

УДК 544.7

РФЭС-ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧИЙ В УСТОЙЧИВОСТИ МУНТ И N-МУНТ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ МОДЕЛЬНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА

© 2025 г. А. А. Ананьина^а, А. В. Нартова^а, *, Р. И. Квон^а,
А. М. Дмитрачков^а, М. А. Казакова^а, Г. В. Голубцов^а, В. И. Бухтияров^а

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

*e-mail: nartova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21.05.2025 г.

После доработки 30.06.2025 г.

Принята к публикации 30.06.2025 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние условий синтеза на стабильность образцов азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок (N-МУНТ), приготовленных в бескислородных условиях методом каталитического газофазного разложения этилена при 680°C на катализаторе $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии NH_3 , по отношению к кислороду воздуха. Анализ состояний и количеств кислорода и азота в составе N-МУНТ, а также формы линии углерода C1s после выноса образцов, полученных при разных объемных долях аммиака в реакционной смеси, из реактора на воздух, а также после обработки в азотной кислоте указывает на то, что при малых концентрациях NH_3 (2–4 об. %) встраивание азота в структуру нанотрубок приводит к росту упорядоченности структуры/падению дефектности, в итоге в данных образцах содержание кислорода минимально. Сравнение нанесенных катализаторов $\text{Ag}/\text{МУНТ-0n}$ и $\text{Ag}/\text{N-МУНТ-4n}$ свидетельствует о том, что введение азота на стадии синтеза позволяет не только уменьшить количество кислорода в углеродных нанотрубках, но и повысить устойчивость к окислению как собственно носителя, так и серебряного катализатора на его основе.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, N-МУНТ, многостенные углеродные нанотрубки, серебряные катализаторы

DOI: 10.31857/S0453881125030048

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции в приготовлении усовершенствованных катализаторов основаны на применении фундаментального подхода, в котором проектированию и оптимизации состава и текстуры поверхности катализатора предшествует изучение механизмов каталитических реакций. Этот подход широко используется для исследования механизма одной из важнейших промышленных реакций — эпоксидирования этилена. В настоящее время промышленным ка-

тализатором данного процесса является система $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Вышеуказанная реакция привлекает к себе большое внимание в связи с экономической важностью оксида этилена как универсального промежуточного продукта химического синтеза. Мировое производство этиленоксида составляет более 30 млн. тонн в год и постоянно растет [2]. При этом для такого крупнотоннажного процесса любое улучшение катализатора приведет к значительным экономическим выгодам [3].

Глобальные усилия приложены к установлению точного механизма селективного окисления этилена на серебряных катализаторах, однако структура системы O/Ag в процессе эпоксидирования до сих пор изучается [3, 4]. Было показано, что на поверхности серебра в ходе реакции присутствует два типа кислорода, которые могут быть идентифицированы методом рентгенов-

Сокращения и обозначения: РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; МУНТ — многостенные углеродные нанотрубки, N-МУНТ — азотсодержащие многостенные углеродные нанотрубки; ПЭМВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; ПШПВ — полная ширина на половине высоты, SCCM — стандартные кубические сантиметры в минуту.

ской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС): нуклеофильный (528.0–528.5 эВ) и электрофильный (530–531 эВ) [5, 6]. Нуклеофильный кислород активирует разрыв связи С–Н, приводя к полному окислению этилена, тогда как электрофильный разрывает двойную связь, образуя переходные комплексы, необходимые для получения целевого продукта – этиленоксида [5, 7]. Природа и структура соединений, содержащих электрофильный кислород, все еще не установлены. Высказывается предположение, что реакция эпоксидирования связана с модификацией поверхности серебра промоторами, которые либо специально добавляются в реактор (хлор), либо присутствуют в виде примесей (сера, карбонаты) [8]. Для определения структуры активного центра эпоксидирования активно применяется метод низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), позволяющий изучать атомарную структуру поверхности монокристаллов серебра при адсорбции кислорода [9, 10], коадсорбции кислорода и хлора [8, 11]. Поскольку один из основных методов в поиске состояний кислорода – РФЭС в режиме *in situ* [1, 6], отдельной задачей является создание систем, пригодных для таких исследований. Очевидно, что из-за высокого содержания кислорода в составе носителя катализатор Ag/ α -Al₂O₃, используемый в промышленности, не подходит для определения активных форм кислорода, участвующих в процессе эпоксидирования [1]. Эта проблема решается применением модельных систем, в частности упомянутых выше монокристаллов серебра [1, 9, 10]. Однако в ходе изучения механизма эпоксидирования этилена на серебряном катализаторе было показано [1, 12], что направление реакции окисления этилена зависит от размера частиц активного компонента, следовательно, исследование нанесенных модельных каталитических систем представляет большой интерес. С точки зрения изучения взаимодействия кислорода с нанесенным активным компонентом одним из самых популярных классов носителей катализаторов являются углеродные материалы. Так, высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) часто используется в качестве носителя катализатора в модельных системах, в частности для исследования свойств серебра [1, 13]. В составе ВОПГ отсутствует кислород, что делает его пригодным для изучения адсорбированных форм кислорода в ходе реакции поверхностно-чувствительными методами, а возможность искусственного создания поверхностных дефектов для закрепления наночастиц

металла (например, бомблением ионами Ar⁺ [1]) позволяет варьировать размеры частиц серебра в ходе синтеза катализатора. Таким образом, системы Ag/ВОПГ очень хорошо подходят для *in situ* исследований методами РФЭС и СТМ [14].

Несмотря на указанные преимущества, система Ag/ВОПГ является исключительно модельной. Для практической проверки закономерностей, полученных на модельных системах в ходе каталитических тестов в реакторе, необходимо приготовить нанесенные Ag-системы на углеродном носителе с высокоразвитой поверхностью, которые также будут пригодны для *in situ* РФЭС.

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в качестве носителей катализаторов, активно применяющихся в таких реакциях, как прямое окисление метанола в топливных элементах [15], образование водорода при разложении муравьиной кислоты [16], процесс Фишера–Тропша [17]. Кроме того, в последнее время широкое распространение обретают исследования по модификации УНТ различными гетероатомами, в частности азотом [16, 18–21], с целью химической “настройки” поверхности под конкретные задачи. Было неоднократно показано, что модифицирование углеродных нанотрубок азотом позволяет изменить химический состав материала, в том числе состав его поверхности. Это, в свою очередь, оказывает влияние на электронную структуру, морфологию, дефектность материала и, таким образом, на каталитические свойства нанесенных металлических катализаторов: дисперсность, устойчивость к спеканию, каталитическую активность [16, 22]. Следовательно, синтез и изучение систем Ag/УНТ и Ag/N-УНТ вызывает потенциальный интерес с точки зрения проведения фундаментальных исследований активных форм кислорода и состояний серебра. Кроме того, варьирование свойств поверхности носителя позволяет влиять на размеры частиц металла в ходе получения катализатора. Однако, в отличие от ВОПГ, стандартно в состав таких образцов входит кислород даже в случае использования бескислородных условий приготовления. В целом синтез бескислородных углеродных материалов является сложной задачей, поскольку при взаимодействии углеродных материалов с кислородом воздуха и водой после извлечения из реактора происходит хемосорбция кислорода [23]. Для того чтобы контролировать/минимизировать содержание кислорода, необходимо исследовать механизмы его введения в состав углеродной матрицы. Так, было показано, что

концентрация кислородсодержащих функциональных групп в составе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) увеличивается при формировании структурных дефектов в их стенках [24]. В работе [25] описан метод приготовления МУНТ и N-МУНТ с различным содержанием азота. Методом Рамановской спектроскопии было установлено, что введение различных количеств азота и последующее окисление N-МУНТ концентрированной азотной кислотой оказывает влияние на дефектность нанотрубок [25].

В настоящей работе представлены результаты анализа данных РФЭС образцов МУНТ и N-МУНТ, синтезированных в разных условиях, с целью установления взаимосвязи между условиями синтеза и дефектностью получаемых структур, а также их устойчивостью по отношению к кислороду воздуха. Методом термического напыления в вакууме приготовлены нанесенные серебряные катализаторы на основе МУНТ

и N-МУНТ. Методами РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) оценена возможность применения МУНТ и N-МУНТ в качестве носителей для получения серебряных катализаторов, пригодных для исследования активных форм кислорода в реакции эпоксирирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучены образцы МУНТ и N-МУНТ, синтезированные методом каталитического газофазного разложения этилена при температуре 680°C на катализаторе $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленном по методу Печини [26]. Для получения МУНТ использовали реакцию смесь $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{Ar} = 1 : 1$ (скорость потока – 400 ссст, время обработки – 15 мин). Для синтеза N-МУНТ в реакцию смесь добавляли аммиак, объемное содержание которого меняли в следующих пределах: 2–8 об. %

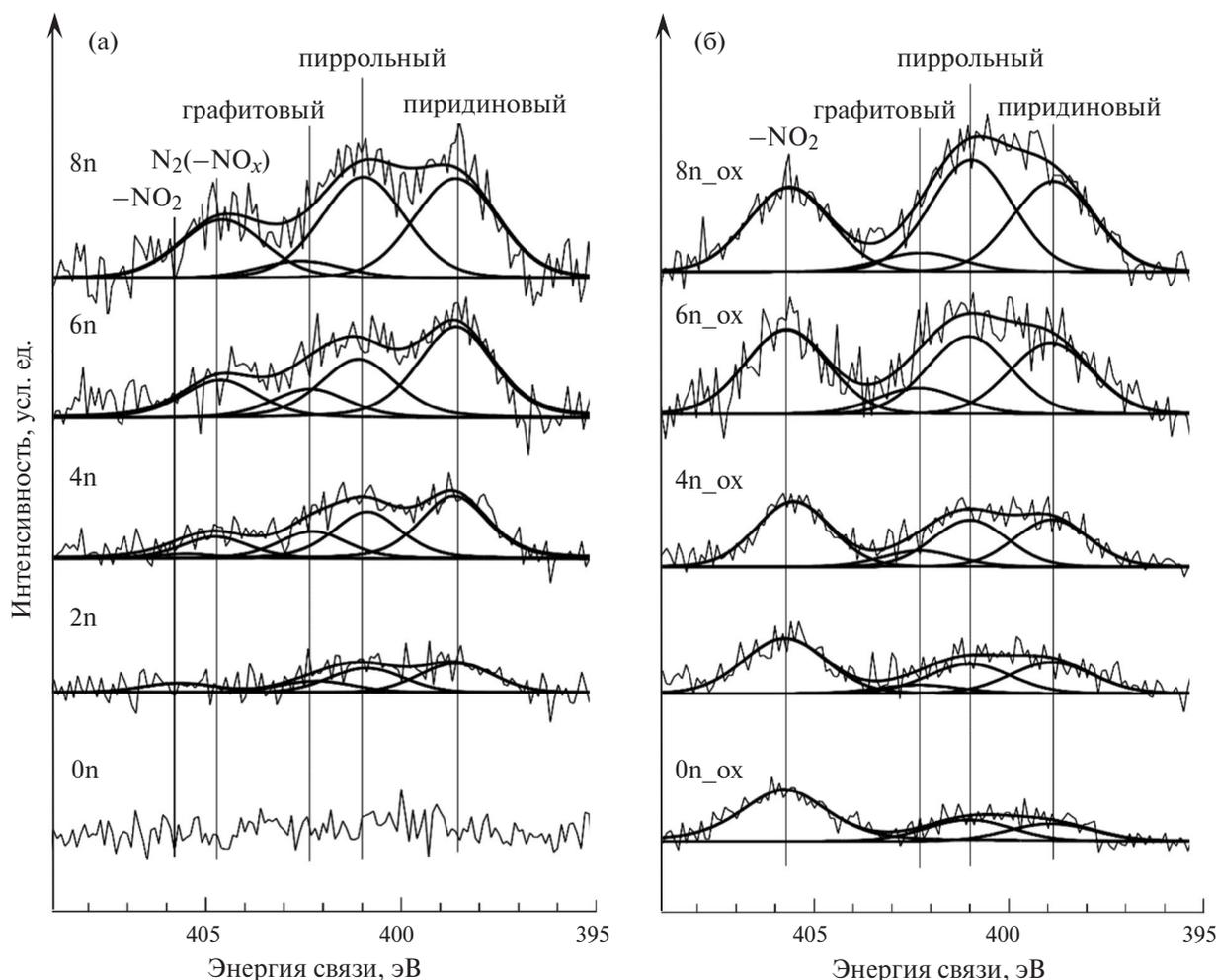


Рис. 1. Спектры района N1s для исходных образцов N-МУНТ (а) и после их обработки в азотной кислоте (б).

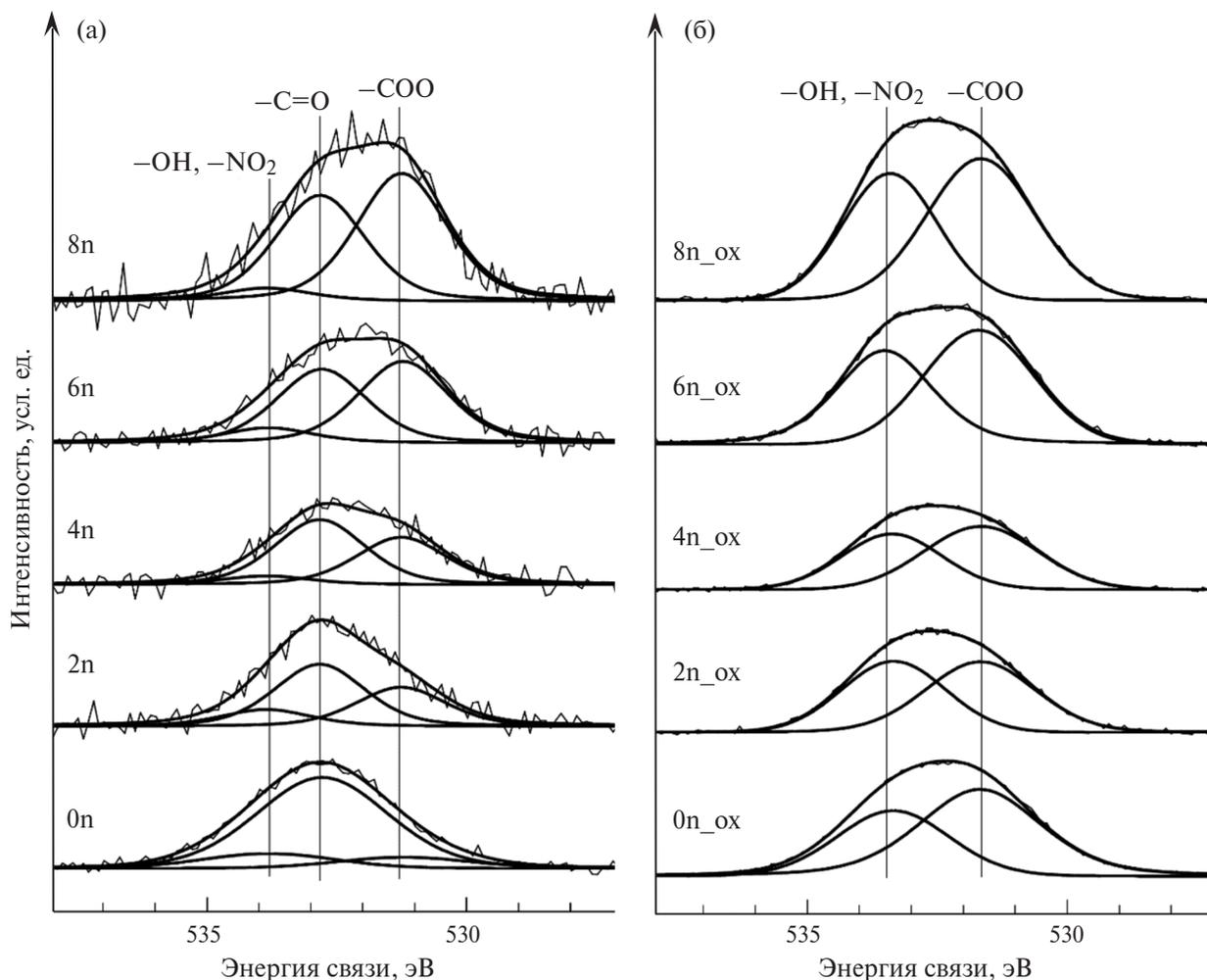


Рис. 2. Спектры района O1s для исходных образцов N-МУНТ (а) и после их обработки в азотной кислоте (б).

$\text{NH}_3/48\text{--}42$ об. % $\text{C}_2\text{H}_4/50$ об. % Ar (скорость потока – 400 ссст, время обработки – 15 мин). Для удаления частиц катализатора полученные образцы МУНТ и N-МУНТ кипятили в 15%-ном растворе соляной кислоты в течение 4 ч при интенсивном перемешивании. После кислотной обработки осадок (N-)МУНТ отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Были использованы следующие маркировки образцов: 0n – контрольный образец МУНТ (синтезированный без NH_3), 2n, 4n, 6n, 8n – образцы, полученные при содержании NH_3 2, 4, 6, и 8 об. % в газовой смеси, использовавшейся при приготовлении N-МУНТ. Окислительную функционализацию синтезированных образцов проводили кипячением 1–2 г МУНТ и N-МУНТ в концентрированной азотной кислоте в течение 90 мин (к исходной маркировке образцов добавлена отметка “ox”: 0n_ox, 2n_ox, 4n_ox, 6n_ox, 8n_ox соответственно). Подробности получения образцов приведены в работе [25].

Для синтеза нанесенных серебряных катализаторов использовали метод термического напыления в вакууме с помощью коммерческой системы EFM3 Evaporator (“Focus electronics GmbH”, Германия). Серебро было нанесено на два носителя: 0n и 4n (4 об. % NH_3). При эмиссии 2.8 мкА продолжительность нанесения была 30 мин (0n) и 25 мин (4n). В ходе нанесения ориентировались на атомное отношение Ag/C.

Образцы изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, США) с разрешением решетки 0.07 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения регистрировали с помощью ПЗС-камеры Ceta 16 (“Thermo Fisher Scientific”, США). Образцы для исследования фиксировали на стандартных медных сетках. Для анализа размеров частиц серебра использовали сервис

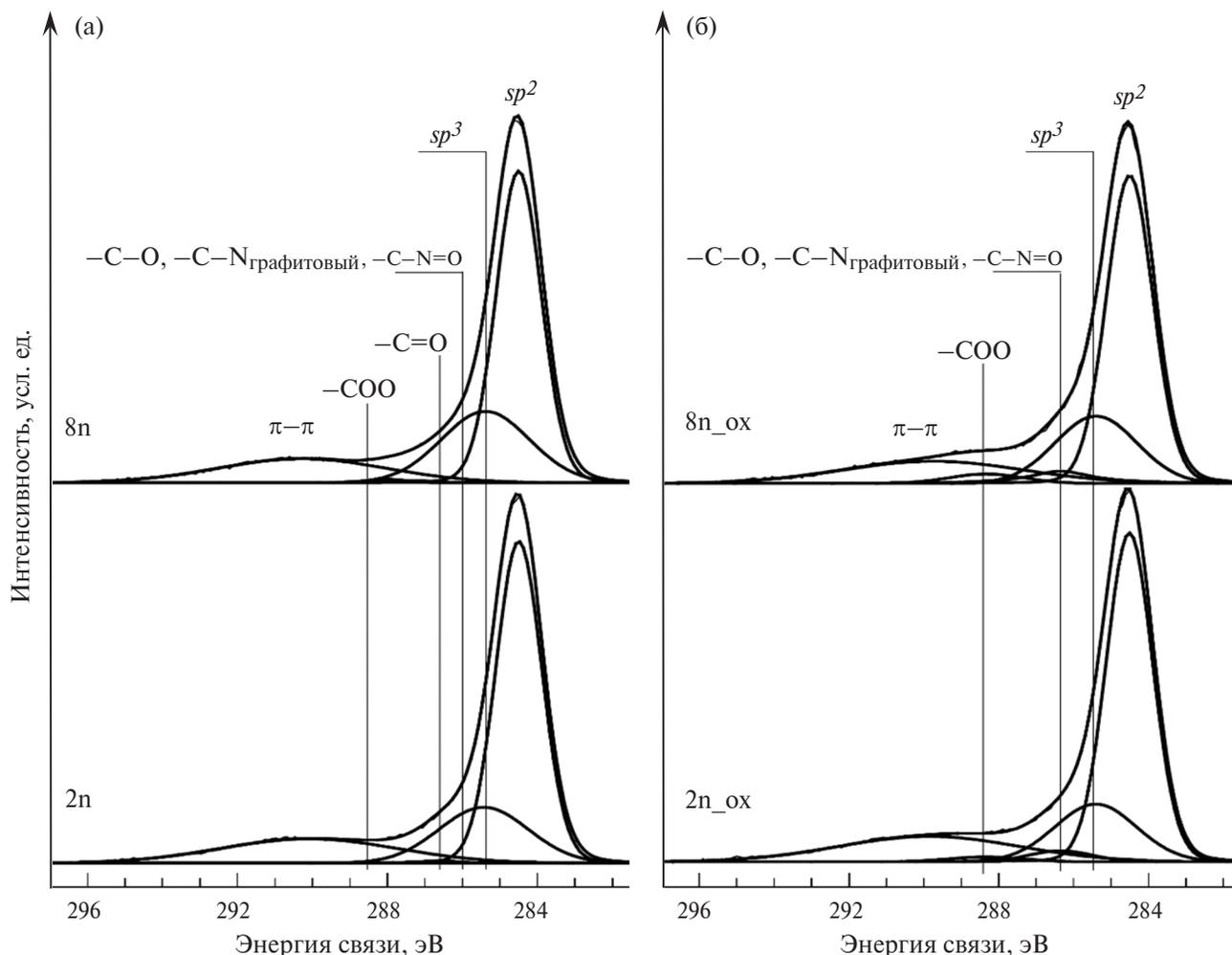


Рис. 3. Спектры района C1s для исходных образцов МУНТ-2n и МУНТ-8n (а) и после их обработки в азотной кислоте (б).

DLgram для анализа изображений с применением глубокого машинного обучения [27].

Эксперименты методом РФЭС проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS (“SPECS Surface Nano Analysis GmbH”, Германия), оснащенном полусферическим анализатором PNOIBOS-150 MCD-9 и источниками рентгеновского излучения с двойным анодом (MgK_{α} (1253.6 эВ)/ AlK_{α} (1486.6 эВ)) и монохроматизированного рентгеновского излучения (AlK_{α} (1486.7 эВ)). Шкала энергии связи была откалибрована по положению пиков основных уровней $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.7 эВ) [28, 29]. Образцы аккуратно (так, чтобы избежать измельчения частиц) наносили на держатель спектрометра с использованием двусторонней проводящей медной клейкой ленты 3M®. Для приготовления и исследования нанесенных серебряных катализаторов образцы носителей наносили на стальную сетку, приваренную к стандартному держателю образцов

спектрометра. Компенсацию заряда не применяли в процессе съемки, т.к. все образцы проводящие. Анализ РФЭС-спектров осуществляли в программе XPS Peak 4.1 [30]. Значения энергий связи и площади фотоэлектронных пиков определяли после вычитания фона по методу Ширли и анализа формы спектральной линии с помощью функции Гаусса–Лоренца. Положения линий калибровали методом внутреннего стандарта по C1s (284.5 эВ) [28, 29]. Процедура разложения спектров подробно описана ниже в разделе “Дополнительная информация”. Для проведения количественного анализа использовали атомные отношения, рассчитываемые как отношения интенсивностей основных линий элементов, отнесенных к факторам элементной чувствительности с учетом функции пропускания анализатора.

В целях определения возможности применения носителей для приготовления нанесенных серебряных катализаторов выполняли оценку вкла-

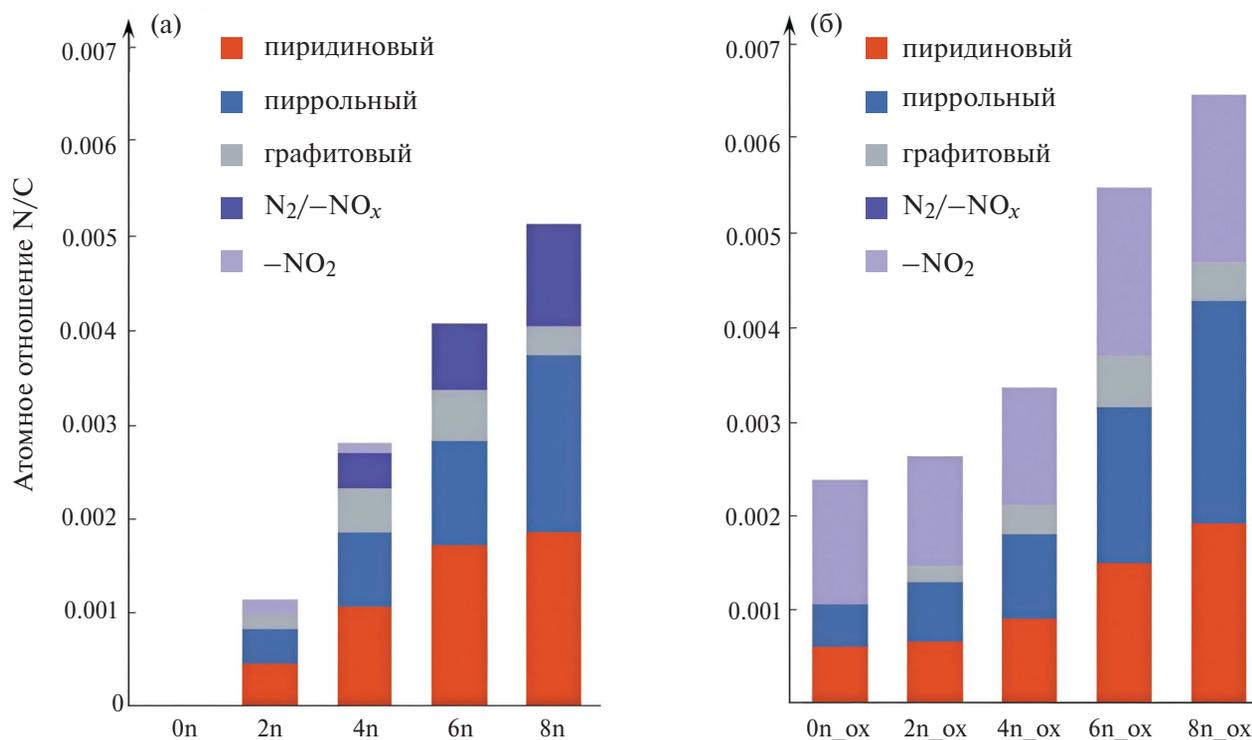


Рис. 4. Результаты количественного анализа района N1s для исходных образцов N-МУНТ (а) и после их обработки в азотной кислоте (б).

да одного монослоя кислорода на поверхности серебра в общую интенсивность линии O1s как отношение O_{Ag}/O_C (O_C – собственный кислород носителя). Поскольку измеряемые интенсивности линий являются суммой сигналов от нескольких слоев носителя и серебра, то для решения этой задачи необходимо вычислить долю сигнала поверхностных атомов серебра в РФЭ-спектре. Для этого использовали значение длины свободного пробега электронов $\lambda = 13.5 \text{ \AA}$ с кинетической энергией 885 эВ в серебре (энергия фотоэлектронов $Ag3d$ при применении магниевого анода для генерации рентгеновского излучения), вычисленное с помощью программы Quases IMFP [31], а также толщину монослоя серебра $d = 2.04 \text{ \AA}$ (1/2 параметра элементарной ячейки [32]). Суммарное количество слоев серебра в зоне анализа оценивали исходя из цилиндрической модели частиц серебра толщиной 1/3 от среднего размера частиц (эквивалент полусферы) по уравнению:

$$N = \frac{D}{3d},$$

где N – количество монослоев серебра в зоне анализа, D – средний размер частиц серебра (\AA), d – толщина слоя серебра (\AA).

Вычисление доли сигнала поверхностного слоя α производили согласно уравнению:

$$\alpha = \left(\sum_0^{N-1} e^{-\frac{N \times d}{\lambda}} \right)^{-1},$$

где N – количество монослоев серебра в зоне анализа, d – толщина слоя серебра (\AA), λ – длины свободного пробега электронов (\AA).

Оценку соотношения интенсивности адсорбированного монослоя кислорода на серебре и кислорода на поверхности носителя проводили согласно уравнению:

$$\gamma = \frac{I_{Ag} \times \alpha \times ASF_O}{ASF_{Ag} \times I_O},$$

где I_{Ag} , I_O – интегральные интенсивности Ag и O соответственно, ASF_{Ag} и ASF_O – коэффициенты атомной чувствительности Ag и O соответственно, α – доли сигнала поверхностного слоя серебра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы были проанализированы спектры районов C1s, N1s и O1s для образцов (N-)МУНТ до и после обработки в азотной кисло-

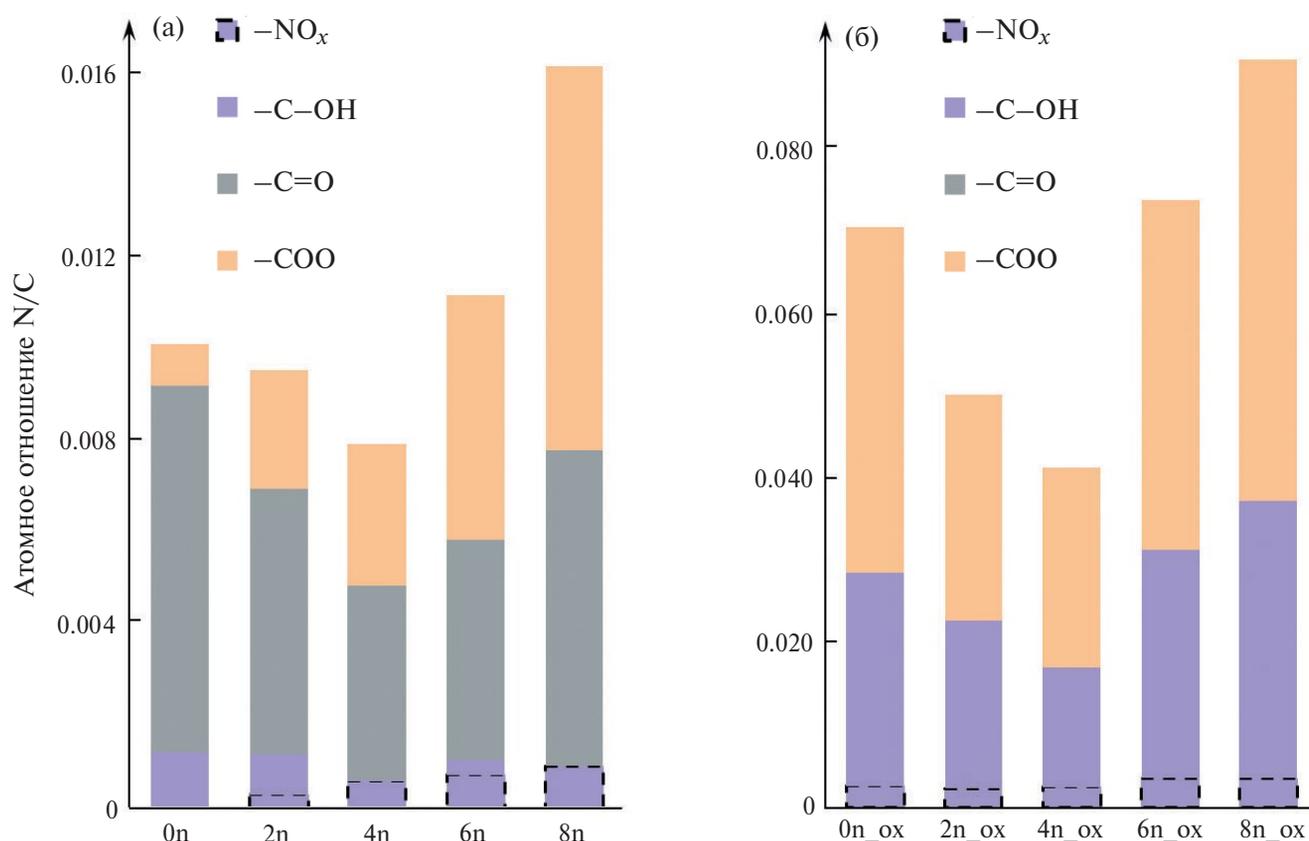


Рис. 5. Результаты количественного анализа района O1s для исходных образцов N-МУНТ (а) и после их обработки в азотной кислоте (б).

те (рис. 1–3). Разложение спектров района N1s позволило идентифицировать следующие состояния азота: пиридиновый (398.6–398.9 эВ), пиррольный (400.8–401.1 эВ), графитовый (402.1–402.6 эВ), $-\text{NO}_2$ (405.4–405.8 эВ) [33–36].

Состояние азота с энергией связи 404.6–404.8 эВ обнаружено только в исходных образцах. В ряде исследований, посвященных синтезу и изучению азотсодержащих углеродных нанотрубок, рассматривается инкапсуляция молекулярного азота в полостях нанотрубок [37–44]. Обсуждаются механизм [38] и форма инкапсуляции молекулярного азота [38, 39]. Однако в интерпретации данных РФЭС и отнесении состояний есть расхождения. В работах [40–42] состояние с энергией связи 404.3 эВ отнесено к инкапсулированному молекулярному азоту, в то время как в работах [43, 44] для N₂ указана энергия связи 405.0–405.2 эВ. Положение линии N1s для молекулярного азота в газовой фазе находится в районе 410 эВ [45]. В экспериментах по физической адсорбции N₂ (2 монослоя) на поверхности ВОПГ N1s имел энергию связи 404.5 эВ [46] за счет взаимодействия конденса-

сированного слоя с углеродом. Таким образом, отнесение положения в районе 404 эВ к молекулярному азоту в спектрах нанотрубок подразумевает интенсивное его взаимодействие со слоями углерода в ходе инкапсуляции. В то же время, согласно литературным данным, диапазон энергий связи состояния N₂ пересекается с диапазоном энергий связи окисленного азота ($-\text{NO}_x$) [34] в системах, в которых отсутствует возможность инкапсуляции молекулярного азота. Таким образом, рассматриваемый пик может соответствовать одновременно и N₂, и $-\text{NO}_x$.

В спектрах кислорода обнаружены следующие состояния: $-\text{COO}$ (531.0–531.5 эВ), $-\text{C=O}$ (532.5–532.6 эВ), $-\text{C-OH}$ и $-\text{NO}_2$ -группы (533.2–533.8 эВ) [33, 47]. Наблюдаемые расхождения в положениях линий для вышеуказанных состояний хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [48], согласно которым точное значение энергии связи определяется не только тем, в какую функциональную группу входит атом, но и с ближайшим окружением этой группы в составе углеродной матрицы. Результаты количественного анализа спектров представлены на рис. 4 и 5,

Таблица 1. Результаты количественного анализа района N1s (количество атомов N на 10000 атомов C) исходных образцов (N-)МУНТ

Образец МУНТ	Пиридиновый азот (398.6–398.9 эВ)	Пиррольный азот (400.9–401.1 эВ)	Графитовый азот (402.2–402.6 эВ)	N ₂ /–NO _x (404.6 эВ)	–NO ₂ (405.5–405.8 эВ)	N/C суммарное	Суммарное содержание азота без учета –NO ₂ -групп и N ₂
МУНТ-0n	–	–	–	–	–	–	–
МУНТ-2n	4.5	3.7	1.7	0	1.4	11	9.9
МУНТ-4n	11	7.9	4.7	3.7	1.1	28	23.6
МУНТ-6n	17	11	5.4	7.1	0	41	33.4
МУНТ-8n	19	19	3.2	11	0	51	41.2

Таблица 2. Результаты количественного анализа района N1s (количество атомов N на 10000 атомов C) окисленных образцов (N-)МУНТ_ох

Образец МУНТ_ох	Пиридиновый азот (398.7 эВ)	Пиррольный азот (400.8 эВ)	Графитовый азот (402.1 эВ)	N ₂ /–NO _x	–NO ₂ (405.4 эВ)	N/C суммарное	Суммарное содержание азота без учета –NO ₂ -групп и N ₂
МУНТ-0n_ох	3.8	4.6	–	–	13	22	8.4
МУНТ-2n_ох	6.6	6.3	1.8	–	12	26	15
МУНТ-4n_ох	9.1	9.0	3.0	–	13	34	21
МУНТ-6n_ох	15	17	5.5	–	18	55	37
МУНТ-8n_ох	19	24	4.0	–	18	65	47

Таблица 3. Результаты количественного анализа района O1s (количество атомов O на 10000 атомов C) исходных образцов (N-)МУНТ

Образец МУНТ	–COO (531.0 эВ)	–C=O (532.5–532.6 эВ)	–C–OH (533.6–533.8 эВ)	O/C без воды	Суммарное содержание кислорода без учета –NO ₂ -групп и воды
МУНТ-0n	9.0	80	12	100	100
МУНТ-2n	26	58	12	95	93
МУНТ-4n	31	42	6.0	79	77
МУНТ-6n	53	48	10	110	110
МУНТ-8n	84	69	9.1	160	160

Таблица 4. Результаты количественного анализа района O1s (количество атомов O на 10000 атомов C) окисленных образцов (N-)МУНТ_ох

Образец МУНТ_ох	–COO (531.4–531.5 эВ)	–C=O	–C–OH (533.2–533.3 эВ)	O/C без воды	Суммарное содержание кислорода без учета –NO ₂ -групп и воды
МУНТ-0n_ох	420	–	260	680	650
МУНТ-2n_ох	280	–	250	530	500
МУНТ-4n_ох	240	–	190	440	410
МУНТ-6n_ох	430	–	350	770	740
МУНТ-8n_ох	540	–	410	950	910

а также в табл. 1, 2 (данные для азота) и табл. 3, 4 (данные для кислорода). Все районы C1s были разложены на шесть компонент с учетом количества кислород- и азотсодержащих групп: Csp^2 (284.5 эВ), Csp^3 (285.4 эВ), $-C-O/-C-N_{\text{графитовый}}/-C-N=O$ (286.0–286.3 эВ), $-C=O$ (286.6), $-COO$ (288.3–288.6 эВ), $\pi-\pi$ -сателлит (289.9–290.1 эВ) [28, 34, 49].

В образце МУНТ, синтезированном без NH_3 , ожидаемо азот в составе образца не обнаружен, при этом атомное отношение $O/C = 0.010$. Наличие кислорода в исходном образце, приготовленном в бескислородных условиях, указывает на то, что кислородсодержащие группы образуются в нем при контакте с воздухом при выносе образца из реактора. Если исходить из этого предположения, можно ожидать, что количество кислорода, зарегистрированного в (N-)МУНТ, во многом определяется дефектностью структуры нанотрубок, т.е. наличием дефектов в структуре, связывающих кислород. При этом в серии исследованных образцов отношение O/C (рис. 5) падает в ряду МУНТ-0n, N-МУНТ-2n, N-МУНТ-4n, а затем растет от N-МУНТ-4n к N-МУНТ-8n, где достигает максимума. Таким образом, введение азота сначала снижает дефектность структур по сравнению с безазотным МУНТ-0n, а при дальнейшем увеличении содержания азота наблюдается рост разупорядоченности структуры. После обработки в концентрированной азотной кислоте ожидаемо во всех образцах обнаруживаются

$-NO_2$ -группы. Пик с энергией связи 404.6 эВ, который может относиться одновременно и к N_2 , и к $-NO_x$, в спектрах отсутствует. В случае N_2 это объясняется открытием полостей нанотрубок при их травлении в кислоте, что освобождает путь для удаления N_2 . В случае $-NO_x$ -групп, пики которых попадают в тот же диапазон энергий связи, можно предположить, что данные группы доокисляются до $-NO_2$ в первую очередь. При этом в образце МУНТ-0n после обработки в азотной кислоте в дополнение к $-NO_2$ появляется небольшое количество пиррольного и пиридинового азота.

При увеличении количества аммиака в реакционной среде содержание азота в образцах повышается, при этом максимальный рост по сравнению с безазотным образцом наблюдается при изменении объемной доли NH_3 от 2 до 4 об. % (рис. 4). Содержание пиррольного и пиридинового азота в образцах постепенно возрастает в ряду N-МУНТ-2n, N-МУНТ-4n, N-МУНТ-6n, N-МУНТ-8n. Содержание графитового азота возрастает с увеличением объемного процента аммиака от 2 до 6, затем падает при 8 об. % NH_3 . Присутствие графитового азота является признаком упорядочения структуры (исходя из его координации), следовательно, можно предположить, что введение азота приводит к его встраиванию по дефектам в конкуренции с углеродом до тех пор, пока не останется возможных мест для внедрения такого состояния. Это и объясняет тот факт, что

Таблица 5. Соотношение Csp^2/Csp^3 по данным анализа РФЭ-спектров района C1s для исходных и окисленных образцов N-МУНТ

Образец	Csp^2/Csp^3 (все)	Образец	Csp^2/Csp^3 (все)
N-МУНТ-2n	2.6	N-МУНТ-2n_ox	2.7
N-МУНТ-4n	2.1	N-МУНТ-4n_ox	2.4
N-МУНТ-6n	1.9	N-МУНТ-6n_ox	2.2
N-МУНТ-8n	2.2	N-МУНТ-8n_ox	2.0

Таблица 6. Результаты анализа данных РФЭС нанесенных катализаторов Ag/МУНТ-0n и Ag/N-МУНТ-4n

Образец	$E_{cb}(Ag3d)$, эВ	ПШПВ(Ag3d), эВ*	Атомные отношения			O_{Ag}/O_C
			Ag/C	O/C	N/C	
Ag/МУНТ-0n	368.4	1.8	0.018	0.038	—	0.13
Ag/N-МУНТ-4n	368.4	1.8	0.017	0.014	0.003	0.18

*ПШПВ – полная ширина на половине высоты.

количество графитового азота быстрее всего повышается в образцах N-МУНТ-2n и N-МУНТ-4n, затем темп его роста замедляется (N-МУНТ-6n), и при увеличении объемной доли NH_3 в реакционной смеси до 8% содержание графитового азота в образце снижается (N-МУНТ-8n).

Обработка в азотной кислоте является не только способом постфункционализации углеродных материалов, но и проверкой их устойчивости

к окислению. После обработки в азотной кислоте во всех исследованных образцах количество кислорода растет. При этом закономерность изменения отношения O/C (без учета $-\text{NO}_2$) аналогична таковой для свежеприготовленных образцов: значение O/C падает в ряду МУНТ-0n, N-МУНТ-2n, N-МУНТ-4n и растет в образцах от N-МУНТ-4n к N-МУНТ-8n, где достигает максимума. В спектрах O 1s окисленных образцов N-МУНТ (2n_ox, 4n_ox, 6n_ox, 8n_ox) отсутствует состояние —

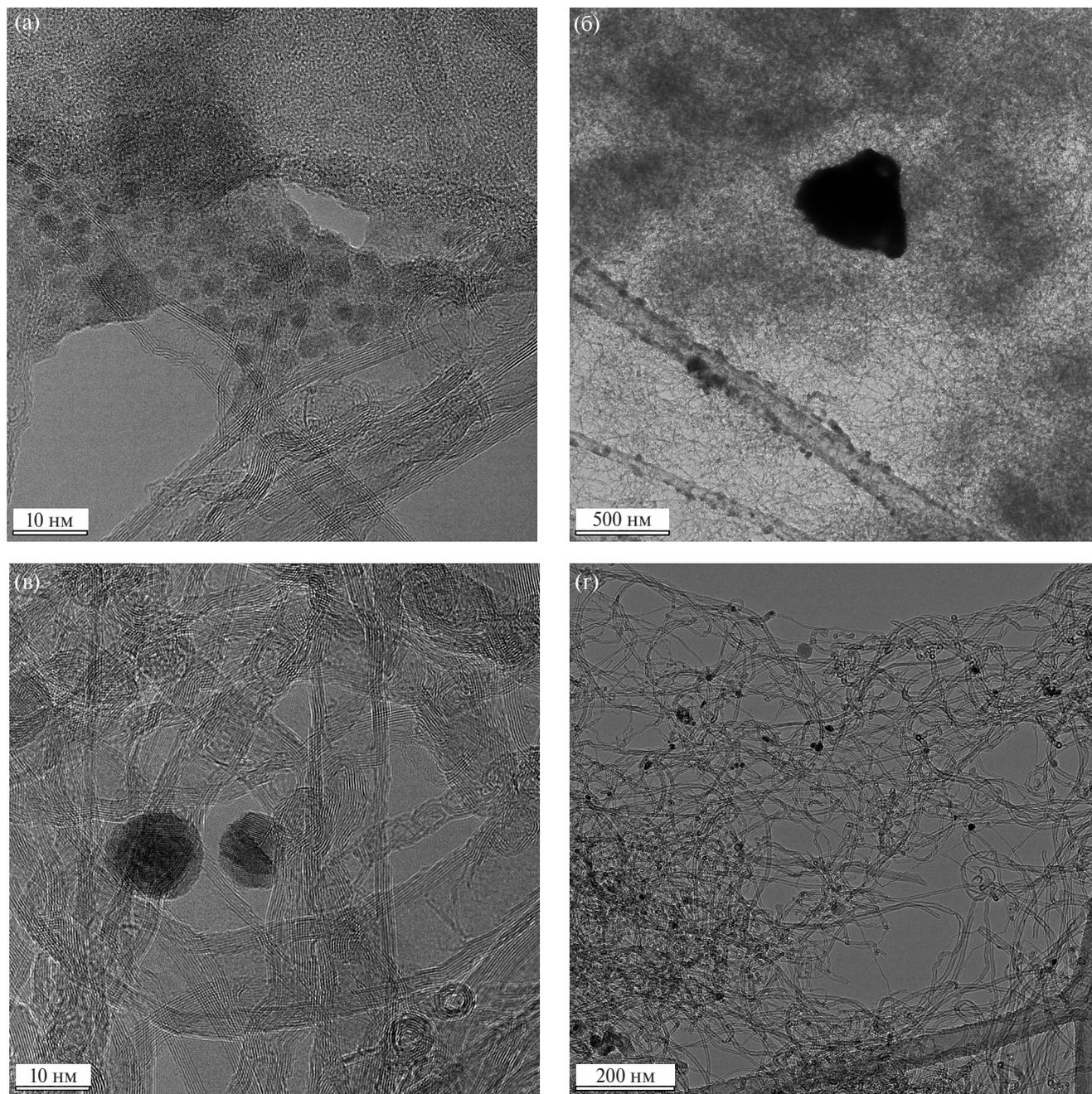


Рис. 6. ПЭМ-изображения катализаторов Ag/MУНТ-0n (а, б) и Ag/MУНТ-4n (в, г).

C=O, что объясняется его высокой реакционной способностью и окислением в среде концентрированной азотной кислоты.

Сделанные наблюдения хорошо согласуются с ростом содержания $-\text{NO}_2$ -групп в образцах после обработки в кислоте, количество которых близко для N-МУНТ-0n_ox–N-МУНТ-4n_ox и несколько увеличивается для образцов N-МУНТ-6n_ox и N-МУНТ-8n_ox, где их количество максимальное. Также это указывает на повышение дефектности структуры нанотрубок, полученных в ходе синтеза, в случае высоких содержаний аммиака в реакционной смеси. Однако если рассматривать только азот, введенный в состав образцов на стадии синтеза (пиррольный, пиридиновый и графитовый), то, за исключением N-МУНТ-2n_ox, суммарное содержание азота после травления в азотной кислоте несколько падает, что, как можно предположить, происходит за счет окисления и травления слоев углерода. В образце N-МУНТ-2n_ox атомное отношение азота к углероду возрастает, так как травление, вероятно, идет по углероду через группы $-\text{C}=\text{O}$.

Таким образом, рост количества кислородсодержащих групп, появляющихся как при выносе из реактора, так и в ходе постобработки, позволяет судить об относительном увлечении дефектности образцов. При этом в образцах N-МУНТ-2n и N-МУНТ-4n падение атомного отношения O/C объясняется эффектом залечивания дефектов азотом, встраивающимся в ходе формирования материала.

Предположения о зависимости дефектности структуры от условий приготовления образцов можно верифицировать на основе анализа отношения компонент sp^2 ($\text{C}=\text{C}$ сопряженной системы)/ sp^3 (сумма $sp^3 + -\text{C}-\text{O} + -\text{C}-\text{N}_{\text{графитовый}}$) в спектрах C1s. Разложение РФЭС-района C1s подробно описано в работах, посвященных углеродным материалам [34]. В частности, в обзоре [49] приведена идентификация состояний углерода в спектрах C1s для наиболее распространенных углеродных материалов (графит, технический углерод, графен, МУНТ и т.д.). Согласно литературным данным, положения sp^2 и sp^3 углерода в спектре МУНТ попадают в диапазоны 284.1–284.6 и 284.7–286.0 эВ соответственно [28, 34, 49]. В исследованных образцах при увеличении содержания NH_3 в реакционной смеси от 2 до 6 об. % отношение sp^2/sp^3 падает (табл. 5), что указывает на разрушение графитовых фрагментов с сопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями за счет введения азота, а при 8 об. % NH_3 фиксируется некоторый рост от-

ношения sp^2/sp^3 . Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами Рамановской спектроскопии, полученными ранее для таких систем [25]. После обработки в азотной кислоте в ряду образцов N-МУНТ-2n_ox, N-МУНТ-4n_ox, N-МУНТ-6n_ox, N-МУНТ-8n_ox отмечается снижение значения sp^2/sp^3 , что можно связать с ростом содержания sp^3 -углерода и введенными в состав образца функциональными группами, которые и подвергаются травлению в первую очередь. Это согласуется с наблюдением, что, за исключением пары образцов N-МУНТ-8n–N-МУНТ-8n_ox, травление в кислоте приводит к увеличению вклада в суммарное содержание углерода участков графитовых фрагментов с сопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями и тоже может объясняться стравливанием дефектных участков на краях слоев. И только в случае образца N-МУНТ-8n травление способствует повышению дефектности. В работе [25] по данным ИК-спектроскопии для образцов N-МУНТ, синтезированных из реакционной смеси с содержанием NH_3 2–6 об. %, травление в кислоте также приводило к росту упорядоченности по сравнению с соответствующими исходными образцами, в то время как для образца N-МУНТ-8n после окислительной обработки было зафиксировано увеличение дефектности структуры.

Таким образом, результаты анализа формы линии C1s согласуются с данными о содержании азота и кислорода в исходных образцах в зависимости от содержания аммиака в реакционной смеси и после их обработки в азотной кислоте. При этом встраивание азота с уменьшением дефектности структуры ведет к тому, что образцы, приготовленные из реакционной среды, в состав которой входит 4 об. % NH_3 , наименее уязвимы к воздействию кислорода воздуха. Благодаря этому после выноса из реактора в образце N-МУНТ-4n содержание кислорода минимально в ряду исследованных образцов.

Нанесенные катализаторы Ag/МУНТ и Ag/N-МУНТ

Для приготовления серебряных катализаторов с целью исследования особенностей реакции эпексидирования этилена, в том числе в ходе *in situ* РФЭС-экспериментов, на образцы МУНТ-0n и N-МУНТ-4n было нанесено серебро методом термического напыления. Метод приготовления подразумевает формирование частиц металлического серебра на поверхности носителя. Образец N-МУНТ-4n выбран в качестве азотсодержащего

носителя из-за его большей устойчивости к воздействию кислорода воздуха, чем у других исследованных N-МУНТ. В табл. 6 приведены результаты анализа данных РФЭС для нанесенных систем Ag/МУНТ-0n и Ag/N-МУНТ-4n. Видно, что сразу после нанесения серебра находится в металлическом состоянии (линия $Ag4d_{5/2}$ с энергией связи 368,4 эВ) [28], а количество нанесенного серебра в зоне анализа РФЭС приблизительно одинаково в обоих образцах Ag/МУНТ-0n и Ag/N-МУНТ-4n.

После приготовления и записи РФЭ-спектров образцы были перенесены на воздухе для анализа методом ПЭМВР. На рис. 6а приведено ПЭМ-изображение для катализатора Ag/МУНТ-0n. Из рисунка видно, что частицы Ag инкапсулированы в аморфный углерод. Средний размер таких частиц составляет 3 нм. Можно предположить, что активация кислорода на серебре при переносе через атмосферу приводит не просто к дополнительному окислению нанотрубок, как в случае чистых носителей, а к окислительному разрушению нанотрубок, в результате чего происходит инкапсуляция серебра продуктами разрушения, наблюдаемая в ПЭМ. Кроме того, на ПЭМ-изображениях образца Ag/МУНТ-0n наблюдаются и изолированные частицы с размерами 5–25 нм, а также единичные крупные агломераты с размерами 100–200 нм (рис. 6б). В целом образец выглядит непригодным для использования в качестве модели нанесенного серебряного катализатора.

В свою очередь, в образце Ag/N-МУНТ-4n окислительного разрушения нанотрубок с последующей инкапсуляцией серебра не происходит (рис. 6в, 6г). На поверхности нанотрубок видны хорошо окристаллизованные частицы серебра с размерами от 5 до 35 нм (средний размер частиц Ag – 12 нм), локализованные на неразрушенных нанотрубках (рис. 6в). Крупные агломераты и частицы с размером менее 5 нм единичны. Частицы равномерно распределены по N-МУНТ (рис. 6г).

Можно предположить, что в образце Ag/МУНТ-0n разрушение углеродных нанотрубок и инкапсуляция серебра могли начаться еще в ходе напыления, что ограничило возможности для спекания серебра. Это объясняет меньшие средние размеры наблюдаемых частиц Ag по сравнению с таковыми для образца на модифицированном носителе Ag/N-МУНТ-4n. В связи с этим оценки O_{Ag}/O_C (табл. 6), сделанные на основе анализа РФЭ-спектров, записанных сразу после напыления, для образца на немодифицированном носителе могут быть некорректными. Однако важно, что для Ag/N-МУНТ-4n отно-

шение $O_{Ag}/O_C = 0.18$, что выше ошибки количественного анализа РФЭС (согласно ранее сделанным оценкам, точность определения атомных отношений составляет 2% [50]). Это позволяет использовать образец Ag/N-МУНТ-4n в исследовании состояний кислорода на серебре в реакции эпоксидирования этилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением метода РФЭС исследовано влияние условий приготовления на стабильность образцов N-МУНТ, приготовленных в бескислородных условиях методом каталитического газофазного разложения этилена при 680°C на катализаторе Fe_2Co/Al_2O_3 в присутствии NH_3 , по отношению к кислороду воздуха. Анализ содержания кислорода и азота в составе N-МУНТ, а также формы линии углерода C1s в спектрах образцов, полученных при различном содержании аммиака в реакционной смеси, после их выноса из реактора, а также после обработки в азотной кислоте указывает на то, что при увеличении доли NH_3 в смеси до 4 об. % и возрастании количества введенного азота в составе МУНТ сначала стабильность нанотрубок по отношению к кислороду растет. При повышении объемной доли аммиака от 4 до 8% стабильность падает, а содержание кислорода, соответственно, увеличивается. При малых количествах аммиака в реакционной смеси (2–4 об. %) встраивание азота в структуру формирующихся нанотрубок приводит к росту упорядоченности структуры/падению дефектности. В итоге в этих образцах содержание кислорода после переноса нанотрубок через воздух минимально. Кроме того, данные образцы наиболее стабильны по отношению к окислительной обработке в азотной кислоте. Таким образом, показано, что модификация углеродного материала азотом может применяться для стабилизации системы по отношению к воздействию кислорода воздуха после выноса образцов из реактора.

Результаты сравнения нанесенных катализаторов Ag/МУНТ-0n и Ag/N-МУНТ-4n указывают на то, что введение азота на стадии синтеза позволяет уменьшить содержание кислорода в углеродных нанотрубках и повысить устойчивость к окислению как собственно носителя, так и серебряного катализатора на его основе. Это дает возможность использовать нанесенный серебряный катализатор на основе модифицированного N-МУНТ-4n для исследования активных форм кислорода на серебре в реакции эпоксидирования этилена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-63-00037, <https://rscf.ru/project/24-63-00037/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

При разложении линий кислорода и азота проводили согласованное разложение в рамках серий образцов МУНТ и МУНТ_ох, закладывая одинаковое количество линий (в ряде случаев в результате оптимизации некоторые состояния ушли). По результатам разложения получили разброс в положениях линий, укладываемый в разбросы энергий связи, приведенных в литературе для разных состояний азота и кислорода для разных функциональных групп [34–36, 47, 48].

При разложении линии C1s пики, соответствующие sp^2 и sp^3 , оптимизировались свободно (положение, полуширина на полувысоте, площадь). Состояния $-C-O/-C-N_{\text{графитовый}}/-C-N=O$ (286.0–286.3 эВ), $-C=O$ (286.6), $-COO$ (288.3–288.6 эВ) были зафиксированы по площади согласно расчетам, проведенным для спектров линий O1s и N1s. Полученные положения линий соответствуют литературным данным [28, 34, 49]. Для $\pi-\pi$ -сателлита (289.9–290.1 эВ) положение, полуширину на полувысоте и площадь оптимизировали свободно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов Д.В., Просвири И.П., Сорокин А.М., Роша Т., Кноп-Герике А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 877. <https://doi.org/10.1134/S0453881119060133>
2. Alzahrani H.A., Bravo-Suarez J.J. // J. Catal. 2023. V. 418. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.01.016>
3. Huš M., Grilc M., Teržan J., Gyergyek S., Likožar B., Hellman A. // Angew. Chem. 2023. V. 62. P. 1. <https://doi.org/10.1002/anie.202305804>
4. Pu T., Tian H., Ford M.E., Rangarajan S., Wachs I.E. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 10727.
5. Carbonio E.A., Rocha T.C.R., Klyushin A.Y., Piš I., Magnano E., Nappini S., Jones T.E. // Chem. Sci. 2018. V. 9. P. 990. <https://doi.org/10.1039/C7SC04728B>
6. Bukhtiyarov V.I., Carley A.F., Dollard L.A., Roberts M.W. // Surf. Sci. 1997. V. 381. P. 605. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00057-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00057-5)
7. Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 2169–2175. <https://doi.org/10.1063/1.479488>
8. Andryushechkin B.V., Loginov B.A. // Phys. Wave Phenom. 2023. V. 31. P. 67. <https://doi.org/10.3103/S1541308X23020024>
9. Andryushechkin B.V., Shevlyuga V.M., Pavlova T.V., Zhidomirov G.M., Eltsov K.N.J. // Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 244702. <https://doi.org/10.1063/1.5037169>
10. Andryushechkin B.V., Pavlova T.V., Shevlyuga V.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. V. 26. P. 1322–1327. <https://doi.org/10.1039/D3CP04962K>
11. Andryushechkin B.V., Shevlyuga V.M., Pavlova T.V., Zhidomirov G.M. // Phys. Chem. 2018. V. 122. P. 28862. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10443>
12. Goncharova S.N., Bal'zhinimaev B.S., Tsybulya S.V., Zaikovskii V.I., Danilyuk A.F. // Surf. Sci. Catal. 1995. V. 91. P. 915. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81834-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81834-3)
13. Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И., Просвири И.П., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. С. 591.
14. Nartova A.V., Kwon R.I. // Chem. Sustain. Dev. 2003. V. 11. P. 209.
15. Ramli Z.A.C., Kamarudin S.K. // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 410. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2799-4>
16. Podyacheva O.Y., Korobova A.N., Yashnik S.A., Svinitskiy D.A., Stonkus O.A., Sobolev V.I., Parmon V.N. // Diam. Relat. Mater. 2023. V. 134. P. 109771. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109771>
17. Суслова Е.В., Савилов С.В., Егоров А.В., Лукин В.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. С. 108. <https://doi.org/10.1134/S0453881119010131>
18. Wood K.N., O'Hayre R., Pylypenko S. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 1212. <https://doi.org/10.1039/C3EE44078H>
19. Shi W., Wu K.-H., Xu J., Zhang Q., Zhang B., Su D.S. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 8670. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02658>
20. Dropp R., Hammer P., Carvalho A.C., dos Santos M.C., Alvarez F.J. // Non-Cryst. Solids. 2002. V. 299. P. 874. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)01114-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)01114-0)
21. Susi T., Pichler T., Ayala P. // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 177. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.17>
22. Serp P., Machado B. // RSC Catalysis Series No. 23. The Royal Society of Chemistry, UK. 2015. P. 1.
23. Biniak S., Szymański G., Siedlewski J., Świątkowski A. // Carbon. 1997. V. 35. P. 1799. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00096-1)
24. Болотов В.В., Князев Е.В., Корусенко П.М., Невсов С.Н., Сачков В.А. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. С. 1925. <https://doi.org/10.21883/FIT.2020.11.50072.125>

25. Kazakova M.A., Koul A., Golubtsov G.V., Selyutin A.G., Ishchenko A.V., Kvon R.I., Morale D.M. // *ChemElectroChem*. 2021. V. 8. P. 2803. <https://doi.org/10.1002/celec.202100556>
26. Golubtsov G.V., Kazakova M.A., Selyutin A.G., Ishchenko A.V., Kuznetsov V.L. // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 640. <https://doi.org/10.1134/S0022476620040186>
27. Matveev A.V., Nartova A.V., Sankova N.N., Okunev A.G. // *Microsc. Res. Tech.* 2024. V. 87. P. 991. <https://doi.org/10.1002/jemt.24480>
28. *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, J.G. de Vries, C.J. Elsevier, Eds, Wiley-VCH: Weinheim, 2007. 261 p.
29. *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs, J.T. Grant, Eds. IMPublications and SurfaceSpectra Limited, Cromwell Press, Trowbridge, UK, 2003. 900 p.
30. Using XPS PEAK Version 4.1. <http://sun.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/XPSPEAKusersguide.doc>
31. Lea A.S., Swanson K.R., Haack J.N., Castle J.E., Tougaard S., Baer D.R. // *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. P. 1061. <https://doi.org/10.1002/sia.3304>
32. Suh I.-K., Ohta H., Waseda Y.J. // *Mater. Sci.* 1988. V. 23. P. 757. <https://doi.org/10.1007/BF01174717>
33. Нартова А.В., Ананьина А.А., Семиколенов С.В., Дмитрачков А.М., Квон Р.И., Бухтияров В.И. // *Кинетика и Катализ*. 2023. Т. 64. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0453881123040093>
34. Ayiania M., Smith M., Hensley A.J.R., Scudiero L., McEwen J.-S., Garcia-Perez. // *Carbon*. 2020. V. 162. P. 528. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.065>
35. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. // *Carbon*. 2018. V. 132. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.024>
36. Dementjev A.P., de Graaf A., van de Sanden M.C.M., Maslakov K.I., Naumkin A.V., Serov A.A. // *Diam. Relat. Mater.* 2000. V. 9. P. 1904. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00345-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00345-9)
37. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Yu.V., Kurennya A.G., Asanov I.P., Vilkov O.Y., Koo A.A., Grobert N. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 23741. <https://doi.org/10.1039/C5CP01981H>
38. Reyes-Reyes M., Grobert N., Kamalakaran R., Seeger T., Golberg D., Ruhle M., Bando Y., Terrones H., Terrones M. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 396. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.07.125>
39. Zhou J., Wang J., Liu H., Banis M.N., Sun X., Sham T.-K. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 1709. <https://doi.org/10.1021/jz100376v>
40. Liu H., Zhang Y., Li R., Sun X., De'silets S., Abou-Rachid H., Jaidann M., Lussier L.-S. // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 1498. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.045>
41. Lobia E.V., Kuznetsova V.R., Makarova A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. // *Mat. Chem. Phys.* 2020. V. 255. № 123563. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123563>
42. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Strokova N.E., Chernyak S.A., Shumyantsev A.V., Maslakov K.I., Savilov S.V., Lunin V.V. // *Carbon*. 2017. V. 125. P. 20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.013>
43. Choi H.C., Park J., Kim B.J. // *Phys. Chem.* 2005. V. 109. P. 4333. <https://doi.org/10.1021/jp0453109>
44. Choi H.C., Bae S.Y., Jang W.-S., Park J., Song H.J., Shin H.-J., Jung H., Ahn J.-P. // *Phys. Chem.* 2005. V. 109. P. 1683. <https://doi.org/10.1021/jp046098b>
45. Shah D., Bahr S., Dietrich P., Meyer M., Thiße A., Linford M.R. // *Surf. Sci. Spectra*. 2019. V. 26. P. 014023. <https://doi.org/10.1116/1.5110301>
46. Tillborg H., Nilsson A., Hernnas B., Martensson N., Palmer R.E. // *Surf. Sci.* 1993. V. 295. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90180-R](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90180-R)
47. Folkesson B., Sundberg P. // *Spectroscopy Lett.* 1987. V. 20. № 3. P. 193. <https://doi.org/10.1080/00387018708081542>
48. Lau V.W., Lu C.-F., Wijaya N.P., Lutan M. // *Chem. Mater.* 2024. V. 36. P. 9762. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c01902>
49. Chen X., Wang X., Fang D. // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2020. V. 28. № 12. P. 1048. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851>
50. Nartova A.V., Kvon R.I., Makarov E.M., Bukhtiyarov V.I. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 6. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.11.012>

XPS Study of Differences in Stability of MWCNTS and N-MWCNTS as a Support for Model Silver Catalyst for Ethylene Epoxidation

A. A. Ananina¹, A. V. Nartova¹, *, R. I. Kvon¹, A. M. Dmitrachkov¹, M. A. Kazakova¹,
G. V. Golubtsov¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, ave. Acad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

The effect of preparation conditions on the stability of N-MWCNT samples prepared under oxygen-free conditions by the method of catalytic gas-phase decomposition of ethylene at 680°C on the Fe₂Co/Al₂O₃ catalyst in the presence of NH₃, with respect to atmospheric oxygen was studied by the XPS method. The analysis of the oxygen and nitrogen contents in the N-MWCNT composition, as well as the shape of the C1s XPS line after sample removal from the reactor in the air depending on the volume fraction of ammonia in the reaction mixture, as well as after treatment in nitric acid indicates that at low NH₃ contents (2–4 vol. %) the incorporation of nitrogen into the structure of nanotubes leads to an increase in the structure ordering / a decrease in disorder, as a result, the oxygen content in these samples is minimal. Comparison of the supported catalysts Ag/MWCNT-0n and Ag/N-MWCNT-4n shows that the introduction of nitrogen during the support synthesis allows not only to decrease the oxygen content in carbon nanotubes, but also to increase the oxidation stability of both the support itself and the silver catalyst based on it.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, N-MWCNTs, multi-walled carbon nanotubes, silver catalysts

FUNDING

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 24-63-00037, <https://rscf.ru/project/24-63-00037/>).