

## ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ОТЧЕТ ПО РАБОТЕ (декабрь 2014г.)

### «*In situ* исследование автоколебаний в реакции окисления метана на палладии методом рентгеновской дифракции»

Сараев Андрей Александрович, Винокуров Захар Сергеевич

#### *Основные задачи проекта*

(1) установление взаимосвязи между состоянием поверхности катализатора и его активностью в реакциях полного и парциального окисления метана.

#### *Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

(1) исследование окисления метана на палладиевой фольге в проточной экспериментальной установке при варьировании соотношения метан-кислород, температуры газа и скорости потока реакционной смеси;

(2) в рамках данной работы планируется изготовить высокотемпературную рентгеновскую камеру-реактор для проведения исследований в восстановительной и окислительной атмосферах;

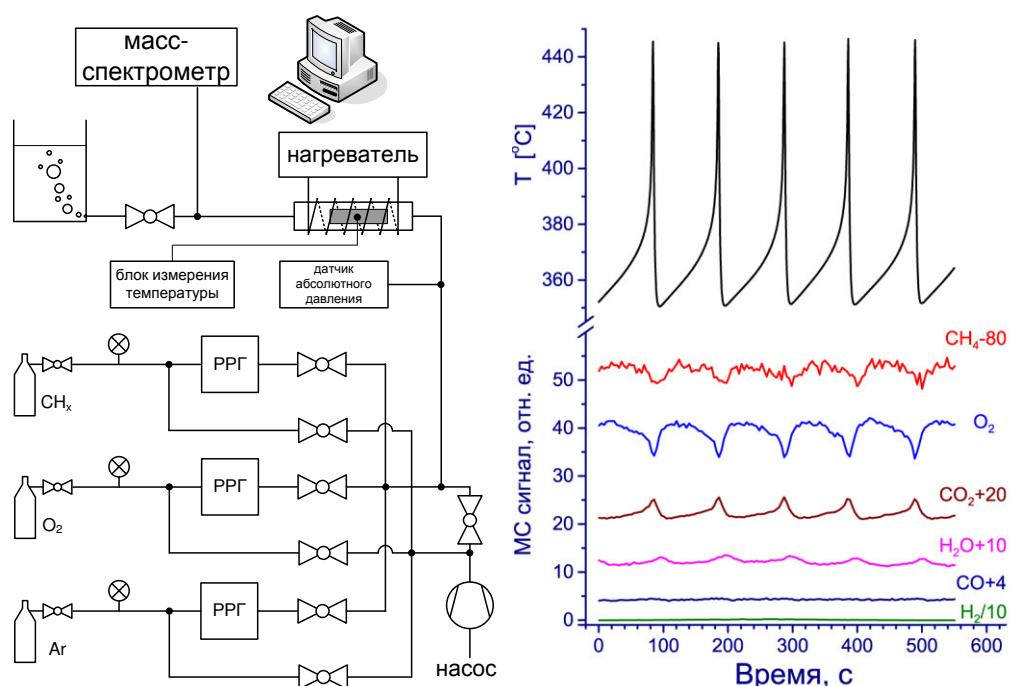
(3) *in situ* исследование методами рентгеновской дифракции (РД) и масс-спектрометрии окисления метана на палладии в условиях протекания автоколебаний при различной температуре реакционной смеси;

(4) на основании полученных результатов и имеющихся литературных данных будет предложен детальный механизм возникновения автоколебаний при окислении метана на палладиевых катализаторах.

*Этап 1. Исследование кинетики осциллирующей реакции в проточной экспериментальной установке.*

Исследования автоколебаний в реакции окисления метана на Pd были проведены на экспериментальной установке, схема которой приведена на рисунке 1. Установка включает в себя систему напуска газов, проточный реактор и масс-спектрометр. Система напуска газов предназначена для приготовления и подачи реакционной среды в реактор и состоит из трех баллонов (Ar, CH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub>), редукторов, запорных вентилях, безмасляного спирального насоса (ISP-90, Iwata), датчика абсолютного давления (баратрон MKS-121A) и трех регуляторов расхода газов (Horiba-Z500), с помощью которых устанавливались скорость потока и состав реакционной газовой смеси. Во всех экспериментах сохранялись общая скорость потока газовой смеси и скорость потока кислорода, которые составляли 50 и 5 см<sup>3</sup>/мин, соответственно. Собственно реактор выполнен в виде цилиндра из кварцевого стекла с внутренним диаметром 18 мм и длиной 100 мм. Давление газовой смеси во всех экспериментах составляло 1000 мбар. Для нагрева газовой смеси на реактор навита

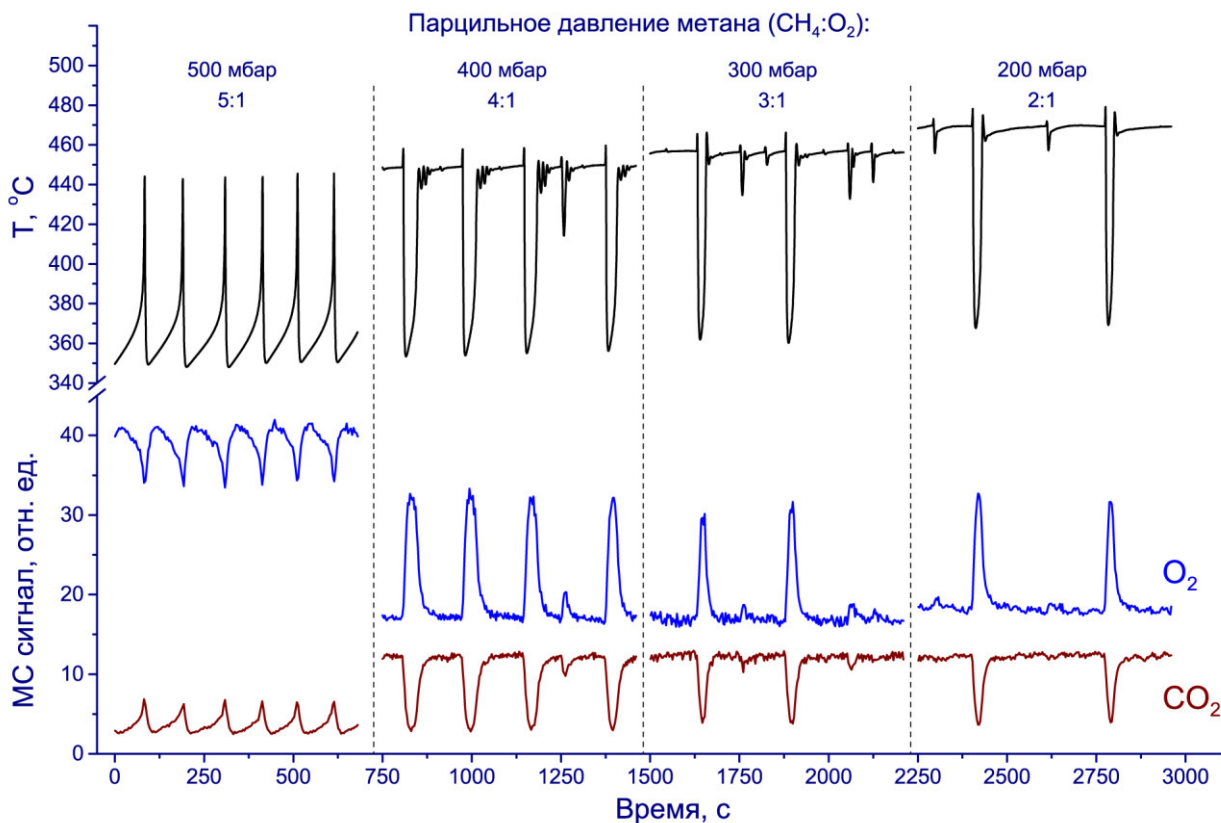
нихромовая спираль. Для контроля температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара в каптоновой (Kapton) изоляции, приваренная точечной контактной сваркой к палладиевой фольге. Для анализа газовой фазы на выходе реактора применялся масс-спектрометр SRS UGA-100 со стандартным пробоотборником, выполненным в виде тонкого капилляра из нержавеющей стали с внутренним диаметром 0.175 мм и длиной 1 м, обеспечивающим перепад давления с 1 бар до  $10^{-6}$  мбар. Катализатор представлял собой палладиевую фольгу размером  $3 \times 11 \times 0.05$  мм (чистота 99.99%, Advent). Управление потоками газов, измерение температуры катализатора и анализ газовой фазы проводился в автоматическом режиме под управлением специализированного программного обеспечения.



**Рисунок 1.** Схема экспериментальной установки и типичные автоколебания, наблюдаемые в ходе окисления метана на палладии. Состав реакционной смеси соответствует молярному соотношению  $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:5:1$ , скорость потока  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $T_{\text{газа}} = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На рисунке 1 представлены типичные осцилляции парциального давления реагентов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ ) и продуктов полного окисления ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана на Pd. При этом не наблюдается MS-сигналов продуктов парциального окисления метана ( $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ). Период осцилляций составляет  $\sim 100$  секунд. Осцилляции имеют релаксационный вид. Видно, что большую часть времени катализатор находится в состоянии низкой активности, и периодически, самопроизвольно переходит в состояние высокой активности. Амплитуда температурных осцилляций достигает  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Пикам выделения продуктов окисления метана предшествует резкое увеличение температуры катализатора, после чего наблюдается падение температуры с

последующим ростом температуры. Очевидно, что резкий рост температуры катализатора соответствует протеканию экзотермической реакции полного окисления метана. Падение температуры, скорее всего, определяется переходом катализатора в неактивное состояние. Тем не менее, из кинетических данных невозможно сделать заключений о фазовом составе катализатора в состоянии высокой и низкой активности, для решения данной задачи необходимо проведение *in situ* РД исследований.

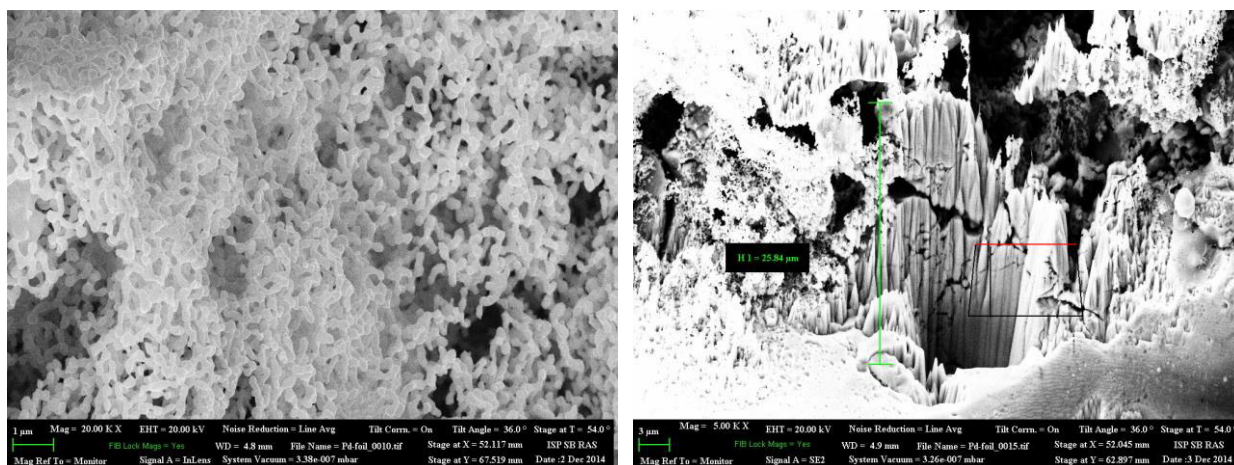


**Рисунок 2.** Устойчивые осцилляции сигналов масс-спектрометра (приведены для  $O_2$  и  $CO_2$ ), а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана на палладии, при различном соотношении метан-кислород. Скорость потока  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $T_{\text{газа}} = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На рисунке 2 представлен процесс изменения формы и периода масс-сигналов и температуры катализатора в зависимости от соотношения метан-кислород. Фактически в данном случае фиксировалось парциальное давление кислорода на уровне 100 мбар, а изменяли парциальное давление метана. Видно, что при уменьшении парциального давления кислорода происходит увеличение амплитуды масс-сигналов и амплитуды осцилляций температуры катализатора, а также периода осцилляций. Подобная зависимость также наблюдается при окислении метана на никеле в режиме автоколебаний. Также мы исследовали изменение периода и характера осцилляций в зависимости от температуры газа при фиксированном соотношении метан-кислород. Установлено, что при повышении

температуры происходит уменьшение периода осцилляций и амплитуды изменения температуры катализатора.

Дополнительно мы провели исследование морфологии катализатора после окисления метана в осциллирующем режиме с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Методом СЭМ в комбинации с техникой FIB (focused ion beam) показано, что под воздействием реакционной среды на поверхности палладиевой фольги происходит образование пористой, высоко-дефектной пленки толщиной ~25 микрон (рисунок 3). В результате площадь поверхности образца увеличивается, данный процесс, скорее всего, связан с периодическим окислением/восстановлением Pd (молярные объемы Pd и PdO отличаются в 1.7 раза). Полученный результат однозначно указывает на то, что каталитические свойства определяются не только химическим составом приповерхностного слоя катализатора, но и его морфологией.



**Рисунок 3.** Морфология поверхности палладиевой фольги после возникновения автоколебаний.

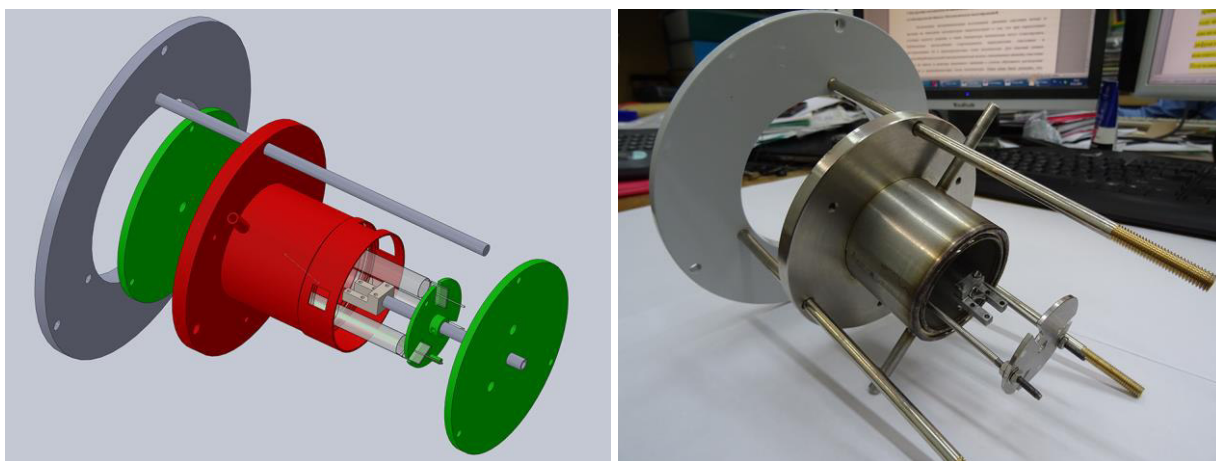
*Этап 2. Разработка и изготовление высокотемпературной РД камеры-реактора для проведения экспериментов в режиме in situ.*

Опыт работы с высокотемпературной камерой-реактором XRK-900 (Anton Paar XRK-900) на Станции прецизионной дифрактометрии Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения (канал № 6 накопителя электронов ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН) выявил ряд недостатков связанных с большим внутренним объемом камеры, а также протеканием побочных реакций на внутренних стенках камеры. В итоге данная камера-реактор, являясь удобным, готовым решением для проведения *in situ* экспериментов в квазистационарных условиях, для изучения фазовых переходов или исследования поведения системы при высоких температурах в инертных или восстановительных атмосферах, не удовлетворяет условиям проведения каталитических *in situ* экспериментов.

Опыт работы позволил выработать некоторые требования к высокотемпературной камере для *in situ* исследований, конструкция должна иметь:

- небольшой внутренний объем;
- простота установки образца в камеру;
- минимальное или полное отсутствие протекающих «паразитных» реакций на внутренних стенках камеры;
- возможность нагрева газовой смеси до 900°C;
- устойчивость к окислительным и агрессивным средам.

К настоящему моменту завершено изготовление трехмерной модели камеры-реактора, изготовлены основные детали высокотемпературной рентгеновской камеры-реактора (внешний корпус, крепление для гониометра и направляющие, держатель образца, фланцы с отверстиями для ввода и вывода газовой смеси, электрическими вводами). Для завершения работы над данным этапом необходимо нанести на внутреннюю часть камеры инертное покрытие и осуществить окончательную сборку (сварку) всех деталей. В качестве инертного покрытия решено нанести слой  $Al_2O_3$  методом детонационного напыления, данная часть работ будет осуществлена в Институте гидродинамики (лаборатория детонационных течений). После окончательной сборки будут проведены испытания данной камеры-реактора в окислительно-восстановительных атмосферах при высоких температурах.



**Рисунок 4.** 3D модель разрабатываемой высокотемпературной РД камеры-реактора, а также фотография некоторых изготовленных деталей.

*Этап 3. In situ исследование методами РД и масс-спектрометрии окисления метана на палладии в условиях протекания автоколебаний.*

Как было упомянуто ранее, для ответа на вопрос о фазовом составе поверхности катализатора в состояниях с различной активностью, необходимо провести исследования с применением рентгеновских дифракционных методов в режиме *in situ*. Данные исследования

планируется провести на прецизионном рентгеновском дифрактометре, смонтированном на канале вывода синхротронного излучения № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового. Дифрактометр включает в себя монохроматор на основе монокристалла Ge(111), систему коллимации пучка и позиционно-чувствительный детектор ОД-3М-350. Дифрактометр оснащен системой напуска газов, аналогичной описанной выше, с использованием регуляторов расхода газа (РРГ) Smart-Trak 50 (Sierra), высокотемпературной камерой-реактором XRK-900 (Anton Paar XRK-900) и масс-спектрометром SRS UGA-100 для анализа состава газовой фазы. Разрабатываемую нами камеру-реактор мы планируем использовать на данном дифрактометре в начале 2015г. Эксперимент по изучению окисления метана на палладии в режиме осцилляций с использованием РД в режиме *in situ* будет проведен в ближайшее время.

*Этап 4. Механизм возникновения автоколебаний в реакции окисления метана на палладии.*

Т.к. реализация данного этапа проекта возможна только по завершении предыдущих этапов, результаты будут представлены в финальном отчете в марте 2015г.

#### **Планы на оставшийся период работы по проекту (декабрь 2014г. – март 2015г.):**

(1) провести исследования реакции окисления метана на палладиевой фольге в проточной экспериментальной установке при варьировании скорости потока газовой смеси (фиксированное соотношение и температура газовой смеси);

(2) нанесение защитного, химически инертного слоя на внутреннюю поверхность камеры-реактора, ее окончательная сборка;

(3) провести исследования реакции окисления метана на палладиевой фольге методами рентгеновской дифракции и масс-спектрометрии в режиме *in situ* с использованием камеры-реактора разработанной нами.

(4) построение модельного механизма возникновения осцилляций при окислении метана на палладии в условиях недостатка кислорода.

11/12/2014г.

м.н.с., Сараев Андрей Александрович

м.н.с., Винокуров Захар Сергеевич

Рецензия на промежуточный отчет по работе Сараева Андрея Александровича и Винокурова Захара Сергеевича: «*In situ* исследование автоколебаний в реакции окисления метана на палладии методом рентгеновской дифракции» выполняемой в рамках конкурса молодежных поисковых проектов ИК СО РАН 2014-15 г.

Феномен самовозникающих и устойчивых колебаний скорости гетерогенных каталитических реакций известен давно и представляет большой интерес как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения. В первую очередь, такой интерес вызван возможностью наблюдать исследуемую каталитическую систему, по меньшей мере, в двух стационарных состояниях, а также при этом измерять различные свойства этой системы. Наиболее изученными гетерогенными каталитическими реакциями, демонстрирующими феномен автоколебаний, считаются реакции окисления различных субстратов (СО, углеводороды, и т.д.) на металлах платиновой группы. Однако, действительно, как отмечают авторы в аннотации проекта: «*в научном сообществе нет единого мнения о состоянии поверхности в период высокой и низкой активности катализатора*». Таким образом, исследование реакции окисления метана на палладии в автоколебательном режиме, безусловно, является актуальным и интересным фундаментально-научным направлением. Поэтому перейду непосредственно к рецензии.

Авторы поставили перед собой достаточно серьезные научные и технические задачи, и это только приветствуется. Задача по изготовлению специальной камеры для проведения РФА экспериментов в режиме *in-situ* вызывает уважение к авторам. С другой стороны, при выполнении поисковых проектов такого рода результаты не всегда совпадают с ожиданиями. Такие проекты могут иметь, как яркие сильные стороны, так и недостатки. Поэтому для более объективной оценки работы позволю себе подискутировать ее достоинствах и недочетах.

Среди вопросов замечаний общего характера отмечу недостаточно корректно сформулированную цель и единственную задачу, а также последний пункт №4 Предлагаемых подходов к решению задачи.

Целью работы является: «*изучение механизма возникновения осцилляций в реакции окисления метана на палладии*», с использованием комбинации методов РФА и МС газовой фазы в режиме *in-situ*. Насколько известно рецензенту, для исследования **механизма** каталитических реакций предлагаемых методов недостаточно. Для этого в литературе обычно используют методы фотоэлектронной спектроскопии, различные виды и экспериментальные реализации методов вибрационной спектроскопии, и т.д., все это, как правило, сочетается с использованием изотопно меченных молекул. Ничего из перечисленного авторы в работе не используют. Поэтому более правильно, на личный взгляд рецензента, смысл работы сформулирован в поставленной задаче: «*установление взаимосвязи между состоянием поверхности катализатора и его активностью в реакциях полного и парциального окисления метана*». Однако, здесь следовало бы заменить термин **состояние поверхности** на, например, **фазовый состав**. Во-первых, потому что в работе не планируется использование поверхностно-чувствительных методов, во-вторых, детальное изучение структурных и фазовых превращений активного компонента в режиме автоколебаний реакции  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  является ничуть не менее интересным и нужным научным направлением. Работа от этого не потеряла бы своей актуальности.

Пункт №4 подходов к решению задачи «*на основании полученных результатов и имеющихся литературных данных будет предложен детальный механизм возникновения автоколебаний при окислении метана на палладиевых катализаторах*.» вызывает устойчивое желание увидеть **детальный механизм** реакции  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  на палладии в автоколебательном режиме по итогам выполнения проекта. Однако, очевидно, что это невозможно по многим причинам. Например, не исключают ли авторы возможность

образования элементарного углерода на поверхности и его последующего растворения в приповерхностных слоях решетки металлического палладия с образованием карбидоподобных форм  $PdC_x$ , особенно при протекании реакции  $CH_4+O_2$  в условиях недостатка кислорода? Если дополнительно к объемному фазовому переходу  $Pd \leftrightarrow PdO$  в автоколебательном режиме реакции  $CH_4+O_2$  возможен вышеупомянутый процесс, то каким образом авторы смогут отличить методом РФА металлический палладий от карбидоподобного **приповерхностного** состояния? Таких причин можно привести еще несколько. Поэтому по итогам выполнения проекта хотелось бы увидеть именно **взаимосвязь** между состоянием катализатора и его активностью в реакциях полного и парциального окисления метана, а не **детальный механизм** упомянутых реакций. Если эта взаимосвязь будет надежно установлена, то это **уже** позволит прояснить много дискуссионных моментов, упомянутых авторами в аннотации (см. цитату в первом абзаце) без спекуляций о детальном механизме. Конечно же, все вышеперечисленное не снижает оценки работы и ценности полученных за первый этап результатов, и адресуется авторам, как пожелание.

Среди частных вопросов к отчету отмечу следующее:

- 1) Неясно, почему минимальная температура палладиевой фольги в период низкой активности катализатора снижается до  $350^\circ C$  (рис.1 и 2) при том, что в подписях к обоим рисункам указана температура газа  $370^\circ C$ . Скопированная опечатка?
- 2) Вызывает вопросы соотношение толщины используемой фольги и измеренной методом СЭМ толщины «*пористой, высоко-дефектной пленки*». Толщина фольги 50 мкм, пленки – ~25 мкм. Какая тогда будет толщина внутреннего слоя оставшегося металлического палладия? Простой расчет показывает, что  $50-25*2 = 0$ . Получается, что каталитической коррозии подвергается весь объем палладиевой фольги?
- 3) В качестве инертного внутреннего покрытия разрабатываемой камеры выбран слой  $Al_2O_3$ , который планируется нанести детонационным напылением. Надежно ли исключены эффекты памяти данного покрытия к составу смеси, особенно в условиях автоколебаний? Простыми словами, не будет ли реализовываться медленное равновесие между газовой фазой внутри камеры и возможным пористым пространством покрытия, могущее исказить (смазать) автоколебания? Это не очевидно, т.к. данному пункту в работе уделяется достаточное внимание, но не указаны характеристики покрытия: пористость, шероховатость, и т.д.

Также есть замечания к тексту отчета:

- 1) Вместо «*Видно, что при уменьшении парциального давления кислорода происходит...*» по контексту изложения следует читать «*при увеличении парциального давления метана...*».
- 2) Вместо «*пористой высокодефектной пленки*» следует написать «*пористой пленки со сложной морфологией*» т.к., термин высокая дефектность относится не к морфологии, а к фазовой структуре вещества, которая изучена не была.

За исключением данных, незначительных замечаний, работа производит хорошее впечатление. К моменту составления промежуточного отчета был наполовину выполнен первый этап работ по проекту, и ведется работа по второму этапу – изготовление специальной камеры. От второго этапа зависит выполнение последующих. Поэтому остается пожелать успехов авторам в исследовании данного интересного научного направления. Считаю, что работа по проекту ведется, и есть уверенность в его успешном выполнении.

**Решение – финансирование проекта продолжить.**



**Рецензия на промежуточный отчет по работе Сараева А.А. и Винокурова З.С.  
«In situ исследование автоколебаний в реакции окисления метана на палладии  
методом рентгеновской дифракции»**

**Соответствие полученных результатов объявленным в заявке целям и задачам**

Полученные результаты соответствуют объявленным в заявке целям и задачам.

**Степень новизны полученных результатов**

Степень новизны: "средняя".

Явление автоколебаний в гетерогенном катализе известно достаточно давно, в том числе для реакции окисления метана на палладии. Однако, детальный механизм процесса неизвестен.

Естественно, наибольший интерес представляют высокодисперсные нанесенные системы (типичный размер Pd ~5 нм), поведение которых может отличаться от "декорированной" поверхности фольги (типичный типичный размер Pd ~1 мкм). Тем не менее применение фольги открывает возможность использования высокоточного метода рентгеновской дифракции и точного измерения температуры палладия за счет непосредственного контакта с термопарой.

**Степень выполнения объявленных в проекте задач**

Из 4 объявленных задач к настоящему моменту по объективным причинам выполнено ~1.5 задачи. Остальное предполагается выполнить в срок до окончания проекта.

**Обоснованность программы исследований на срок до окончания проекта**

Программа полностью обоснована и соответствует объявленной в заявке.

**Вопрос:**

Как будет осуществляться контроль температуры фольги в разрабатываемой РД камере-реакторе?

**Небольшие замечания:**

См. стр. 3, последний абзац.

Не вполне ясно менялось ли парциальное давление кислорода, или только отношение  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  за счет изменения парциального давления метана. Написанное в соседних предложениях взаимно противоречит. Судя по рисункам (рис. 2), амплитуды колебаний температуры и, в ряде случаев, МС-сигналов  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  практически не менялись вопреки написанному.