

УДК 544.723.54:546.174

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНЫХ NSR КАТАЛИЗАТОРОВ Ba/TiO₂ И Ba/ZrO₂ С NO₂**М.Ю. Смирнов¹, А.В. Калинин¹, Д.А. Назимов^{1,2}, В.И. Бухтияров^{1,2}, Е.И. Вовк^{1,3},
Е. Ozensoy³**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: smirnov@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет³Bilkent University, 06800 Bilkent, Ankara, Turkey

Статья поступила 22 января 2014 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано взаимодействие с NO₂ модельных катализаторов поглощения-восстановления оксидов азота (NSR катализаторы) — Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂, приготовленных на поверхности подложек из ультратонких пленок Al₂O₃, полученных окислением сплава фекралой (FeCrAl-alloy). Показано, что при комнатной температуре модельные катализаторы реагируют с NO₂ с последовательным образованием поверхностных нитрита и нитрата бария. Предположительно, восстановление NO₂ с образованием нитрита бария на начальном этапе взаимодействия сопровождается окислением остаточного металлического бария и примесного аморфного углерода. Установлено, что образование нитрата бария протекает более эффективно на Ba/ZrO₂, чем на Ba/TiO₂.

Ключевые слова: модельные NSR катализаторы, реакция с NO₂, нитрит бария, нитрат бария, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка выхлопных газов автомобилей от вредных примесей является важной практической задачей, для решения которой применяют сложные каталитические системы. В составе этих систем NSR (NO_x storage-reduction) катализаторы служат для нейтрализации оксидов азота [1]. Они выполняют следующие две функции: 1) окисление оксидов азота с фиксацией их в форме нитратов; 2) восстановление нитратов до молекулярного азота. Традиционно в качестве основного компонента, поглощающего NO_x, используются Ba-содержащие вещества — BaO, Ba(OH)₂ или BaCO₃, нанесенные на γ-Al₂O₃. Для обеспечения более эффективного окисления NO в NO₂ и далее до нитрата бария в окислительных условиях, а также последующего восстановления нитрата до азота в восстановительных условиях в состав катализатора вводят платину. Недостатком такого типа NSR катализаторов является их высокая восприимчивость к отравлению оксидами серы (SO_x), которые образуются в выхлопных газах в результате окисления входящих в состав топлива S-содержащих примесей. Было установлено, что взаимодействие катализатора с оксидами серы в окислительной среде приводит к образованию устойчивых сульфатов бария, в результате чего абсорбционная емкость по оксидам азота уменьшается [2, 3]. Сообщалось, что устойчивость NSR катализатора к отравлению соединениями серы можно повысить заменой традиционного материала носителя γ-Al₂O₃ на другие оксиды, например TiO₂ или ZrO₂, в присутствии которых легче происходит разложение сульфата бария в восстановительной среде [4–6].

Ранее нами с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование взаимодействия NO_x и SO_x с поверхностью модельных NSR катализаторов традиционного состава $\text{Pt}/\text{BaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/(\text{BaCO}_3+\text{CeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и была установлена природа образующихся поверхностных соединений NO_x^- и SO_x^{2-} [7, 8]. В настоящей работе данный подход применен для исследования процесса поглощения NO_x модельными системами Ba/TiO_2 и Ba/ZrO_2 .

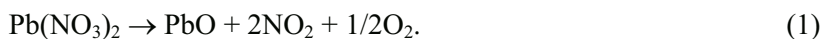
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление модельных катализаторов, их обработку в газовой реакционной среде и съемку РФЭ-спектров проводили в спектрометре SPECS (Германия) с остаточным давлением в камере анализатора $< 5 \times 10^{-9}$ Торр. Спектры записывали, используя немонахроматическое излучение AlK_α ($h\nu = 1486,6$ эВ). Перед проведением экспериментов шкалу энергий связи спектрометра откалибровали по положению сигналов металлического золота $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и меди $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Обработку фотоэмиссионных спектров проводили после вычитания фона, аппроксимированного функцией Ширли. Разложение спектров на отдельные компоненты выполняли, используя программу XPSPeak [9]. Энергии связи ($E_{\text{св}}$), соответствующие сигналам в РФЭ-спектрах образцов соединений бария, нанесенных на диоксид титана или диоксид циркония, определяли по отношению к $E_{\text{св}}(\text{Ti}2p_{3/2})$ в TiO_2 или $E_{\text{св}}(\text{Zr}3d_{5/2})$ в ZrO_2 , которые принимали равными 458,8 и 182,2 эВ [10].

Образцы модельных тонкопленочных катализаторов получали в камере подготовки спектрометра. В качестве подложек использовали пластинки из сплава фекралой, предварительно отожженные на воздухе при 800 °С в течение 1 ч с целью формирования на поверхности устойчивого слоя оксида алюминия, предохраняющего образцы модельных катализаторов от химического взаимодействия с материалом подложек. Диоксиды титана и циркония готовили в виде тонких пленок напылением на подложки металлических титана и циркония в вакууме с последующим окислением напыленного металла в атмосфере кислорода при давлении 10^{-5} Торр и температуре 400 °С. По уменьшению интенсивности сигналов $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$ в процессе формирования носителя оценили толщину пленок TiO_2 и ZrO_2 , которая составила ~ 10 нм.

Барий наносили на поверхность свежеприготовленных оксидов напылением в вакууме из сплава BaAl_4 . Для полученных образцов Ba/TiO_2 и Ba/ZrO_2 кинетическая энергия Оже электронов $\text{Ba } M_4N_{45}N_{45}$ 597,5—598,3 эВ находится в интервале значений, приведенных в справочнике [10] для BaO , и, следовательно, при напылении происходит окисление основной части атомов металлического бария остаточными газами с образованием на поверхности оксидного носителя соединений Ba^{2+} . Толщину пленки соединений бария оценили по уменьшению интенсивности сигнала $\text{Ti}2p$ или $\text{Zr}3d$; во всех исследованных образцах она составила 2,5—3,0 нм, что соответствует ~ 10 монослоям BaO [11]. При напылении бария на пленку TiO_2 было отмечено восстановление части катионов Ti^{4+} до состояния Ti^{3+} . При последующем непродолжительном взаимодействии с окислительной реакционной средой происходил обратный процесс окисления Ti^{3+} в Ti^{4+} .

Процесс поглощения NO_x при отсутствии в составе образцов платиновых металлов исследовали взаимодействием образцов с диоксидом азота. Обработку в NO_2 осуществляли в камере подготовки спектрометра по методике, подробно описанной в работе [12]. NO_2 получали непосредственно в вакуумной камере разложением нитрата свинца по реакции:



Нитрат свинца помещали в запаянную с одного конца тонкостенную трубку из нержавеющей стали, на внешнюю поверхность которой была намотана нихромовая проволока. Пропускание тока через проволоку позволяло нагревать источник от комнатной температуры до 400 °С. Перед началом работы источник с навеской $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ обезгаживали прогревом в вакууме в течение нескольких часов для удаления следов воды. Во время обработки образцов в NO_2 ось источника ориентировали перпендикулярно к поверхности образца, а выходное отверстие распо-

лагали на расстоянии 20 мм от образца. Давление в камере в ходе взаимодействия образца с NO_2 регулировали током, пропускаемого через проволоку, и поддерживали в диапазоне $(3 \pm 0,5) \times 10^{-6}$ Торр. При обработке в NO_2 температуру образцов поддерживали на уровне комнатной.

После взаимодействия с реакционной средой (NO_2) образцы без контакта с атмосферой перемещали в аналитическую камеру для записи РФЭ-спектров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед исследованием модельных образцов, содержащих Ва, было проведено взаимодействие NO_2 с чистыми носителями TiO_2 и ZrO_2 . После продолжительной обработки в NO_2 в течение ~ 20 ч в регионе $\text{N}1s$ обнаруживается пик с энергией связи 405,8 эВ (TiO_2) и 406,2 эВ (ZrO_2), который может быть отнесен поверхностным частицам NO_x^- . Атомные отношения, рассчитанные из интенсивностей соответствующих фотоэмиссионных линий с учетом факторов атомной чувствительности, показали, что количество частиц невелико: $[\text{N}]/[\text{Ti}] \approx 0,0035$ и $[\text{N}]/[\text{Zr}] \approx 0,011$, в связи с чем вкладом частиц NO_x^- , образованных на поверхности носителя, при дальнейшем рассмотрении взаимодействия образцов Ва/ TiO_2 и Ва/ ZrO_2 с NO_2 можно пренебречь.

После взаимодействия NO_2 со свежеприготовленными образцами Ва/ TiO_2 (рис. 1, а) и Ва/ ZrO_2 (см. рис. 1, б) в регионе $\text{N}1s$ регистрируются две линии. На начальном этапе появляется интенсивная линия с энергией связи $\sim 403,5$ —404 эВ, которая может быть отнесена поверхностному нитриту бария. С увеличением экспозиции интенсивность этой линии постепенно уменьшается, и наблюдается появление и рост линии с энергией связи 407—407,5 эВ, принадлежащей поверхностному нитрату бария. В литературе линии $\text{N}1s$ нитрита и нитрата бария, полученных при взаимодействии с NO_2 оксида бария, нанесенного на поверхности Al_2O_3 , Pt(111), Cu(111), Та, были зарегистрированы в близких интервалах энергий связи 403,8—404,5 и 407,5—408,1 эВ соответственно [11, 13—16].

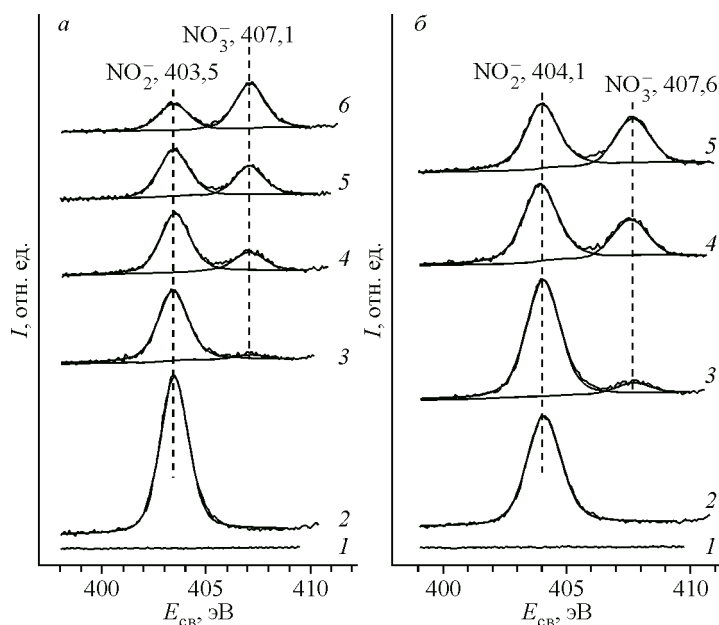


Рис. 1. $\text{N}1s$ спектры, записанные для свежеприготовленных образцов Ва/ TiO_2 (а) и Ва/ ZrO_2 (б) в исходном состоянии (1) и после взаимодействия с NO_2 в течение: (а) 5 (2), 25 (3), 125 (4), 275 (5), 1275 (6) мин; (б) 5 (2), 60 (3), 190 (4), 310 (5) мин. Температура образцов при взаимодействии 30°C

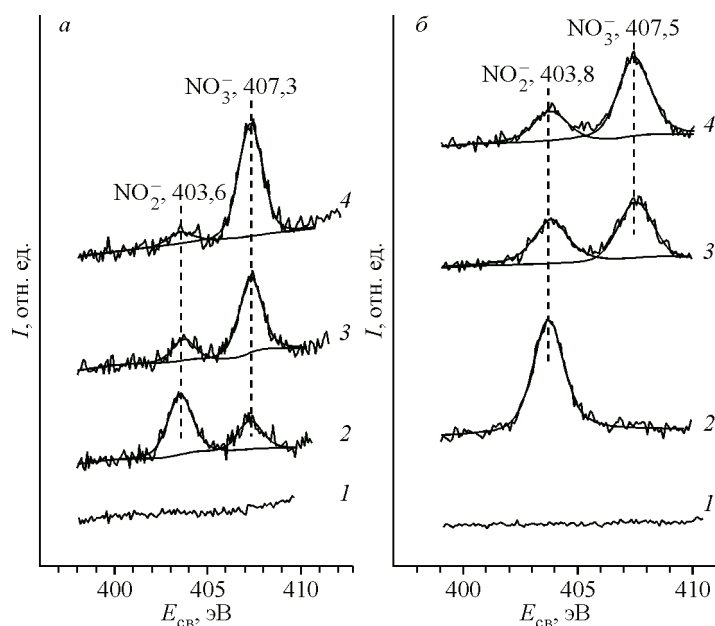


Рис. 2. N1s спектры, записанные для прокаленных в вакууме образцов Ba/TiO₂ (а) и Ba/ZrO₂ (б) в исходном состоянии (1) и после взаимодействия с NO₂ в течение: (а) 5 (2), 25 (3), 60 (4) мин; (б) 5 (2), 25 (3), 120 (4) мин. Температура образцов при взаимодействии 30 °С

После обработки в NO₂ прогрев образцов в вакууме в температурном интервале 300—500 °С приводит к полному разложению поверхностных нитритов и нитратов. Повторная обработка прогретых образцов в NO₂ снова приводит к образованию тех же поверхностных соединений (рис. 2). Однако сравнение серий спектров N1s, представленных на рис. 1 и 2, обнаруживает определенные отличия в поведении свежеприготовленных и прогретых образцов в отношении взаимодействия с NO₂. Как видно из спектров, приведенных на рис. 2, а, на поверхности образца Ba/TiO₂ нитрат начинает образовываться на самом раннем этапе параллельно с нитритом. Далее с ростом экспозиции в NO₂ наблюдается монотонный рост интенсивности линии N1s нитрата, тогда как интенсивность линии нитрита монотонно снижается. При повторной обработке в NO₂ прогретого образца Ba/ZrO₂ так же, как и для свежеприготовленного образца, наблюдается последовательное образование нитрита и нитрата бария (см. рис. 2, б). В то же время можно заметить, что в случае прогретого образца нитрат начинает появляться раньше и в большем количестве по сравнению со свежеприготовленным образцом.

На рис. 3 приведены кривые накопления нитрита (см. рис. 3, а) и нитрата (см. рис. 3, б) бария в зависимости от экспозиции в NO₂ для свежеприготовленных и прогретых образцов Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂. На рис. 3, а видно, что прогрев в вакууме образцов Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂ приводит к существенному снижению количества нитрита, образующегося при повторной обработке образцов в NO₂. Напротив, нитрат бария после прогрева образуется в больших количествах, что особенно заметно для случая образца Ba/ZrO₂. Кривые накопления, приведенные на рис. 3, б, показывают, что нитрит бария образуется более эффективно, когда в качестве носителя используется ZrO₂, что находится в согласии с представлением о том, что скорость образования нитрата бария тем выше, чем выше основность носителя [17]. В то же время резкое снижение эффективности взаимодействия с NO₂ образца Ba/TiO₂ после прокаливания в вакууме также может быть обусловлено образованием титанатов бария. В работе [18] показано, что титанаты бария, образующиеся при высокотемпературном взаимодействии пленки TiO₂ с нанесенным на ее поверхность BaO_x, теряют способность поглощать NO₂ в виде нитрита и нитрата бария. Образование титанатов проявляется, в частности, в уменьшении атомного отношения Ba/Ti [18]. В нашем случае атомное отношение Ba/Ti в результате прокаливания образца

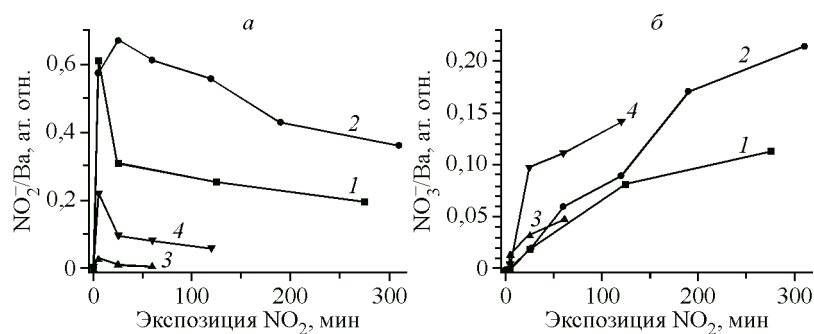


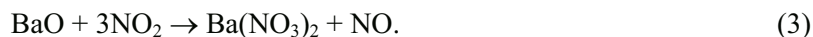
Рис. 3. Изменение атомных отношений $[\text{NO}_2^-]/[\text{Ba}]$ (а) и $[\text{NO}_3^-]/[\text{Ba}]$ (б) при взаимодействии свежеприготовленных (1, 2) и прокаленных в вакууме (3, 4) образцов Ba/TiO₂ (1, 3) и Ba/ZrO₂ (2, 4)

уменьшалось от 2,5 до 1,1. Для сравнения, атомное отношение Ba/Zr при прокаливании образца Ba/ZrO₂ также уменьшается, но в меньшей степени — от 2,4 до 1,6, по-видимому, вследствие того, что цирконаты бария образуются с бóльшим трудом.

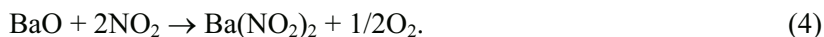
Образование только нитрита бария на раннем этапе взаимодействия с NO₂ свежеприготовленных образцов Ba/TiO₂ (см. рис. 1, а) и Ba/ZrO₂ (см. рис. 1, б), а также прогретого в вакууме образца Ba/ZrO₂ (см. рис. 2, б) при отсутствии среди продуктов взаимодействия нитрата бария требует объяснения. Действительно, образование нитрит-иона из NO₂ означает, что происходит уменьшение степени окисления атома азота от 4+ до 3+. В этой связи возникает вопрос о том, какой из участвующих в реакции реагентов подвергается окислению. В работах [13, 19] при низкотемпературном (≤ 30 °C) взаимодействии NO₂ с модельным катализатором BaO, нанесенным на Al₂O₃/NiAl(110), наблюдается протекание реакции диспропорционирования с образованием эквимольных количеств нитрит- (восстановление NO₂) и нитрат-ионов (окисление NO₂):



Сообщалось также о том, что в реакции BaO, нанесенного на TiO₂, с NO₂ происходит образование главным образом нитрата бария, которое сопровождается выделением в газовую фазу NO в соответствии с реакцией [20]:



В то же время сообщалось также, что при комнатной температуре взаимодействие NO₂ с тонкими слоями BaO, нанесенными на пленку оксида алюминия, выращенную на поверхности монокристалла NiAl(110), как и в нашем случае, приводит на раннем этапе к образованию нитрита бария. Нитрат бария образуется только после достижения определенной величины экспозиции NO₂ [15, 21]. Показано, что восстановление NO₂ до нитрит-ионов сопровождается окислением дополнительного количества атомов алюминия в сплаве NiAl [15]. В работе [11], выполненной на образцах BaO, нанесенных на поверхность монокристалла Cu(111), образование нитрита бария при взаимодействии с NO₂ протекает параллельно с образованием кислорода по реакции:



Возможно также, что восстановление NO₂ сопровождается образованием пероксида бария BaO₂, более устойчивого в данных условиях, нежели оксид бария BaO [22].

Не исключая возможность образования кислорода и пероксида бария, в нашем случае можно допустить протекание еще двух других окислительных процессов, сопровождающих восстановление азота при превращении молекулы NO₂ в нитрит-ион. Первый процесс — окисление остаточного бария, который сохранился в металлическом состоянии после напыления на оксидный носитель:



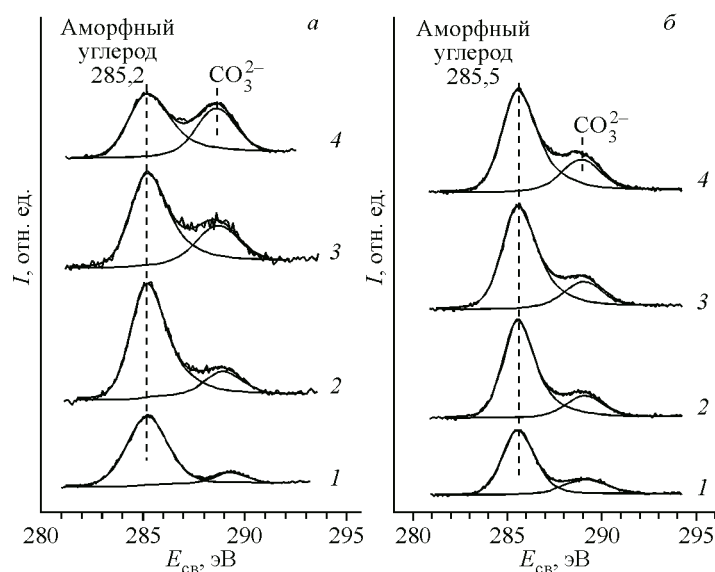


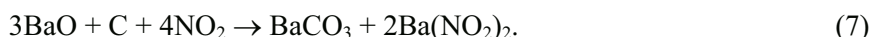
Рис. 4. $C1s$ спектры, записанные для свежеприготовленных образцов Ba/TiO_2 (а) и Ba/ZrO_2 (б) в исходном состоянии (1) и после взаимодействия с NO_2 в течение: (а) 5 (2), 275 (3), 1275 (4) мин; (б) 120 (2), 190 (3), 310 (4) мин. Температура образцов при взаимодействии $30\text{ }^\circ\text{C}$

Образование нитрата бария может происходить при дальнейшем окислении нитрит-ионов молекулами NO_2 :



Если в свежеприготовленном образце присутствует металлический барий, то после реакции с NO_2 значительная его часть переходит в нитрит и нитрат бария. После разложения $Ba(NO_2)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ в результате прогрева в вакууме эта часть бария обратно в металлическое состояние не возвращается. Действительно, как показано на рис. 3, а, повторная обработка прогретых образцов в NO_2 дает гораздо меньше NO_2^- , что находится в согласии с предположением о присутствии в свежеприготовленных образцах некоторого количества металлического бария, который необратимо переходит в окисленное состояние после обработки в NO_2 .

Другой возможный процесс — реакция NO_2 с примесным углеродом, который в аморфном состоянии содержится на поверхности образцов Ba/TiO_2 и Ba/ZrO_2 . Процесс может быть описан следующим уравнением реакции:



С целью подтверждения протекания реакции (7) на рис. 4 приведены две серии спектров, записанных в регионе $C1s$ при взаимодействии NO_2 со свежеприготовленными образцами Ba/TiO_2 (см. рис. 4, а) и Ba/ZrO_2 (см. рис. 4, б). Во всех спектрах присутствуют две линии, одна из которых более интенсивная, с энергией связи $\sim 285\text{--}285,5$ эВ принадлежит примесному аморфному углероду. Менее интенсивная линия имеет значение энергии связи $C\ 1s \sim 288,5\text{--}289$ эВ, характерное для карбонатов, в том числе карбоната бария $BaCO_3$ [23]. По мере взаимодействия образцов Ba/TiO_2 и Ba/ZrO_2 с NO_2 интенсивность линии, принадлежащей карбонату бария, монотонно растет, что может указывать на протекание реакции (7).

Следует отметить, что изучение процессов окисления аморфного углерода диоксидом азота может представлять самостоятельный интерес в качестве модельной реакции окисления дизельной сажи. При этом наблюдение реакции (7) имеет важное значение еще и потому, что открывает у NSR катализаторов свойство не только нейтрализовать оксиды азота, но и дополнительно участвовать в процессе сжигания сажи — еще одного вредного компонента в составе выхлопных газов [24].

ВЫВОДЫ

1. Низкотемпературное взаимодействие NO_2 с модельными катализаторами поглощения-восстановления NO_x (NSR катализаторы) Ba/TiO_2 и Ba/ZrO_2 протекает с последовательным образованием поверхностных нитрита и нитрата бария.

2. На начальном этапе взаимодействия восстановление NO_2 с образованием нитрита бария сопровождается окислением остаточного металлического бария и примесного аморфного углерода.

3. Образование нитрата бария протекает более эффективно на Ba/ZrO_2 , нежели на Ba/TiO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-91373-СТ) и Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsumoto S.* // *Cattech.* – 2000. – **4**, N 1. – P. 102.
2. *Sedlmair Ch., Seshan K., Jentys A. et al.* // *Catal. Today.* – 2002. – **75**, N 1-4. – P. 413.
3. *Liu Z., Anderson J.A.* // *J. Catal.* – 2004. – **228**, N 1. – P. 243.
4. *Hirata H., Hachisuka I., Ikeda Y. et al.* // *Top Catal.* – 2001. – **16/17**, N 1-4. – P. 145.
5. *Takahashi N., Suda A., Hachisuka I. et al.* // *Appl. Catal. B.* – 2007. – **72**, N 1-2. – P. 187.
6. *Andonova S.M., Senturk G.S., Kayhan E., Ozensoy E.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**, N 25. – P. 11014.
7. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Дубков А.А. и др.* // *Кинетика и катализ.* – 2008. – **49**, № 6. – С. 876.
8. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Дубков А.А. и др.* // *Кинетика и катализ.* – 2011. – **52**, № 4. – С. 605.
9. <http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/>
10. *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.
11. *Tsami A., Grillo F., Bowker M., Nix R.M.* // *Surf. Sci.* – 2006. – **600**, N 17. – P. 3403.
12. *Калинкин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* – 2014. – **55**, № 3. – С. 371.
13. *Mudiyanselage K., Yi C.-W., Szanyi J.* // *Langmuir.* – 2009. – **25**, N 18. – P. 10820.
14. *Yi C.-W., Kwak J.H., Szanyi J.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – **111**, N 42. – P. 15299.
15. *Staudt T., Desikusumastuti A., Happel M.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – **112**, N 26. – P. 9835.
16. *Schmitz P.J., Baird R.J.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – **106**, N 16. – P. 4172.
17. *Maeda N., Urakawa A., Baiker A.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**, N 38. – P. 16724.
18. *Emmez E., Vovk E.I., Bukhtiyarov V.I., Ozensoy E.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – **115**, N 45. – P. 24256.
19. *Yi C.-W., Szanyi J.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**, N 6. – P. 2134.
20. *Despres J., Koebel M., Kröcher O. et al.* // *Appl. Catal. B.* – 2003. – **43**, N 4. – P. 389.
21. *Desikusumastuti A., Happel M., Dumbuya K.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – **112**, N 16. – P. 6477.
22. *Vovk E.I., Emmez E., Erbudak M. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – **115**, N 49. – P. 22438.
23. *Christie A.B., Lee J., Sutherland I., Walls J.M.* // *Appl. Surf. Sci.* – 1983. – **15**, N 1-4. – P. 224.
24. *Artioli N., Matarrese R., Castoldi L. et al.* // *Catal. Today.* – 2011. – **169**, N 1. – P. 36.