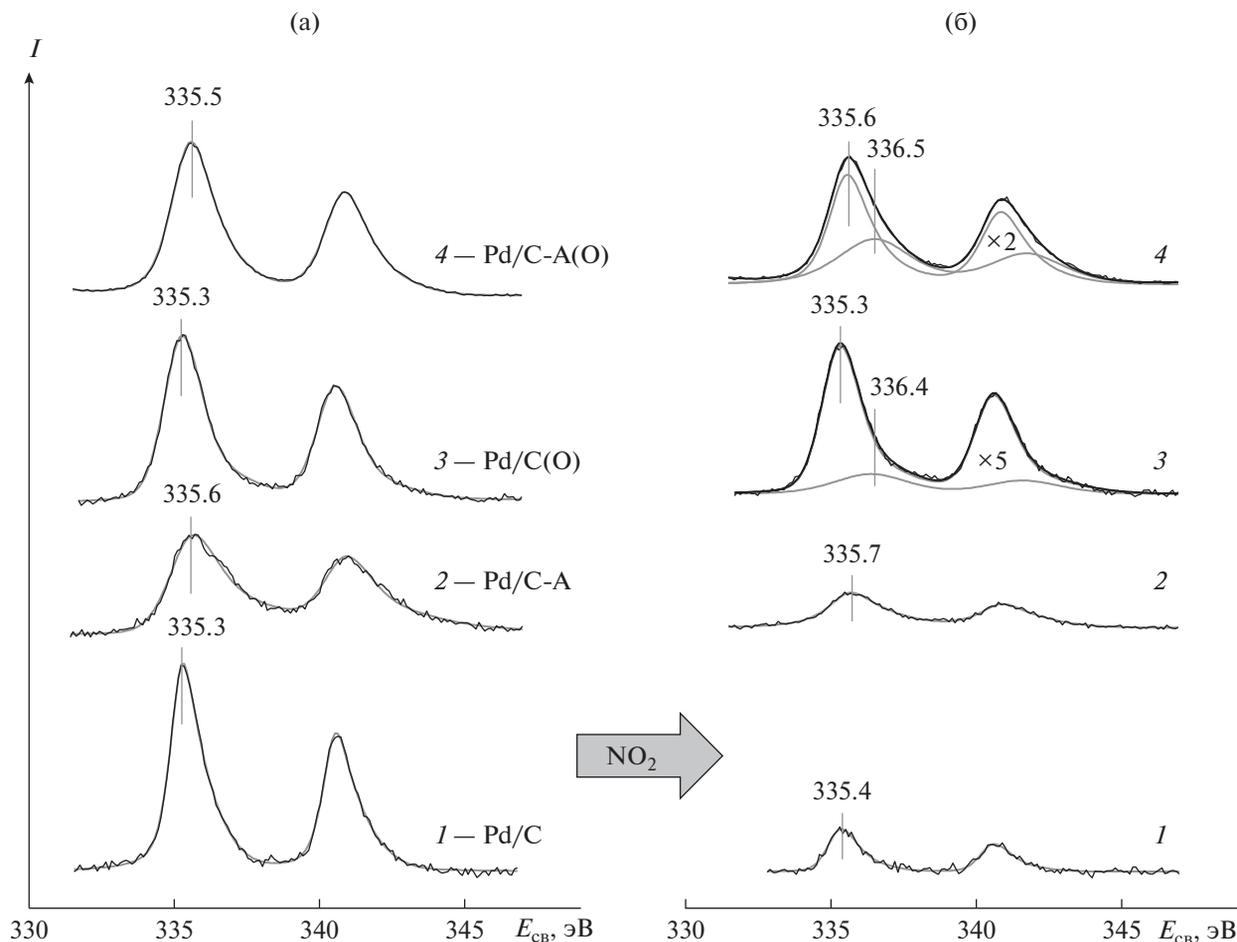


Рис. 2. Спектры Pd3d образцов Pd, нанесенного на ВОПГ с различной предварительной подготовкой поверхности, до (а) и после (б) взаимодействия с NO₂ в условиях, указанных в табл. 1.

(рис. 2б) обработки в NO₂. У всех образцов в исходном состоянии (рис. 2а) спектр представлен одним дублетом с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.3\text{--}335.6$ эВ и асимметричной формой спин-орбитальных компонент, характерной для палладия в металлическом состоянии. Энергия связи в образцах несколько выше, чем у массивного металла (335.2 эВ), что соответствует $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})$ наночастиц палладия, нанесенных на углеродные носители [24, 26, 38, 52–54]. После взаимодействия с NO₂ образцов Pd/C и Pd/C-A положение линий Pd3d и их форма не претерпевают существенных изменений, что указывает на сохранение частицами палладия их первоначального металлического состояния (рис. 2б). В то же время интенсивность линий Pd3d падает. В окисленных образцах Pd/C(O) и Pd/C-A(O) снижение интегральной интенсивности линии Pd3d после взаимодействия с NO₂ не столь заметно, но при этом наблюдается появление второго дублета с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.4\text{--}336.5$ эВ, который следует отнести оксиду палладия [55–65]. В об-

разце Pd/C-A(O) доля PdO в общем количестве нанесенного палладия составляет ~23%. При взаимодействии с NO₂ палладий в окисленных образцах демонстрирует поведение, схожее с ранее исследованной системой Pd/Сибунит, для которой образование оксида палладия наблюдалось после обработки в NO₂ при давлении 10⁻⁶–10⁻⁵ мбар и температурах $T \geq 200^\circ\text{C}$ [27].

До проведения взаимодействия с NO₂ Оже-спектры образцов в регионе Pd-*M*₄₅*IV* характеризуются двумя линиями с кинетическими энергиями 326.4–327.3 и 331.0–331.9 эВ (рис. 3а), которые следует приписать мелким частицам металлического палладия [62]. Поскольку положение линий после взаимодействия остается практически прежним, можно сделать вывод о том, что значительная часть палладия во всех образцах сохраняет металлическое состояние (рис. 3б). Для массивного оксида палладия PdO в данном регионе регистрируется одна широкая линия со сложной формой, среднее значение кинетической энергии которой $E_{\text{кин}} \approx 325$ эВ [61]. Наиболее су-

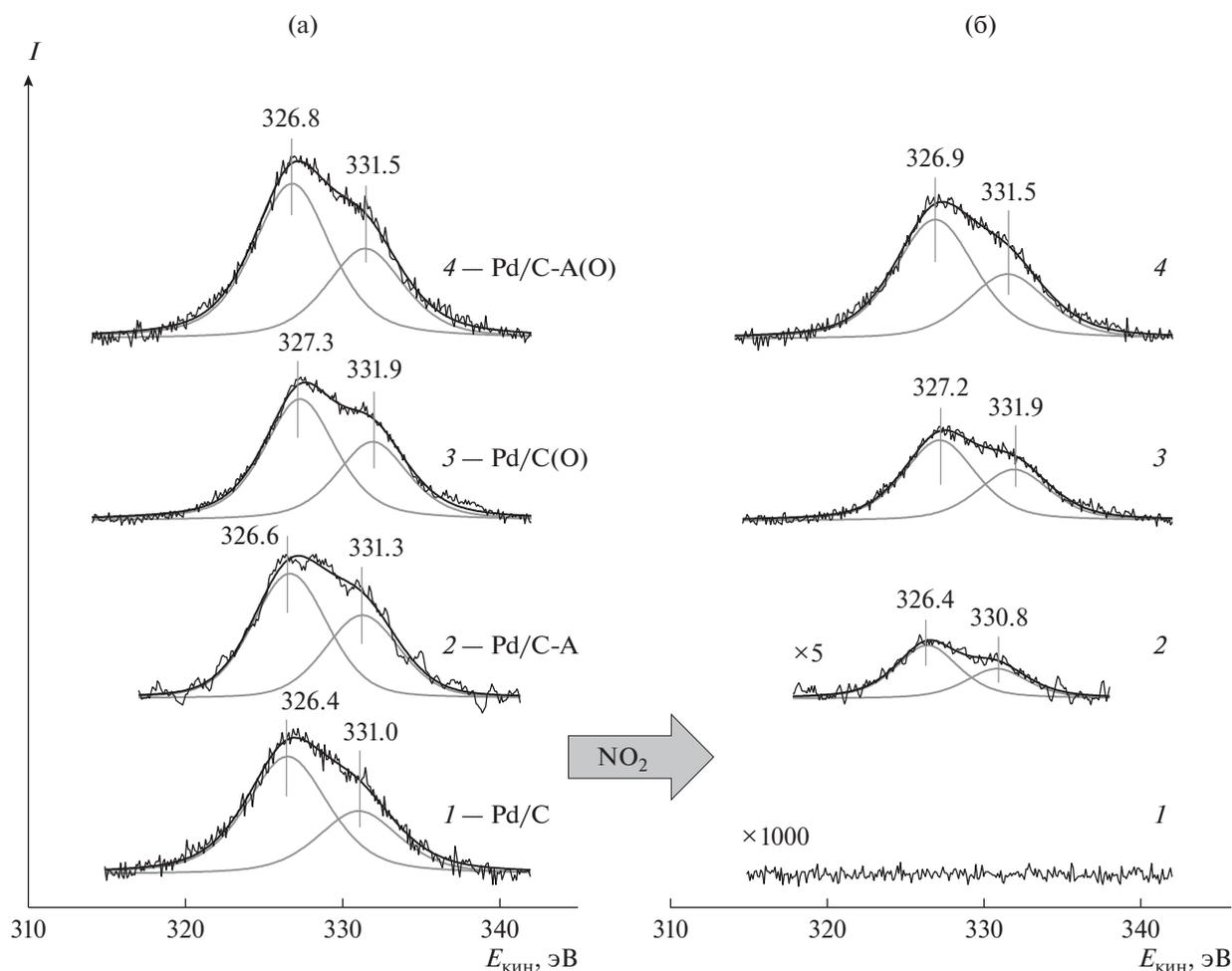


Рис. 3. Оже-спектры в регионе Pd- $M_{45}VV$ образцов Pd, нанесенного на ВОПГ с различной предварительной подготовкой поверхности, до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

шественные изменения после обработки в NO_2 происходят с интенсивностями линий Pd- $M_{45}VV$. Линии многократно ослабевают у образца Pd/C-A, а в спектре образца Pd/C становятся ненаблюдаемыми. Напротив, у окисленных образцов интенсивности Оже-линий уменьшаются незначительно (рис. 3б, спектры 3 и 4).

Снижение интенсивности линий палладия в результате взаимодействия образцов Pd/ВОПГ с NO_2 может происходить вследствие протекания двух различных процессов – увеличения размера частиц нанесенного металла (спекания) и внедрения частиц в приповерхностную область носителя (инкапсулирования). В обоих случаях при сохранении общего количества нанесенного палладия интенсивность падает за счет экранировки сигнала, в первом случае – для части атомов Pd другими атомами этого же металла, а во втором случае – для всех атомов в частицах Pd материалом носителя. Необходимо отметить, что Оже-линия Pd- $M_{45}VV$ чувствительнее к экранировке,

чем фотоэмиссионная линия Pd3d, благодаря существенно меньшей величине кинетической энергии у Оже-электронов, что обуславливает для них меньшую глубину выхода. Это должно приводить к более значительному ослаблению Оже-сигнала по сравнению с сигналом фотоэмиссионной линии, что и видно из спектров, представленных на рис. 2 и 3 для образцов Pd/C и Pd/C-A. Если взаимодействие с NO_2 ведет только к спеканию частиц палладия без их инкапсулирования носителем, то отношение интенсивностей двух линий, $I_{M_{45}VV}/I_{3d}$, по мере роста размера частиц должно снижаться с асимптотическим приближением к величине, присущей массивному металлу [28, 29]. Однако для образцов Pd/C и Pd/C-A падение отношения интенсивностей после обработки в NO_2 настолько велико, что его нельзя объяснить исключительно спеканием частиц. Таким образом, следует признать, что в процессе взаимодействия данных образцов с NO_2 происходит внедрение частиц металлического палладия в графит

[28, 29]. Для образцов Pd/C(O) и Pd/C-A(O) отношение интенсивностей уменьшается не столь существенно, и, следовательно, можно считать, что внедрение частиц палладия в носитель если и происходит, то в весьма незначительной степени.

Исследование линий кислорода для образцов, содержащих палладий, затруднено ввиду взаимного перекрывания линий $O1s$ и $Pd3p_{3/2}$. Тем не менее, для образцов Pd/C-A (рис. 4а) и Pd/C-A(O) (рис. 4б) удалось выполнить анализ данного спектрального региона и сравнить поведение этих образцов в отношении их взаимодействия с NO_2 . В спектре носителя ВОПГ-A (рис. 4а, спектр 1) присутствует одна малоинтенсивная линия $O1s$ с энергией связи 532.5 эВ. Спектр того же носителя, предварительно обработанного в кислороде, ВОПГ-A(O), характеризуется двумя линиями с $E_{cb}(O1s) = 531.2$ и 533.0 эВ и значительно большей интенсивностью (рис. 4б, спектр 1). Эти линии могут быть отнесены кислородсодержащим соединениям углерода соответственно с эфирными C—O—C или фенольными C—OH [26, 41, 43–46] и с карбонильными C=O [26, 43, 46, 48–51] группами. При анализе спектров в данном регионе для образцов с нанесенным палладием эти линии $O1s$ были учтены в предположении, что их энергии связи, ширина на половине высоты и отношение интенсивностей $I_{O1s(531.2)}/I_{O1s(533)}$ такие же, как и в спектре носителя ВОПГ-A(O) без палладия. При таких допущениях энергия связи линии $Pd3p_{3/2}$ в образцах Pd/C-A и Pd/C-A(O) до взаимодействия с NO_2 составляет 532.8 и 532.5 эВ соответственно (рис. 4а, спектр 2, и рис 4б, спектр 2), что на 0.3–0.5 эВ больше величины, измеренной для массивного палладия [55], вероятно, вследствие малого размера частиц. Металлическое состояние частиц подтверждается появлением у линии $Pd3p_{3/2}$ плазмона, отстоящего от основной линии на ~6 эВ выше по шкале энергий связи [55, 56]. Интенсивность линий кислорода в окисленном образце Pd/C-A(O) заметно уменьшается, а в образце Pd/C-A линии $O1s$ становятся неразличимыми на фоне линии $Pd3p_{3/2}$, по-видимому, в результате экранировки частицами палладия носителя со связанными с его поверхностью атомами кислорода. После обработки Pd/C-A в NO_2 в рассматриваемом регионе резко возрастает интенсивность линии $O1s$, приобретающей значение $E_{cb} = 533.5$ эВ, тогда как линия $Pd3p_{3/2}$ становится едва различимой на ее фоне (рис. 4а, спектр 3). У образца Pd/C-A(O) интенсивность линий $O1s$ увеличивается не столь существенно, но при этом обнаруживается изменение распределения между состояниями кислорода в пользу соединений с эфирными и фенольными группами, которым отвечает линия с энергией связи ~531 эВ (рис. 4б, спектр 3). Линия, принадлежащая палладию, претерпевает небольшое смещение в сторону

бóльших энергий связи на ~0.2 эВ, и интенсивность ее слегка уменьшается (рис. 4б, спектр 3).

Ранее устойчивость к окислителям углеродного носителя в системе Pd/C была нами продемонстрирована на примере взаимодействия образцов Pd/Сибунит с NO_2 , и было высказано предположение о том, что она обусловлена поверхностным кислородом, присутствующим в составе Сибунита [27]. В настоящем исследовании, а также в работах [28, 29] было показано, что взаимодействие NO_2 с палладием, нанесенным методом вакуумного напыления на графит, поверхность которого практически не содержит кислорода, уже при комнатной температуре приводит к интенсивному окислению углеродного материала, сопровождаемому разрушением 10–15 и более графеновых слоев и образованию поверхностных кислородсодержащих соединений углерода. Введение в состав ВОПГ кислорода путем его предварительной обработки на воздухе перед напылением палладия приводит к тому, что графит в системе Pd/O-ВОПГ становится устойчивым по отношению к NO_2 . При этом устойчивость графита возрастает с увеличением поверхностной концентрации кислорода. Основываясь на данном наблюдении, мы предполагаем, что как в Сибуните, так и в подвергнутом окислению графите атомы кислорода на поверхности углеродного материала блокируют центры, на которых могло бы инициироваться окисление. Максимально достигнутое в настоящей работе атомное отношение $[O]/[C]$ у ВОПГ-A после обработки на воздухе равно 0.024, что существенно меньше, чем у использованного в работе [27] Сибунита, для которого в исходном состоянии $[O]/[C]$ составляло 0.100, а после прогрева в вакууме при 300 и 600°C соответственно 0.075 и 0.058. Следует отметить, что в образце, приготовленном на ВОПГ, подвергнутом ионному травлению (Pd/C-A), графит демонстрирует несколько меньшую склонность к окислению, нежели в образце на ВОПГ, отожженном в вакууме (Pd/C). Такой результат кажется необычным, так как содержащий значительную концентрацию поверхностных дефектов ВОПГ-A должен бы легче окисляться в NO_2 . Ранее нами было высказано предположение, что наблюдаемая разница в поведении, вероятно, связана с большим содержанием палладия в образце Pd/C ($[Pd]/[C] = 0.0067$), нежели в образце Pd/C-A ($[Pd]/[C] = 0.0047$). Однако в свете полученных в настоящей работе результатов следует заключить, что причина состоит, по-видимому, в присутствии некоторого количества кислорода на поверхности ВОПГ-A ($[O]/[C] = 0.0035$), которого оказывается в несколько раз больше, чем у ВОПГ ($[O]/[C] = 0.0004$).

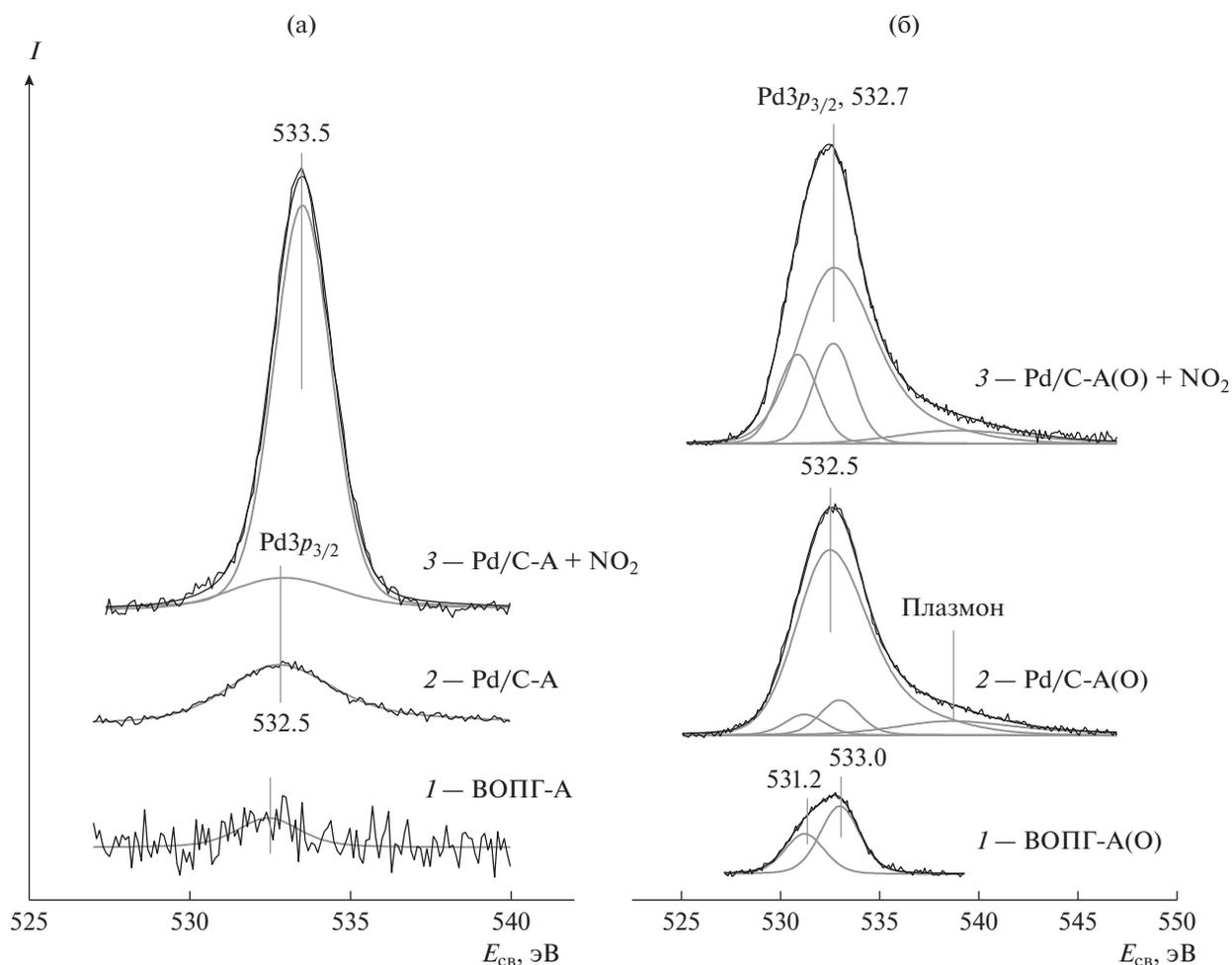


Рис. 4. Спектры в регионе $O1s + Pd3p_{3/2}$ графита, подвергнутого ионному травлению – ВОПГ-А (а, I) – и дополнительной обработке на воздухе при 300°C – ВОПГ-А(О) (б, I), а также образцов палладия, нанесенного на ВОПГ-А (а) и ВОПГ-А(О) (б) до (2) и после (3) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты показывают, что введение кислорода в состав поверхности ВОПГ на стадии приготовления модельных образцов с нанесенным палладием кардинально меняет их свойства по отношению к последующему взаимодействию с диоксидом азота. Так, обработка в NO_2 образцов Pd/C и Pd/C-A, для получения которых в качестве носителя использован ВОПГ с минимальным содержанием поверхностного кислорода, сопровождается интенсивным окислением графита и внедрением частиц палладия в его приповерхностные слои. В результате в спектрах РФЭС происходит резкое уменьшение интенсивности фото- и в еще большей степени Оже-линий палладия вследствие экранировки металла материалом носителя. При взаимодействии с NO_2 окисленных образцов Pd/C(O) и Pd/C-A(O), приготовленных с использованием ВОПГ с относительно высоким содержанием

кислорода на поверхности ($[O]/[C] \approx 0.01-0.02$), углеродный носитель остается практически неизменным, а частицы палладия окисляются с образованием оксида PdO. Кроме того, отношения интенсивностей линий палладия и углерода изменяются при этом незначительно, и, следовательно, структура поверхности в таких образцах не испытывает существенного разрушения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.М. Сорокину и А.Н. Саланову за определение размера частиц нанесенного палладия методами сканирующей туннельной и растровой электронной микроскопии (СТМ и РЭМ) соответственно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoon B., Wai C.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 17174.
2. *Mori A., Miyakawa Y., Ohashi E., Haga T., Maegawa T., Sajiki H.* // Org. Lett. 2006. V. 8. P. 3279.
3. *Делий И.В., Симакова И.Л.* // Изв. Акад. Наук, сер. хим. 2008. Т. 57. С. 2020.
4. *Deliy I.V., Simakova I.L., Ravasio N., Psaro R.* // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 357. P. 170.
5. *Monguchi Y., Mizuno M., Ichikawa T., Fujita Y., Murakami E., Hattori T., Maegawa T., Sawata Y., Sajiki H.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. P. 10939.
6. *Althikrallah H., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1171.
7. *Ukisu Y., Miyadera T.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 81. P. 305.
8. *Chen L., Yang K., Liu H., Wang X.* // Carbon. 2008. V. 46. P. 2137.
9. *Yuan Z., Stephan R., Hanf M.C., Becht J.M., Le Drian C., Hugentobler M., Harbich W., Wetzel P.* // Eur. Phys. J. D. 2011. V. 63. P. 401.
10. *Song S., Wang Y., Yan N.* // Molec. Cat. 2018. V. 454. P. 87.
11. *Li F., Zhang B., Wang E., Dong S.* // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 422. P. 27.
12. *Gao G.-Y., Guo D.-J., Li H.-L.* // J. Power Sources. 2006. V. 162. P. 1094.
13. *Mazumder V., Sun S.* // J. Amer. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 4588.
14. *Chen L., Hu G., Zou G., Shao S., Wang X.* // Electrochem. Comm. 2009. V. 11. P. 504.
15. *Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolev V.A., Likhonobov V.A., Chuvilin A.V., Bogdanov S.V.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 435.
16. *Simonov P.A., Likhonobov V.A.* Physicochemical Aspects of Preparation of Carbon-Supported Noble Metal Catalysts. In: Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces. CRC Press, Eds. A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas. 2003, Ch. 12, P. 409.
17. *Simakova O.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Simakova I.L.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 95. P. 3.
18. *Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А., Голубина Е.В., Смирнов В.В., Стахеев А.Ю., Телегина Н.С., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 784.
19. *Gudarzi D., Simakova O.A., Hernández Carucci J.R., Biasi P.D., Eränen K., Kolehmainen E., Turunen I., Murzin D.Y., Salmi T.* // Chem. Eng. Trans. 2010. V. 21. P. 925.
20. *Романенко А.В., Воропаев И.Н., Абдуллина Р.М., Чумаченко В.А.* // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 33.
21. *Симонов П.А., Романенко А.В., Лихолобов В.А.* // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 40.
22. *Бельская О.Б., Мироненко Р.М., Гуляева Т.И., Тренихин М.М., Лихолобов В.А.* // Изв. Акад. Наук, сер. хим. 2018. № 1. С. 71.
23. *Lokteva E.S., Golubina E.V.* // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. P. 609.
24. *Golub E.S., Beloshapkin S., Gusel'nikov A.V., Bolotov V.A., Parmon V.N., Bulushev D.A.* // Energies. 2019. V. 12. P. 3885.
25. *Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Теме-рев В.Л., Цырульников П.Г.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. С. 479.
26. *German D., Pakrieva E., Kolobova E., Carabineiro S.A.C., Stucchi M., Villa A., Prati L., Bogdanchikova N., Corberán V.C., Pestryakov A.* // Catalysts. 2021. V. 11. P. 115.
27. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Симонов П.А., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. С. 602.
28. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 568.
29. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 893.
30. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Co, 1992.
31. *Калинкин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371.
32. *Schnyder B., Alliata D., Kotz R., Siegenthaler H.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 173. P. 221.
33. *Yang D.-Q., Sacher E.* // Surf. Sci. 2002. V. 504. P. 125.
34. *Rousseau B., Estrade-Szwarckopf H., Thomann A.-L., Brault P.* // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 591.
35. *Blume R., Rosenthal D., Tessonnier J.-P., Li H., Knop-Gericke A., Schlogl R.* // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 2871.
36. *Susi T., Pichler T., Ayala P.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P.177.
37. *Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* // Langmuir. 2007. V. 23. P. 8932.
38. *Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granozzi G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 2923.
39. *Merel P., Tabbal M., Chaker M., Moisa S., Margot J.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 136. P. 105.
40. *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.
41. *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.

42. Kovtun A., Jones D., Dell'Elce S., Treossi E., Liscio A., Palermo V. // *Carbon*. 2019. V. 143. P. 268.
43. Stanczyk K., Dziembaj R., Piwowarsca Z., Witkowski S. // *Carbon*. 1995. V. 33. P. 1383.
44. Kostecki R., Schnyder B., Alliata D., Song X., Kinoshita K., Kotz R. // *Thin Solid Films*. 2001. V. 396. P. 36.
45. 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.
46. Hou S., Su S., Kasner M.L., Shah P., Patel K., Madarang C.J. // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 501. P. 68.
47. Ghosh B., Sarma S., Pontsho M., Ray S.C. // *Diamond Relat. Mater.* 2018. V. 89. P. 35.
48. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrice C.A., Ruoff R.S. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 145.
49. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R. // *Catal. Today*. 2010. V. 150. P. 2.
50. Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P., Hamilton J. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 17009.
51. Ansón-Casaosa A., Puértolas J.A., Pascual F.J., Hernández-Ferrera J., Castell P., Benito A.M., Maser W.K., Martínez M.T. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 301. P. 264.
52. Nosova L.V., Stenin M.V., Nogin Yu.N., Ryndin Yu.A. // *Appl. Surf. Sci.* 1992. V. 55. P. 43.
53. Aiyer H.N., Vijayakrishnan V., Subbanna G.N., Rao C.N.R. // *Surf. Sci.* 1994. V. 313. P. 392.
54. Glyzdova D.V., Afonasenko T.N., Khratov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Shlyapin D.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 600. P. 117627.
55. Смирнов М.Ю., Клембовский И.О., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. С. 750.
56. Zemlyanov D., Azalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B. // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 983.
57. Kibis L.S., Titkov A.I., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. P. 9248.
58. Peuckert M. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 2481.
59. Fleisch T.H., Mains G.J. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 5317.
60. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hufner S. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 3987.
61. Militello M.C., Simko S.J. // *Surf. Sci. Spectra*. 1997. V. 3. P. 395.
62. Brun M., Berthet A., Bertolini J.C. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1999. V. 104. P. 55.
63. Mirkelamoglu B., Karakas G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 299. P. 84.
64. Titkov A.I., Salanov A.N., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 4119.
65. Wang J., Yun Y., Altman E.I. // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 3497.

Stabilization of a Carbon Support by Surface Oxygen with Respect to Nitrogen Dioxide in the Pd/HOPG Model System

M. Yu. Smirnov¹, *, A. V. Kalinkin¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Borshkov Institute of Catalysis SB RAS, Ave. Lavrentiev, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method has been used to study the effect of oxygen on the surface of a carbon support on the result of NO₂ interaction with model systems prepared by evaporation of palladium on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). For Pd/HOPG samples with an atomic ratio [O]/[C] ≤ 0.0035, graphite oxidized with the destruction of its structure to a depth of 10–15 graphene layers. In this case, palladium particles remained in the metallic state and penetrated into the subsurface layer of the support due to the deep oxidation of the adjacent carbon atoms. At the atomic ratio [O]/[C] ≈ 0.01–0.02, the result of the interaction changed dramatically. In this case, the HOPG remained stable, and the palladium particles were oxidized to form an oxide. This finding explained the high stability of supported palladium catalysts prepared on Sibunit carbon supports in reactions of oxidation catalysis.

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