

УДК 546.92:546.97:546.621:546.172.6-31:541.128.13

**ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ С NO_x**

© 2007 М.Ю. Смирнов*, А.В. Калинин, В.И. Бухтияров

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 20 марта 2007 г.*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано взаимодействие модельных платиновых и родиевых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, с NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O₂). Показано, что при проведении реакции при комнатной температуре на поверхности оксидного носителя образуются нитрат-ионы NO_{3,s}⁻, характеризующиеся линиями N1s при 407,4 эВ и O1s при 533,1 эВ, и нитрит-ионы NO_{2,s}⁻, характеризующиеся линией N1s с энергией связи 404,7 эВ. Параллельно наблюдается смещение линий Pt4f и Rh3d нанесенных частиц платинового металла в область больших энергий связи на 0,5—1,0 и 0,7—1,2 эВ соответственно. Предполагается, что увеличение энергий связи может происходить вследствие изменения химического состояния платинового металла, связанного с растворением кислорода в объеме частиц. При проведении реакции NO_x с Pt/Al₂O₃ при 200 °С наблюдается образование оксида платины, характеризующегося линией Pt4f_{7/2} с энергией связи 72,3 эВ.

Ключевые слова: модельные катализаторы Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃, реакция со смесью NO и кислорода, поверхностные нитрат-ионы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Среди вредных веществ в составе выхлопных газов автомобилей основное место занимают монооксид углерода, углеводороды, а также оксиды азота. Нейтрализация последних приобретает все большую актуальность в связи с разработкой и вводом в эксплуатацию нового поколения бензиновых двигателей, работающих при значительном избытке воздуха в рабочей смеси [1, 2]. В связи с этим важной задачей является создание новых каталитических систем, предназначенных специально для утилизации оксидов азота NO_x, и в то же время становится актуальным исследование механизма взаимодействия NO и NO₂ с другими компонентами катализаторов очистки выхлопных газов.

Цель настоящей работы состоит в исследовании методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) природы продуктов, образующихся при взаимодействии NO_x с катализаторами Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃ — традиционными компонентами в составе нейтрализаторов выхлопных газов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах был использован спектрометр VG ESCA-3 (Англия) с остаточным давлением в камере анализатора < 5×10⁻⁹ Торр. Рентгеновские фотоэлектронные спектры записыва-

* E-mail: smirnov@catalysis.ru

ли, используя немонахроматическое излучение MgK_{α} ($h\nu = 1253,6$ эВ), получаемое при напряжении и токе на рентгеновской трубке 8,5 кВ и 20 мА соответственно. Потенциал пропускания энергоанализатора соответствовал параметру $h\nu = 20$ В. Перед проведением экспериментов шкала энергий связи спектрометра была откалибрована по положению линий металлических золота и меди, $Au4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Обработку фотоэмиссионных спектров производили после вычитания фона, аппроксимированного функцией Ширли. Энергию связи (binding energy, BE) линий в спектрах РФЭС определяли по отношению к $BE(Al2p)$ или $BE(Al2s)$, которые для оксида алюминия принимались равными 74,5 и 119,3 эВ соответственно.

Образцы модельных катализаторов получали в камере подготовки спектрометра по методике, описанной в работах [3, 4]. Образцы Al_2O_3 готовили в виде тонкой пленки путем напыления металлического алюминия в кислороде при давлении 10^{-5} Торр на очищенную поверхность танталовой фольги. Пленку дополнительно прогревали в кислороде и вакууме при 400 °С. Нагрев осуществляли путем пропускания переменного тока через танталовую фольгу; температуру измеряли с помощью приваренной к фольге хромель-алюмелевой термопары. Толщина пленки Al_2O_3 составляла ≥ 100 Å, на что указывает практически полная экранировка линий танталовой подложки. Платину или родий наносили на поверхность Al_2O_3 напылением соответствующего металла в вакууме. Концентрацию Pt и Rh определяли по атомному отношению Pt/Al и Rh/Al, которое вычисляли, используя интенсивность линий $Pt4f$ и $Rh3d$ в спектре с учетом фактора атомной чувствительности [5]. Образцы модельных катализаторов подвергали обработке в камере подготовки в смеси NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O₂) при заданной температуре, после чего их без контакта с атмосферой перемещали в аналитическую камеру для записи спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В процессе напыления платины на поверхность тонкой пленки оксида алюминия в РФЭС спектре наблюдается появление и монотонный рост дублета $Pt4f_{7/2}$ — $Pt4f_{5/2}$, который перекрывается с линией $Al2p$. Для оценки вклада, который вносит линия $Al2p$, были определены ее параметры по отношению к параметрам другой характеристической линии — $Al2s$ в спектре Al_2O_3 . Измерения, выполненные для чистых пленок Al_2O_3 , показали, что разность энергий связи $\Delta BE = BE(Al2s) - BE(Al2p)$ равна $44,8 \pm 0,05$ эВ, а отношение интенсивности линий $Al2s$ и $Al2p$ и их ширины на половине высоты (ПШПВ) составляют $1,12 \pm 0,05$ и $1,25 \pm 0,02$ соответственно. Энергия связи и другие параметры линии $Pt4f_{7/2}$ частиц нанесенной платины были определены после вычитания вклада, приносимого линией $Al2p$. С увеличением концентрации платины на поверхности оксида алюминия значение $BE(Pt4f_{7/2})$ уменьшается, и линия $Pt4f$ становится уже. При максимально достигнутой концентрации платины энергия связи $Pt4f_{7/2}$ приобретает значение 71,1 эВ, близкое к характерному для массивной металлической платины (71,2 эВ) [5, 6]. Для минимального количества нанесенной платины, когда размер частиц Pt относительно невелик, значение $BE(Pt4f_{7/2})$ составляет 72,4 эВ. Подобное увеличение энергии связи линии $Pt4f_{7/2}$ с уменьшением размера частиц платины наблюдалось ранее при нанесении Pt на другие непроводящие оксидные материалы: TiO_2 [7, 8], SiO_2 [9]. Для систем металл – непроводящий носитель данное явление носит общий характер, и его принято связывать с эффектом конечного состояния, приводящим к увеличению энергии связи остовных уровней металла вследствие менее эффективной экранировки положительной дырки, возникающей в процессе фотоэмиссии электрона с этих уровней [10].

При напылении Rh на поверхность оксида алюминия в спектре появляется линия $Rh3d$ с энергией связи $Rh3d_{5/2}$, изменяющейся от 308,2 до 307,4 эВ по мере увеличения количества нанесенного родия. Так же, как и в случае нанесения Pt на Al_2O_3 , при максимально достигнутой поверхностной концентрации родия значение $BE(Rh3d_{5/2})$ становится близким к величине энергии связи, характерной для массивного металла (307,2 эВ) [5].

Исследованию поведения модельных катализаторов предшествовало проведение взаимодействия NO_x с чистым оксидом алюминия. После обработки пленки Al_2O_3 в NO_x при комнатной температуре в РФЭС спектре появляется интенсивная линия $N1s$ с энергией связи 407,4 эВ,

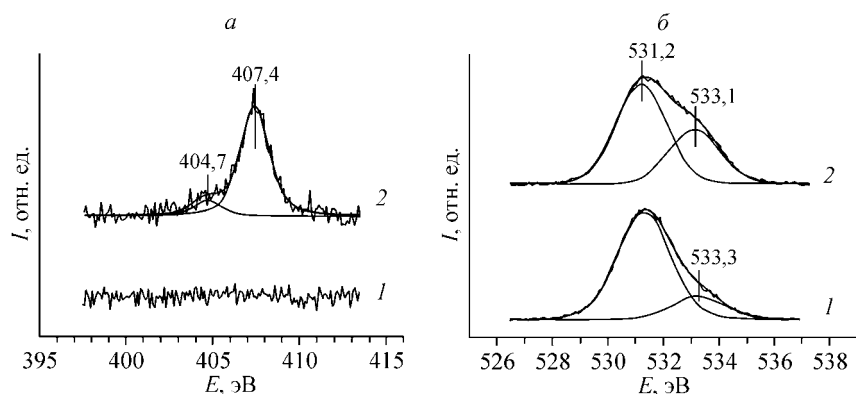


Рис. 1. РФЭ спектры в области N1s (а) и O1s (б), полученные до (1) и после (2) обработки Al₂O₃ в NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O₂) при комнатной температуре в течение 10 мин

принадлежащая нитрат-ионам NO_{3,s}⁻, а также слабая линия с энергией связи 404,7 эВ, отнесенная к нитрит-ионам NO_{2,s}⁻ (рис. 1, а). В спектре исходного оксида в районе O1s наблюдаются две линии, более интенсивная из которых имеет энергию связи 531,2 эВ, характерную для Al₂O₃, а менее интенсивная линия с энергией связи 533,3 эВ может быть отнесена к гидроксильному покрытию на поверхности оксида (OH⁻, H₂O_s) (см. рис. 1, б). После реакции с NO_x интенсивность второй линии существенно возрастает, что также можно связать с образованием на поверхности Al₂O₃ нитрат- и нитрит-ионов, поскольку линия O1s этих ионов также появляется в данном интервале энергий связи. Ранее на основе данных, полученных методами колебательной спектроскопии, сообщалось, что при взаимодействии Al₂O₃ со смесью NO и кислорода в условиях, близких к использованным в настоящей работе, происходит образование нитрат- и нитрит-ионов, различным образом координированных поверхностными катионами Al³⁺ [11, 12].

При взаимодействии Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃ с NO_x при комнатной температуре в области N1s появляются интенсивная линия с энергией связи 407,4 эВ и слабая линия с BE(N1s) = 404,7 эВ, а в области O1s заметно возрастает интенсивность линии с BE = 533,1 эВ, что свидетельствует об образовании главным образом нитрат-ионов и некоторого количества нитрит-ионов на поверхности Al₂O₃. Оценка атомных отношений N/Al и O/Al, выполненная для нитрат-ионов на основе измерений интенсивности соответствующих фотоэмиссионных линий, показывает, что для нитратов, полученных как на чистой поверхности оксида алюминия, так и на всех образцах

Т а б л и ц а 1

Атомные отношения N/Al и O/Al в нитрат-ионах на поверхности образцов Pt/Al₂O₃ с разными концентрациями нанесенной платины после их обработки в NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O₂) при комнатной температуре в течение 10 мин

Атомное отношение Pt/Al	Атомное отношение NO _{3,s} ⁻ /Al	
	N/Al, × 3	O/Al
0	0,52	0,51
0,04	0,49	0,52
0,21	0,52	0,50
0,31	0,50	0,46

катализаторов, содержащих различное количество платины, атомные отношения N/Al и O/Al сохраняют примерно постоянные значения (табл. 1). Таким образом, достигаемая в реакции с NO_x концентрация NO_{3,s}⁻ оказывается пропорциональной доле свободной от частиц платины поверхности Al₂O₃.

Наряду с образованием нитрат- и нитрит-ионов на поверхности оксидного носителя взаимодействие модельных катализаторов с NO_x при комнатной температуре приводит к изменению величины энергии связи линий Pt4f_{7/2} и Rh3d_{5/2}. На рис. 2 приведены РФЭ спектры, записанные в области Pt4f для образцов Pt/Al₂O₃ с разным количеством нанесенной платины до и после обработки в NO_x при комнатной температуре в течение 10 мин. Численные значения энергии связи и ПШПВ линии Pt4f_{7/2} приведены в табл. 2. Видно, что во всех случаях,

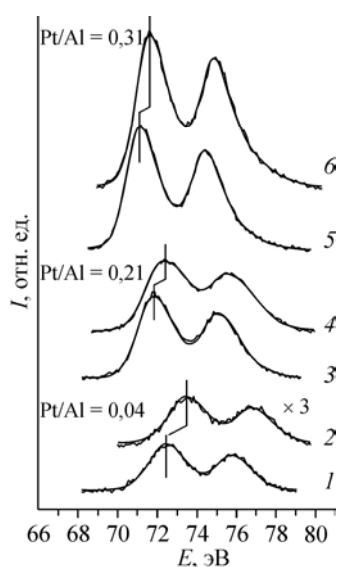


Рис. 2. РФЭ спектры в области Pt4f, полученные для модельных катализаторов Pt/Al₂O₃ с разной поверхностной концентрацией Pt до (1, 3, 5) и после (2, 4, 6) обработки в NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O₂) при комнатной температуре в течение 10 мин

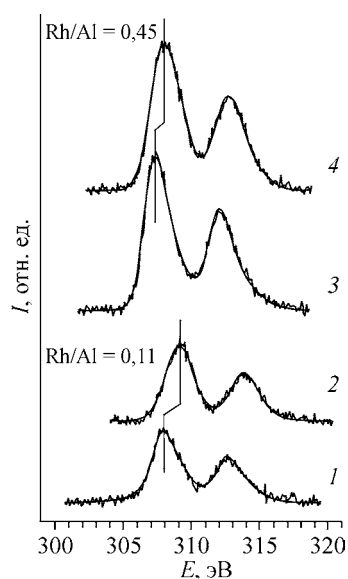


Рис. 3. РФЭ спектры в области Rh3d, полученные для модельных катализаторов Rh/Al₂O₃ с разной поверхностной концентрацией Rh до (1, 3) и после (2, 4) обработки в NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O₂) при комнатной температуре в течение 10 мин

Т а б л и ц а 2

Изменение энергии связи и ПШПВ линии Pt4f_{7/2} модельных катализаторов Pt/Al₂O₃ при обработке в NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O₂) при комнатной температуре в течение 10 мин

Атомное отношение Pt/Al	Образец / обработка	Энергия связи Pt4f _{7/2} , эВ	ПШПВ Pt4f _{7/2} , эВ	Атомное отношение Pt/Al	Образец / обработка	Энергия связи Pt4f _{7/2} , эВ	ПШПВ Pt4f _{7/2} , эВ
0,04	Pt/Al ₂ O ₃	72,4	2,05	0,31	Pt/Al ₂ O ₃	71,1	1,6
	+ NO _x , 30 °C, 10 мин	73,45	2,1		+ NO _x , 30 °C, 10 мин	71,6	1,6
0,21	Pt/Al ₂ O ₃	71,8	1,9	~ 2	Pt/Al ₂ O ₃	71,1	1,5
	+ NO _x , 30 °C, 10 мин	72,3	2,0		+ NO _x , 30 °C, 15 ч	71,2	1,5

продемонстрированных на рис. 2, линия Pt4f после реакции смещается в сторону больших энергий связи на 0,5—1,0 эВ, причем смещение тем больше, чем меньше концентрация платины в образце. Интенсивность и ширина линии Pt4f в ходе взаимодействия Pt/Al₂O₃ с NO_x практически не меняются (см. табл. 2). При очень большом количестве напыленной платины (атомное отношение Pt/Al ~ 2) обработка в NO_x не вызывает существенных изменений в спектре Pt4f (табл. 2).

На рис. 3 показаны спектры в области Rh3d, характеризующие изменения, происходящие при взаимодействии с NO_x образцов Rh/Al₂O₃, отличающихся атомным отношением Rh/Al. Численные значения энергии связи и ПШПВ линии Rh3d_{5/2} приведены в табл. 3. Взаимодействие NO_x с образцами, имеющими отношение Rh/Al, равное 0,11 и 0,45, приводит к смещению линии Rh3d в сторону больших энергий связи на 1,2 и 0,7 эВ, которое, таким образом, тем больше, чем меньше концентрация родия на поверхности оксида алюминия. При очень большом количестве нанесенного родия, соответствующем атомному отношению Rh/Al ~ 5,5, обработка в NO_x не вызывает каких-либо видимых изменений в спектре Rh3d.

Т а б л и ц а 3

Изменение энергии связи и ПШПВ линии $Rh3d_{5/2}$ модельных катализаторов Rh/Al_2O_3 при обработке в NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O_2) при комнатной температуре в течение 10 мин

Атомное отношение Rh/Al	Образец / обработка	Энергия связи $Rh3d_{5/2}$, эВ	ПШПВ $Rh3d_{5/2}$, эВ	Атомное отношение Rh/Al	Образец / обработка	Энергия связи $Rh3d_{5/2}$, эВ	ПШПВ $Rh3d_{5/2}$, эВ
0,11	Rh/Al_2O_3	307,9	2,0	~ 5,5	Rh/Al_2O_3	307,3	1,6
	+ NO_x , 30 °С, 10 мин	309,1	2,4		+ NO_x , 30 °С, 15 ч	307,3	1,6
0,45	Rh/Al_2O_3	307,3	1,8				
	+ NO_x , 30 °С, 10 мин	308,0	2,2				

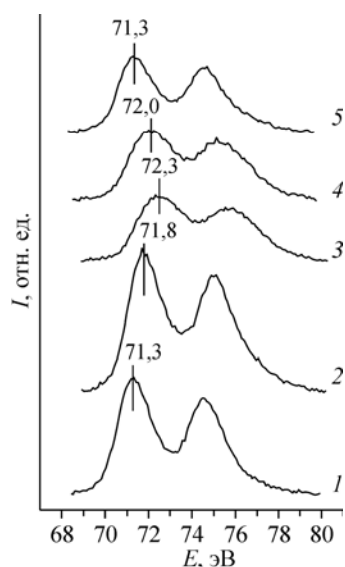


Рис. 4. РФЭ спектры в области $Pt4f$, полученные для модельного катализатора Pt/Al_2O_3 с отношением Pt/Al , равным 0,30, в исходном состоянии (1), после реакции с NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O_2) при комнатной температуре (2) и при 200 °С (3), а также после дальнейшего нагрева в вакууме при 100 (4) и 200 °С (5)

Рис. 4 демонстрирует влияние температуры обработки в NO_x модельного катализатора Pt/Al_2O_3 , приготовленного с атомным отношением $Pt/Al = 0,30$, на спектр $Pt4f$ нанесенных частиц платины. Аналогично показанному на рис. 2, после взаимодействия катализатора с NO_x при комнатной температуре линия $Pt4f$ смещается в область больших энергий связи на ~ 0,5 эВ. Важно отметить, что увеличение продолжительности реакции не приводит к дополнительным изменениям параметров линии $Pt4f$ (см. табл. 4). Проведенная после этого реакция при том же составе NO_x при 200 °С вызывает дополнительное смещение линии еще на ~ 0,5 эВ. Смещение сопровождается значительным уширением линии (см. табл. 4) и одновременно уменьшением ее интегральной интенсивности на ~30%. Судя по интенсивности линии $N1s$, после обработки Pt/Al_2O_3 нитрат-ионов образуется в несколько раз меньше, чем в реакции при комнатной температуре. Не исключено, что весь наблюдаемый при этом нитрат возникает не в ходе реакции с NO_x при заданной температуре, а во время последующего охлаждения образца до комнатной температуры в реакционной среде. Нагрев Pt/Al_2O_3 , подвергнутого обработке в NO_x , в вакууме при 100 °С вызывает лишь небольшое смещение линии $Pt4f$ на 0,3 эВ в область меньших энергий связи (см. рис. 4, табл. 4). Линия испытывает существенное смещение в результате нагрева в вакууме при 200 °С, так что энергия связи возвращается к исходному значению 71,3 эВ. Одновременно происходит сужение линии также до исходного значения ПШПВ (см. табл. 4). Интегральная интенсивность линии по сравнению с интенсивностью обработанного в NO_x катализатора практически не изменяется.

Т а б л и ц а 4

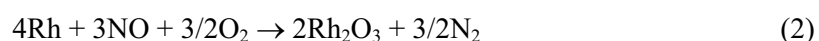
Изменение энергии связи и ПШПВ линии $Pt4f_{7/2}$ модельного катализатора Pt/Al_2O_3 ($Pt/Al = 0,30$) при обработке в NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O_2) при комнатной температуре и 200 °С и при последующем нагреве в вакууме

Условия обработки	Энергия связи $Pt4f_{7/2}$, эВ	ПШПВ $Pt4f_{7/2}$, эВ	Условия обработки	Энергия связи $Pt4f_{7/2}$, эВ	ПШПВ $Pt4f_{7/2}$, эВ
Исходный Pt/Al_2O_3	71,3	1,6	NO_x , 200 °С, 60 мин	72,3	2,2
NO_x , 30 °С, 10 мин	71,8	1,7	Нагрев в вакууме, 100 °С	72,0	2,1
NO_x , 30 °С, 40 мин	71,8	1,7	Нагрев в вакууме, 200 °С	71,3	1,7
NO_x , 200 °С, 10 мин	72,1	2,1			

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано в разделе "Экспериментальные результаты", обработка Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃ в NO_x (10 Торр NO + 10 Торр O₂) приводит, с одной стороны, к образованию на поверхности оксидного носителя нитрат- и нитрит-ионов, и с другой — к существенному увеличению энергии связи остовных линий Pt и Rh. Смещение линий Pt4*f* и Rh3*d* на 1÷1,5 эВ принято объяснять окислением нанесенных частиц Pt и Rh [13]. В литературе сообщается, что в массивных оксидах платины PtO и PtO₂ энергия связи Pt4*f*_{7/2} равна приблизительно ~72,5 и ~74,5 эВ соответственно [6, 13, 14]; BE(Rh3*d*_{5/2}) в Rh₂O₃ составляет ~308—309 эВ [5, 15]. Таким образом, смещение линии Pt4*f* до значения BE(Pt4*f*_{7/2}) = 72,3 эВ и одновременное уширение линии, наблюдаемое при высокотемпературной обработке в NO_x модельного катализатора Pt/Al₂O₃, может быть интерпретировано как результат окисления частиц нанесенной платины до состояния, близкого к PtO (см. рис. 4, табл. 4). Данное заключение находится в согласии с результатами, опубликованными в работе [16], где в реакции катализатора Pt/Al₂O₃ с NO₂ при давлении 0,5 Торр и температуре 350 °С методом РФЭС было зарегистрировано образование смеси оксидов PtO и PtO₂.

Окисление платиновых металлов в реакции со смесью NO и кислорода является благоприятным процессом с точки зрения термодинамики. Действительно, рассчитанные из справочных данных изменения стандартного термодинамического потенциала $\Delta G_{r,298}^0$ для реакций



являются существенно отрицательными величинами: -353,6 и -668,3 кДж/моль соответственно.

Тем не менее, несмотря на благоприятные термодинамические характеристики реакций (1) и (2), вопрос о возможности образования оксидов платиновых металлов при взаимодействии Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃ с NO_x при комнатной температуре остается дискуссионным. Результаты, представленные на рис. 2 и 3 и в табл. 2 и 3, показывают, что величина смещения линий Pt4*f* и Rh3*d* при проведении реакции с NO_x зависит от концентрации нанесенного металла на поверхности оксидного носителя. Поскольку с ростом поверхностной концентрации металла средний размер частиц металла увеличивается, эффект обработки в NO_x оказывается, таким образом, тем сильнее, чем мельче частицы. Когда количество нанесенного на поверхность Al₂O₃ металла невелико (Pt/Al = 0,04, Rh/Al = 0,11), при взаимодействии Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃ с NO_x получены значения BE(Pt4*f*_{7/2}) и BE(Rh3*d*_{5/2}), которые попадают в интервалы значений BE, характерных для массивных оксидов платины и родия. При максимально достигнутых концентрациях нанесенного металла (Pt/Al ~ 2 и Rh/Al ~ 5,5) в пределах точности определения энергии связи смещения линий Pt4*f* и Rh3*d* при взаимодействии с NO_x не происходит. Оценка толщины слоя *d_i* платины и родия при таких больших концентрациях нанесенного металла по ослаблению линий оксида алюминия [17] составляет *d_{Pt}* ≈ 10 Å и *d_{Rh}* ≈ 22 Å, на основании чего можно ожидать, что в данных образцах платиновый металл образует на поверхности оксида алюминия сплошную пленку, свойства которой близки к свойствам массивного металла. Для промежуточных концентраций нанесенных Pt (Pt/Al = 0,21, 0,31) и Rh (Rh/Al = 0,45) линии Pt4*f*_{7/2} и Rh3*d*_{5/2} после реакции с NO_x приобретают значения энергий связи, которые расположены между значениями, характерными для металлов и оксидов.

Основываясь на полученных результатах, можно предположить, что окисление нанесенных частиц платинового металла и соответствующих массивных металлов протекает по-разному. При окислении массивного металла на его поверхности формируется пленка оксида, толщина которой возрастает по мере увеличения глубины окисления, а электронные свойства самого металла, находящегося под пленкой оксида, остаются практически неизменными. При этом в РФЭ спектрах одновременно наблюдаются две линии, соответствующие металлу и оксиду, которые смещены одна относительно другой по шкале энергии связи на величину ≥ 1—1,5 эВ. В рассматриваемом нами случае окисления частиц платинового металла небольшого размера картина оказывается иной. При обработке в NO_x катализатора наблюдается един-

ственное состояние платины или родия, для которого $BE(Pt4f_{7/2})$ или $BE(Rh3d_{5/2})$ принимает промежуточное значение между соответствующими величинами, характерными для металла и оксида. Можно предположить, что на начальной стадии окисления частиц платинового металла происходит растворение в них кислорода, так что атомы растворенного кислорода распределяются по объему частицы более или менее равномерно. В таком случае с ростом концентрации растворенного кислорода следует ожидать монотонного смещения фотоэмиссионных линий металла в область больших энергий связи, что и наблюдается экспериментально. При этом следует отметить, что, по крайней мере, в случае нанесенной платины ширина линии $Pt4f$ после проведения реакции остается неизменной (см. табл. 2), указывая на сохранение однородности состояния атомов платины в катализаторе.

Если придерживаться концепции растворения кислорода в частицах нанесенного платинового металла, то величина смещения фотоэмиссионных линий $Pt4f_{7/2}$ и $Rh3d_{5/2}$ должна определяться концентрацией кислорода в частицах металла, достигаемой в условиях эксперимента. Наблюдаемое в настоящей работе монотонное уменьшение величины смещения линий $Pt4f_{7/2}$ и $Rh3d_{5/2}$ с увеличением концентрации нанесенного металла может свидетельствовать о том, что способность частиц платины и родия к растворению кислорода уменьшается с увеличением размера частиц. Здесь важно отметить, что увеличение экспозиции NO_x при комнатной температуре выше 10 мин не приводит к дополнительному увеличению энергии связи $Pt4f_{7/2}$, показанному для случая модельного катализатора Pt/Al_2O_3 в табл. 4. По-видимому, переход от растворения атомов кислорода в металле к фазе оксида является активированным, поскольку требует перестройки кристаллической решетки, и поэтому не может осуществиться при комнатной температуре.

Другая концепция, которая могла бы объяснить наблюдаемое поведение фотоэмиссионных линий платины и родия, основывается на изменении величины потенциала поверхности катализатора, происходящего в результате его взаимодействия с NO_x при комнатной температуре. Первоначально поверхность оксида алюминия содержит гидроксильное покрытие, которому в спектре $O1s$ отвечает линия с энергией связи 533,1 эВ. Гидроксильное покрытие создает на исходной поверхности оксида определенный потенциал. В результате взаимодействия со смесью NO и кислорода на поверхности образуются главным образом нитрат-ионы, вследствие чего потенциал поверхности Al_2O_3 изменяется. Если предположить, что поверхностный потенциал становится более отрицательным, то это должно приводить к уменьшению измеряемых величин энергий связи линий, принадлежащих оксиду алюминия, включая линии $Al2p$, $Al2s$ и $O1s$ (оксид), а также линий, характеризующих нитрат-ионы — $N1s$ и $O1s$ (нитрат). Энергию связи линий нанесенного металла определяли по отношению к $BE(Al2p)$ для родия и по отношению к $BE(Al2s)$ для платины. Например, $BE(Pt4f_{7/2})$ определяли по формуле:

$$BE(Pt4f_{7/2}) = BE^*(Pt4f_{7/2}) - BE^*(Al2s) + 119,3, \text{ эВ,}$$

где $BE^*(Pt4f_{7/2})$ и $BE^*(Al2s)$ — измеряемые (кажущиеся) значения энергии связи соответствующих линий. Из приведенной выше формулы следует, что уменьшение $BE^*(Al2s)$ из-за уменьшения величины поверхностного потенциала должно приводить к росту $BE(Pt4f_{7/2})$. Таким образом, благодаря изменению потенциала поверхности Al_2O_3 за счет образования на ней нитрат-ионов следует ожидать кажущегося смещения линий $Pt4f$ и $Rh3d$ в область больших энергий связи, которое не связано с изменением химического состояния нанесенных платиновых металлов.

С ростом концентрации нанесенного металла доля свободной поверхности Al_2O_3 уменьшается, и, соответственно, уменьшается концентрация поверхностных нитрат-ионов, достигаемая в реакции модельного катализатора с NO_x при комнатной температуре, что согласуется с результатами, приведенными в табл. 1. Уменьшение концентрации NO_3^- , в свою очередь, должно приводить к уменьшению абсолютной величины отрицательного потенциала, приобретаемого поверхностью. В этом случае смещение линий платины и родия должно быть тем сильнее, чем больше концентрация поверхностных нитрат-ионов и, соответственно, меньше количество на-

несенного платинового металла. Последнее находится в полном согласии с полученными в работе результатами (см. рис. 2 и 3, табл. 2 и 3).

Несмотря на разумность предположения о влиянии величины потенциала, приобретаемого поверхностью оксидного носителя (Al₂O₃), на энергию связи линий Pt4f_{7/2} и Rh3d_{5/2}, оно находится в противоречии с результатами, полученными нами ранее при исследовании взаимодействия приготовленного аналогичным способом модельного катализатора Pt/Al₂O₃ со смесью SO₂ (2 Торр) и кислорода (2 Торр) [3]. Когда реакцию проводили при температуре 300—400 °С, на поверхности оксида алюминия образовывались сульфат-ионы, причем достигаемые концентрации SO₄²⁻ в работе [3] и NO₃⁻ в настоящей работе, определяемые атомными отношениями S/Al и N/Al, были близки и составляли 0,1±0,15. По аналогии с нитрованием поверхности Al₂O₃ в случае ее сульфатации в реакции со смесью SO₂ + O₂ тоже следует ожидать возникновения на поверхности отрицательного потенциала, который мог бы привести к смещению линии Pt4f в область больших энергий связи. Однако энергия связи Pt4f_{7/2}, определенная по отношению к BE(Al2s), в реакции Pt/Al₂O₃ со смесью SO₂ + O₂ сохраняла постоянное значение, равное 71,3—71,4 эВ, характерное для нанесенных частиц платины в металлическом состоянии. Очевидно, что разница между двумя реакционными средами — NO + O₂ и SO₂ + O₂ — состоит в том, что первая обладает окислительными свойствами, а вторая — нет. Таким образом, для объяснения поведения линий Pt4f и Rh3d в реакциях модельных катализаторов Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃ с NO_x при комнатной температуре более предпочтительной является гипотеза об изменении химического состояния платинового металла. На настоящий момент изменение химического состояния связывается с растворением атомов кислорода в частице нанесенного платинового металла.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 07-03-00266) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epling W.S., Campbell L.E., Yezerets A. et al. // Catal. Rev. – 2004. – **46**. – P. 163.
2. Liu Z., Woo S.I. // Ibid. – 2006. – **48**. – P. 43.
3. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Пауш А.В. и др. // Кинетика и катализ. – 2003. – **44**. – С. 629.
4. Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Pashis A.V. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 11712.
5. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. J. Chastain. – Perkin-Elmer Co, 1992.
6. Kaushik V.K. // Z. Phys. Chem. – 1991. – **173**. – P. 105.
7. Huizinga T., Van t'Blik H.F.J., Vis J.C., Prins R. // Surf. Sci. – 1983. – **135**. – P. 580.
8. Parmigiani F., Kay E., Bagus P.S., Nelin C.J. // J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom. – 1985. – **36**. – P. 257.
9. Steinrück H.-P., Pesty F., Zhang L., Madey T.E. // Phys. Rev. B. – 1995. – **51**. – P. 2427.
10. Citrin P.H., Wertheim G.K. // Ibid. – 1983. – **27**. – P. 3176.
11. Westerberg B., Fridell E. // J. Mol. Catal. A. – 2001. – **165**. – P. 249.
12. Prinetto F., Ghiotti G., Nova I. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 12732.
13. Zafeiratos S., Papakonstantinou G., Jacksic M.M., Neophytides S.G. // J. Catal. – 2005. – **232**. – P. 127.
14. Peuckert M., Bonzel H.P. // Surf. Sci. – 1984. – **145**. – P. 239.
15. Contour J.P., Mouvier G., Hoogewys M., Leclere C. // J. Catal. – 1977. – **48**. – P. 217.
16. Olsson S., Fridell E. // Ibid. – 2002. – **210**. – P. 340.
17. Бриггс Д., Сух М.П. (ред.) Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Мир, 1987.