

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



САРАЕВ Андрей Александрович

**Природа автоколебаний в реакциях каталитического окисления легких  
алканов (метан, пропан) на никелевом катализаторе**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Каичев Василий Васильевич

Новосибирск – 2016 год

## Оглавление

Список сокращений .....	4
Введение .....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1    Нестационарные явления в гетерогенном катализе.....	11
1.1.1    Автоколебания скорости реакции в гетерогенном катализе .....	11
1.1.2    Пространственно-временная самоорганизация .....	14
1.1.3    Детерминированный хаос.....	16
1.2    Механизмы возникновения автоколебаний в реакции окисления СО ....	16
1.3    Автоколебания в реакциях окисления лёгких алканов .....	25
1.3.1    Автоколебания в реакции окисления метана .....	29
1.3.2    Автоколебания в реакции окисления этана .....	39
1.3.3    Автоколебания в реакции окисления пропана .....	40
1.4 <i>In situ</i> исследования автоколебаний в гетерогенных каталитических реакциях с использованием синхротронного излучения.....	42
1.5    Заключение к Главе 1 .....	47
Глава 2. Экспериментальная и методическая часть .....	50
2.1    Рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ .....	50
2.2    Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	52
2.3    Масс-спектрометрия .....	57
2.4    Описание экспериментальной установки для исследования кинетики реакции окисления метана на никелевом катализаторе в осциллирующем режиме .....	61
2.5    Описание методики проведения <i>in situ</i> РФА экспериментов .....	63
2.6    Описание методики проведения <i>in situ</i> РФЭС экспериментов.....	65
2.7    Другие физические методы исследования, использованные в работе ....	68
2.7.1    Сканирующая электронная микроскопия .....	68
2.7.2    Газовая хроматография.....	68
Глава 3.    Исследование реакции окисление метана на никелевом катализаторе, протекающей в осциллирующем режиме.....	69

3.1	Индукционный период при окислении метана .....	69
3.2	Окисление метана в осциллирующем режиме .....	76
3.3	Исследование реакции окисления метана, протекающей в осциллирующем режиме, с помощью метода рентгеновской дифракции в режиме <i>in situ</i> .....	79
3.4	Феноменологическая модель механизма возникновения автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе.....	86
Глава 4.	Исследование реакции окисление пропана на никелевом катализаторе, протекающей в осциллирующем режиме.....	93
4.1	Индукционный период при окисление пропана .....	93
4.2	Окисление пропана в осциллирующем режиме .....	99
4.3	Модельные образцы Ni, NiO и Ni(OH) <sub>2</sub> .....	103
4.4	Исследование реакции окисления пропана, протекающей в осциллирующем режиме, с помощью метода РФЭС в режиме <i>in situ</i> .....	106
4.5	Феноменологическая модель механизма возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе .....	114
	Основные результаты и выводы.....	120
	Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы .....	121
	Список литературы .....	122
	Благодарности .....	131
	Приложение I.....	132

## **Список сокращений**

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ФЭМ – фотоэмиссионная электронная микроскопия

ИК – инфракрасный

ТГА – термогравиметрический анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

XAS – X-ray adsorption spectroscopy (рентгеновская спектроскопия поглощения, РСП)

EXAFS – Extended X-ray absorption fine structure (дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения)

XANES – X-ray absorption near edge structure (ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения)

QEXAFS – Quick extended X-ray absorption fine structure (быстрый EXAFS)

ГЦК решетка – гранецентрированная кубическая решетка

## Введение

**Актуальность.** На протяжении многих лет в научной литературе наблюдается повышенный интерес к критическим явлениям, в том числе к автоколебаниям скоростей реакций в различных каталитических процессах [1-6]. В гомогенном катализе эти явления были открыты Белоусовым в 1951 году в растворах, которые периодически меняли окраску при каталитическом окислении лимонной кислоты броматом калия (реакция Белоусова-Жаботинского) [7, 8]. В начале 70-х годов были зарегистрированы автоколебания и в гетерогенных каталитических реакциях. В частности, были обнаружены автоколебания в реакциях окисления СО на платиновом катализаторе и водорода на никелевом катализаторе [9-11]. В дальнейшем аналогичные явления были обнаружены в реакциях окисления аммиака, этилена, метанола, гидрирования СО, восстановления NO и т. д. На сегодняшний день известно порядка 40 гетерогенных реакций, протекающих при определенных условиях в режиме автоколебаний на катализаторах различной природы: массивных и нанесенных металлах, оксидных катализаторах, цеолитах и т. д.

Изучение автоколебаний в гетерогенных каталитических реакциях имеет как практический, так и фундаментальный интерес. Так, с одной стороны, протекание реакции в осциллирующем режиме представляет потенциальную опасность для химических предприятий: в некоторых случаях развитие автоколебаний может вызвать разрушение каталитических реакторов. С этой точки зрения, информация об условиях возникновения осциллирующих режимов позволяет избегать подобных нестандартных ситуаций. С другой стороны, несмотря на потенциальную опасность осциллирующих режимов, в некоторых случаях проведение реакции в нестационарных условиях может приводить к повышению эффективности процесса вследствие, например, увеличения конверсии или селективности по целевому продукту [12-14]. С фундаментальной точки зрения изучение реакций в нестационарных условиях открывает широкие возможности для получения информации об их детальном механизме: о природе активного компонента, об элементарных стадиях и константах их скоростей, о природе короткоживущих интермедиатов и их роли в результирующем химическом превращении.

Практический интерес к каталитическим реакциям окисления легких алканов в первую очередь определяется необходимостью создания новых технологий глубокой переработки природных углеводородов. Как известно, добываемые горючие газы, состоящие в основном из метана, этана и пропана, в настоящее время чаще всего сжигаются с целью получения тепла и/или электроэнергии. В тоже время, используя катализаторы на основе переходных металлов, легкие алканы с высокой эффективностью можно преобразовывать путем парциального окисления в синтез-газ (смесь CO и H<sub>2</sub>) – ценное сырье, необходимое для производства различных химикатов. В свою очередь, для создания эффективных катализаторов парциального окисления углеводородов необходимы знания о детальном механизме реакции, описывающем как стационарный процесс протекания реакции парциального окисления, так и переход в осциллирующий режим, а также протекание реакции в осциллирующем режиме.

**Степень разработанности темы.** Вследствие большой практической важности в течение последних 30-ти лет прошлого столетия наибольшее внимание исследователей было приковано к автоколебаниям в реакции окисления CO. В результате многочисленных исследований были установлены условия возникновения автоколебаний скорости окисления CO и предложен ряд механизмов, удовлетворительно описывающих экспериментальные данные [3-5]. В настоящее время внимание исследователей постепенно переключается на более сложные системы, в том числе, на автоколебания в реакциях окисления легких углеводородов на поверхности металлов 8, 9 и 10 групп Периодической системы. В частности, обнаружено, что устойчивые автоколебания наблюдаются при окислении метана на проволоках из никелевых сплавов [15, 16], проволоках и фольгах из чистого никеля [17, 18]. Кроме того, автоколебания в реакции окисления метана наблюдаются на кобальтовых [19], родиевых [20, 21], палладиевых [22] и рутениевых [23] массивных и нанесенных катализаторах. Обнаружено, что устойчивые автоколебания наблюдаются при окислении пропана на никелевых [24, 25], платиновых [26] и палладиевых [27] катализаторах. Большинство исследователей сходятся во мнении, что автоколебания при окислении легких алканов обусловлены периодическим окислением-восстановлением поверхности катализатора. Данные предположения сделаны на результатах кинетических экспериментов и *ex situ* анализе катализатора. Однако для точного ответа на вопрос о состоянии катализатора во время автоколебаний необходимо проведение *in*

*situ* исследований, которые дают прямую информацию о состоянии поверхности катализатора непосредственно в ходе протекания автоколебаний. Анализ литературы показал, что исследования автоколебаний при окислении легких углеводородов на никелевом катализаторе с использованием *in situ* методов ранее не осуществлялись. Таким образом, можно сформулировать цель данной работы.

**Целью данной работы** являлось проведение *in situ* исследований для выявления причин возникновения автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе (никелевой фольге).

Для достижения поставленной цели предполагалось решение следующих **задач**:

- 1) исследование индукционного периода, т. е. исследование процесса перехода системы из стационарного режима окисления метана и пропана на никелевом катализаторе в осциллирующий режим;
- 2) исследование кинетики реакций окисления метана и пропана на никелевом катализаторе, протекающих в осциллирующем режиме, при варьировании молярного соотношения реагентов;
- 3) исследование фазового состава никелевого катализатора при протекании реакции окисления метана в осциллирующем режиме с помощью метода рентгеновской дифракции в режиме *in situ*;
- 4) исследование химического состояния никелевого катализатора при протекании реакции окисления пропана в осциллирующем режиме с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме *in situ*.

**Научная новизна работы.** Научной новизной данной работы является применение современных физико-химических методов для исследования фазового состава и химического состояния никелевого катализатора в режиме *in situ*, т. е. непосредственно во время протекания каталитической реакции окисления метана и пропана, а также при переходе системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью и обратно. В обоих случаях состав газовой фазы определялся с помощью метода масс-спектрометрии, что позволило быстро и с высокой точностью определять изменение концентрации продуктов и реагентов. Совместное применение метода рентгеновской дифракции или РФЭС с методом масс-спектрометрии в режиме *in*

*situ* дало возможность в рамках одного эксперимента определить взаимосвязь химического состояния катализатора с его каталитическими свойствами. Также в работе проведено систематическое исследование индукционного периода и процесса возникновения автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные данные позволили разработать феноменологические модели окисления метана и пропана на никелевом катализаторе, описывающие возникновение при определенных условиях самопроизвольных устойчивых осцилляций скорости реакций. В дальнейшем предложенные модели могут быть использованы при построении механизмов окисления легких алканов на катализаторах 8, 9 и 10 групп Периодической системы.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых технологий глубокой переработки природных углеводородов – для создания эффективных катализаторов парциального окисления углеводородов в синтез-газ. Также полученная информация об условиях и причинах возникновения осциллирующих режимов необходима при математическом моделировании каталитических реакций.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны никелевые катализаторы, представляющие собой никелевую фольгу чистотой 99.995%. В качестве методов экспериментального исследования физико-химических особенностей протекания реакции окисления метана на никелевом катализаторе в осциллирующем режиме использованы метод рентгеновской дифракции и масс-спектрометрии в режиме *in situ*. Для исследования физико-химических особенностей протекания реакции окисления пропана на никелевом катализаторе использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии и газовой хроматографии в режиме *in situ*. Проверка правильности работы используемых методик проводилась на ранее изученных системах, принятых стандартными.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследований процесса перехода системы из стационарного режима окисления метана и пропана на никелевом катализаторе в осциллирующий режим;

- результаты исследований кинетики реакций окисления метана и пропана на никелевом катализаторе, протекающих в осциллирующем режиме, при варьировании молярного соотношения реагентов;
- результаты исследования фазового состава никелевого катализатора при протекании реакции окисления метана в осциллирующем режиме;
- исследование химического состояния никелевого катализатора при протекании реакции окисления пропана в осциллирующем режиме.

**Личный вклад автора.** А.А. Сараев участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы. Самостоятельно разработал и изготовил экспериментальную установку для изучения автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе, а также участвовал в сборке и установке газовой линии на станции «Прецизионная дифрактометрия» Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия). А.А. Сараев самостоятельно подготавливал объекты исследования (никелевая фольга), проводил основные эксперименты по исследованию автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе, обрабатывал результаты, проведенных исследований, вместе с коллегами принимал участие в интерпретации полученных данных. Совместно с соавторами и научным руководителем А.А. Сараев осуществлял подготовку статей к публикации и представлял результаты на научных конференциях.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на 6 научно-практических конференциях: XXI Всероссийская школа-конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск, 2013), «Современная химическая физика» (Туапсе, 2013), IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма» (Омск, 2014), XX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения «СИ-2014» (Новосибирск, 2014), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), XII Европейский конгресс по катализу Euroracat (Казань, 2015).

**Публикации.** Основные материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и в материалах российских и международных конференций. По

материалам диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, из них 1 – в российском рецензируемом журнале, рекомендованном ВАК РФ, и 2 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы с использованием набора физико-химических методов, согласованности экспериментальных данных с литературными данными. Результаты диссертационной работы А.А. Сараева, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Все результаты прошли научное рецензирование в процессе публикации в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области катализа, химии твердого тела, методов исследования твердого тела на 6-ти российских и международных конференциях.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Диссертационная работа соответствует п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия. Соответствие содержания диссертационной работы специальности 02.00.04 – физическая химия, по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в соответствующих журналах и участием в конференциях по профилю выполнения исследования.

**Структура и объем работы.** Работа изложена на 132 страницах, иллюстрирована 38 рисунками и содержит 7 таблиц. Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 4 глав, включая литературный обзор, и выводов. Список литературы содержит 138 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

# Глава 1. Литературный обзор

## 1.1 Нестационарные явления в гетерогенном катализе

В подавляющем большинстве случаев изучение различных явлений в гетерогенном катализе проводится в проточных условиях. В соответствии с термодинамикой, такие каталитические системы считаются открытыми системами. Действительно, протекание гетерогенных каталитических реакций подразумевает приток реагентов и отток продуктов реакции (массоперенос), а также обмен теплом с окружающей средой (теплообмен). Постоянный тепло- и массоперенос может удерживать систему вдали от термодинамического равновесия, а значит, в подобных системах возможно наблюдать различные нестационарные явления: автоколебания скоростей реакций, образование пространственно-временных структур и детерминированный хаос.

Автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции представляют собой **самопроизвольное, периодическое** изменение скорости реакции при постоянном составе и температуре входной реакционной смеси **в отсутствие внешних периодических возмущений**. Автоколебания могут быть устойчивыми или затухающими, иметь регулярный характер или быть хаотическими. Автоколебания могут быть сложной формы, гармоническими или релаксационными. В последнем случае наблюдаются быстрые переходы катализатора из состояния с высокой активностью в состояние с низкой активностью. В некоторых случаях наблюдаются волны изменения концентрации реагентов, периодически распространяющиеся по поверхности массивных металлических катализаторов. В результате, на поверхности формируются устойчивые структуры адсорбированных частиц, форма и размер которых изменяются во времени.

### *1.1.1 Автоколебания скорости реакции в гетерогенном катализе*

Как упоминалось ранее, в гомогенном катализе автоколебания были открыты Б.П. Белоусовым в 1951 году (реакция Белоусова-Жаботинского) [7]. Механизм, описывающий автоколебания в данной реакции, был предложен в 1972 году Филдом, Коросом и Нойесом [28] и насчитывал 18 стадий. Более детальный механизм реакции, предложенный позднее, состоит из 80 стадий [29]. В процессе исследования

автоколебаний в данной реакции было обнаружено формирование пространственно-временных структур [30, 31]. В настоящее время под реакцией Белоусова-Жаботинского понимают целый класс реакций близких по механизму, но различающихся органическими восстановителями и окислителями. Как правило, в качестве катализаторов выступают ионы переходных металлов, степень окисления которых отличается на единицу, например  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  или  $Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$ . Реакция Белоусова-Жаботинского является одной из самых известных осциллирующих реакций; в течение продолжительного времени внимание множества ученых было уделено исследованию и моделированию автоколебаний в данной системе.

Хотя автоколебания в гетерогенных **химических** системах известны с начала XIX века [32], автоколебания скоростей в гетерогенных **каталитических** системах были открыты только в 1970-х годах группой Вика [33, 10, 9]. Авторы этих работ наблюдали автоколебания скорости окисления CO на нанесенном платиновом катализаторе. Публикация данных работ привела к тому, что фокус научных интересов сместился с гомогенной реакции Белоусова-Жаботинского в область гетерогенного катализа. В литературе появилось множество статей, описывающих автоколебания скорости различных гетерогенных реакций, протекающих на платиновых, палладиевых, никелевых, кобальтовых и иридиевых катализаторах (монокристаллы, проволоки, фольги, нанесенные катализаторы, наноразмерные частицы в цеолитных матрицах и т. д.) в широком диапазоне давлений от  $10^{-9}$  мбар до 1000 мбар [34]. К настоящему времени, известно, по меньшей мере, 40 гетерогенных каталитических реакции, переходящие при определённых условиях в осциллирующий режим. В таблице 1 представлен список гетерогенных каталитических реакций, в которых обнаружены автоколебания, а также – катализаторы, на которых наблюдалось протекание данных реакции в осциллирующем режиме.

Среди приведённых примеров можно выделить несколько групп реакций. Наиболее широкая группа включает в себя реакции окисления углеводородов, спиртов, альдегидов и т. п. При этом можно выделить подгруппу реакций, в которых в качестве окислителя используется молекулярный кислород, и подгруппу реакции, в которых в качестве окислителя используется  $N_2O$ . Кроме того, автоколебания наблюдаются в

реакциях восстановления NO, гидрирования углеводородов и NO<sub>2</sub>, а также разложения N<sub>2</sub>O.

**Таблица 1.** Гетерогенные каталитические реакции, в которых наблюдается автоколебания скорости реакции.

Реакция	Катализатор	Реакция	Катализатор
Окислительные реакции			
CO + O <sub>2</sub>	Pt, Pd, Ir, Rh, Ru	CO + N <sub>2</sub> O	Pt
H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	Ni, Pt, Pd, Rh	H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O	Ir
NH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	PtRh, Rh	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + N <sub>2</sub> O	Pt
Окисление углеводородов, спиртов и т. п.			
CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-MgO, Pd, Ni, Co	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> + O <sub>2</sub>	Pd
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> + NO	Pt-ZSM-5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	NaX
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	Pt, Ag, Rh	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	Pd
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + O <sub>2</sub>	Ni, Co, Pd	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> + O <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + O <sub>2</sub>	Pt, Ag, CuO	CH <sub>3</sub> OH + O <sub>2</sub>	Pd, Cu
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + O <sub>2</sub>	Ni, Pt, Pd	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + O <sub>2</sub>	Pd, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + O <sub>2</sub>	Pd	HCOOH + O <sub>2</sub>	Pd
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + O <sub>2</sub>	Pd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O + O <sub>2</sub>	Ag
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> + O <sub>2</sub>	NaY, NaX, KY	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O + O <sub>2</sub>	Ag
Восстановление NO			
CO + NO	Pt, Pd, Rh	NH <sub>3</sub> + NO	Pt, Rh
H <sub>2</sub> + NO	Pt, Rh, Ir	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + NO	HZSM-5
Реакции гидрирования			
NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	Pt	CO + H <sub>2</sub>	Fe-ZSM-5, Co-ZSM-5, Fe, Pd
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	Pt, Ni	PhNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	Cu, Ni
Реакции разложения			
Разложение NO <sub>2</sub>	Cu-ZSM-5, Rh/ZrO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe/MFI	Разложение CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Pt, Rh, Ir

Фактически, автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции при определенных условиях можно наблюдать в широком спектре систем «реакция-

катализатор», при этом в большинстве случаев в качестве катализаторов выступают металлы 8, 9 и 10 групп Периодической системы. В процессе изучения этих систем были обнаружены различные типы осцилляций: синусоидальные или гармонические осцилляции, осцилляции релаксационного типа и нерегулярные, хаотические осцилляции.

После открытия автоколебаний в гетерогенном катализе, появилось множество теоретических моделей, описывающих различные механизмы их возникновения. Как правило, данные модели базировались на результатах экспериментальных исследований, выполненных в условиях высокого и сверхвысокого вакуума ( $p < 10^{-3}$  мбар). В результате возникла так называемая проблема «pressure gap», ставящая под сомнение возможность применения данных механизмов для объяснения автоколебаний, наблюдаемых при атмосферном давлении. Действительно, при атмосферном давлении в большинстве случаев экспериментальные исследования ограничивались изучением кинетики реакции с помощью методов масс-спектрометрии и газовой хроматографии. Это связано с тем, что на тот момент не было подходящих поверхностно-чувствительных методов исследования, способных работать при атмосферном давлении [35]. Соответственно, экспериментальные исследования по установлению природы возникновения автоколебаний проводились в условиях вакуума с использованием в качестве модельных катализаторов монокристаллов металлов, имеющих упорядоченную структуру поверхности и высокую химическую чистоту [2, 36].

### ***1.1.2 Пространственно-временная самоорганизация***

Каждый атом на поверхности металла можно рассматривать как активный центр, на котором происходит каталитическая реакция. Для того чтобы при протекании поверхностной реакции возникали автоколебания скорости, необходим какой-либо механизм синхронизации локальных осцилляторов (активных центров). Иначе из-за неизбежных поверхностных неоднородностей вклады локальных осцилляторов будут усредняться и, соответственно, автоколебания скорости не будут наблюдаться. Выделяют несколько механизмов синхронизации локальных осцилляторов: синхронизация через изменение парциальных давлений в газовой фазе (синхронизация через газовую фазу) и синхронизация при помощи поверхностной диффузии интермедиатов – оба эти механизма синхронизации являются доминирующими в

изотермических условиях при пониженном давлении ( $p < 10^{-3}$  мбар). Третий механизм синхронизации – это синхронизация путем теплопереноса, он является основным механизмом синхронизации в осциллирующих реакциях, протекающих в неизотермических условиях при повышенном давлении ( $p > 1$  мбар).

Как упоминалось выше, при исследовании механизмов возникновения автоколебаний на поверхности монокристаллов исследователи наблюдали химические волны, приводящие к образованию различных пространственно-временных структур. В частности, было обнаружено образование концентрических, эллипсообразных волн, периодически возникающих в центрах нуклеации и распространяющихся по поверхности монокристалла, а также стоячих и спиральных волн [37, 38]. Как правило, центром нуклеации служит какой-либо дефект на поверхности монокристалла, например атомная ступень, примеси, дислокации и т. п. На рисунке 7 в работе [38] представлены ФЭМ-изображения поверхности монокристалла Pt(110) в различные моменты времени, на которых видно образование и распространение спиральных волн в процессе окисления СО. Нетшейм с соавторами показал, что основными факторами, определяющими форму и скорость волн, являются парциальные давления реагентов и температура монокристалла.

Формирование пространственно-временных структур также было обнаружено и в случае осциллирующих реакций, протекающих при атмосферном давлении на поликристаллических или нанесенных катализаторах. При этом также наблюдались осцилляции температуры катализатора, амплитуда которых достигала нескольких десятков градусов. Т. к. скорость реакции имеет экспоненциальную зависимость от температуры, это делает процесс теплопереноса основным механизмом синхронизации в подобных системах. Для исследования образования пространственно-временных структур зачастую использовался метод ИК-термографии, что позволило дистанционно измерить температуру поверхности катализатора и изучить движение фронтов реакции. Было обнаружено два типа пространственно-временных структур – это стационарные и движущиеся реакционные зоны. Факторами, определяющими процесс распространения реакционных зон, в данном случае являются теплопроводность системы, форма катализатора, форма реактора, состав, скорость и направление реакционной смеси и т. п.

### 1.1.3 Детерминированный хаос

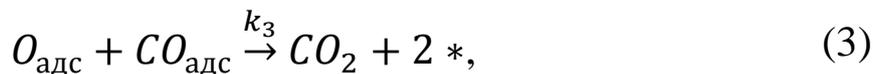
Описанные выше осциллирующие реакции являются периодическими, однако достаточно часто при изучении гетерогенных каталитических реакций наблюдаются непериодические или нерегулярные осцилляции. Следует отметить, что нерегулярные осцилляции практически не исследовались экспериментально по ряду причин. Во-первых, зачастую сложно отличить подобное хаотическое поведение от экспериментальных ошибок и шума различной природы. Во-вторых, основной целью исследования осциллирующих реакций было определение влияния различных параметров (температура, давление, состав реакционной смеси) на период и амплитуду осцилляций, а также определение механизмов возникновения автоколебаний скорости реакций и формирования пространственно-временных структур. Явление, когда в полностью детерминированных системах, которыми являются гетерогенные каталитические реакции, наблюдаются произвольные, спонтанные изменения каких-либо параметров, называют детерминированным хаосом.

Существование детерминированного хаоса в гетерогенных каталитических системах было впервые показано в работе [39] при исследовании окисления СО на поликристаллическом платиновом катализаторе. Позднее возникновение детерминированного хаоса было обнаружено и в других гетерогенных каталитических системах: окисление СО на монокристалле платины Pt(110), в реакциях восстановления NO на монокристалле платины Pt(100) –  $NO + H_2$  и  $NO + CO$ . Было обнаружено, что во всех случаях переход от стабильных, периодических осцилляций к хаотическим осцилляциям происходит по сценарию Фейгенбаума, т. е. через последовательное удвоение периода.

## 1.2 Механизмы возникновения автоколебаний в реакции окисления СО

Окисление СО молекулярным кислородом ( $CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$ ) – одна из наиболее интенсивно изучаемых гетерогенных каталитических реакций. Высокий интерес к данной реакции связан с тем, что она является важной составляющей процесса сокращения выбросов СО в атмосферу (очистка выхлопных и заводских газов), а также с тем, что это достаточно простая для изучения реакция. Установлено, что реакция окисления СО протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. В простейшем случае

окисление CO можно описать с помощью трехстадийного механизма в рамках модели идеального адсорбционного слоя [40]:



где \* – свободный центр.

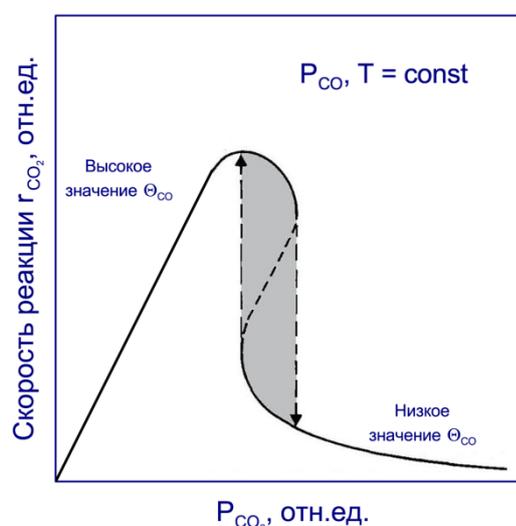
Первая стадия реакции является обратимой и описывает молекулярную адсорбцию CO. Вторая стадия описывает диссоциативную адсорбцию O<sub>2</sub>, для которой необходимо наличие двух свободных активных центров. В третьей стадии происходит образование молекул CO<sub>2</sub> с последующей десорбцией в газовую фазу и образованием свободных активных центров.

Как отмечалось выше, при окислении CO на нанесенном платиновом катализаторе были впервые обнаружены автоколебания скорости данной реакции [33, 10, 9], которые наблюдались при атмосферном давлении в температурном диапазоне 100–300°C. Математическое моделирование показало, что трехстадийный механизм (1)–(3) достаточно хорошо описывает экспериментально наблюдаемую кинетику каталитического окисления CO [41, 40, 42, 43]. В частности, предлагаемая модель предсказывает появление области бистабильности, вызывающей возникновение гистерезиса скорости реакции  $r_{CO_2}$  при изменении давления  $P_{CO}$ , наличие которого было позднее показано при окислении CO на поликристаллической платине и на монокристалле Pt(111) [44, 45]. В свою очередь в области бистабильности при некоторых условиях могут возникать автоколебания, т. е. периодическое изменение скорости реакции.

В 1993 году в работе [36] была предложена феноменологическая модель, качественно описывающая возникновение автоколебаний (рис. 1). В соответствии с данной моделью, при низком давлении  $P_{CO}$  поверхность преимущественно покрыта адсорбированными атомами кислорода, поэтому практически каждая адсорбированная молекула CO взаимодействует с кислородом. Таким образом, скорость образования CO<sub>2</sub> –  $r_{CO_2}$  – возрастает линейно с ростом давления  $P_{CO}$ .

Дальнейшее увеличение давления  $P_{CO}$  приводит к тому, что в итоге поверхность катализатора преимущественно покрыта адсорбированными молекулами CO, которые блокируют доступ к поверхности молекулам  $O_2$ , что приводит к снижению скорости реакции  $r_{CO_2}$ . Существование двух ветвей с высокой и низкой скоростью реакции может быть связано с асимметричным подавлением реакции адсорбатами, т. е. с тем фактом, что CO может адсорбироваться и взаимодействовать с кислородом даже при полном покрытии поверхности адсорбированным кислородом, тогда как обратное затруднено.

Причина такой асимметрии заключается в различной адсорбционной геометрии  $O_2$  и CO. Как известно, в температурном диапазоне, в котором протекает реакция окисления CO, наблюдается диссоциативная хемосорбция кислорода, при этом атомарный кислород преимущественно занимает высококоординационные позиции, находящиеся в приповерхностной области. CO, напротив, преимущественно адсорбируется в «on-top» или мостиковых позициях [40]. Таким образом, различия в адсорбционной геометрии приводят к тому, что «on-top» и мостиковые позиции являются доступными для адсорбции CO независимо от парциального давления кислорода, тогда как адсорбированная молекула CO блокирует места адсорбции кислорода. При этом с ростом парциального давления CO увеличивается количество заблокированных мест адсорбции кислорода, что в итоге приводит к значительному уменьшению скорости реакции  $r_{CO_2}$ .



**Рис. 1.** Схематический график, показывающий стабильную и бистабильную области при каталитическом окислении CO [36]

Как правило, автоколебания наблюдаются в переходной области между ветвями с высокой и низкой скоростью реакции (затемненная область на рис. 1). Однако описание всех особенностей возникновения автоколебаний невозможно в рамках модели идеального адсорбционного слоя: необходим какой-либо дополнительный механизм, который отвечает за периодическое изменение каталитической активности. Как следствие, для объяснения возникновения автоколебаний при окислении СО было предложено четыре модели: оксидная [46, 47], углеродная [48, 49], реконструкционная [50, 51] и модель с участием подповерхностного кислорода [52]. Все модели удовлетворительно описывают возникновение автоколебаний на монокристаллах платины и палладия при низких давлениях реакционной смеси.

В оксидной модели предполагается, что переход между состояниями с высокой и низкой активностью происходит в процессе периодического окисления-восстановления поверхности катализатора. Предложено несколько возможных маршрутов формирования оксида: непосредственно образование оксида платины [47], образование примесного оксида [53] и образование стабилизированного примесями оксида платины [54]. При окислении СО на платине, нанесенной на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Линдстром и Цоцис [55] наблюдали в спектрах ИК поверхности катализатора пики поглощения в районе  $2060$  и  $2120 \text{ см}^{-1}$ , которые авторы отнесли к двум отличающимся по химическим и физическим свойствам СО-группам на поверхности платины. По мнению авторов пик в районе  $2120 \text{ см}^{-1}$  относится к молекуле СО, адсорбированной на окисленной платине или соадсорбированной с кислородом на металлической платине, эта молекула СО практически инертна к дальнейшему окислению. Т. е. образование оксида платины приводит к дезактивации катализатора. Авторы предположили, что образование и восстановление оксидных мест адсорбции СО на поверхности платинового катализатора является лимитирующим механизмом, обуславливающим возникновение автоколебаний. Что касается автоколебаний, вызываемых образованием примесных оксидов или оксида платины, стабилизированного примесями, то в работе [56] отмечено, что образование оксида на поверхности платинового катализатора с примесями кремния не оказывает какого-либо значительного влияния на наблюдаемые автоколебания.

В углеродной модели предполагается, что дезактивация поверхности происходит за счет накопления углеродных отложений, блокирующих активные центры на поверхности катализатора [48, 49]. Авторы считают, что углеродные отложения образуются вследствие разложения углеводородных примесей, присутствующих в реакционной среде, либо вследствие диффузии углерода из объема катализатора. Также как и в оксидной модели, автоколебания являются результатом периодической активации-дезактивации активных центров, однако в данном случае активные центры блокируются углеродными отложениями. При этом авторы отмечают, что адсорбированная на активном центре молекула CO препятствует его дезактивации углеродом. По мнению авторов работы [49] углерод может удаляться с поверхности катализатора посредством одного из трех процессов: 1) взаимодействие углерода и диссоциативно адсорбированного кислорода с образованием адсорбированной молекулы CO; 2) реакция между газообразным кислородом и углеродом с образованием молекулы CO<sub>2</sub>; 3) реакция между газообразным кислородом и двумя соседними атомами углерода с образованием пары адсорбированных молекул CO.

На основе проведенных исследований авторы также предложили механизм возникновения автоколебаний. В условиях возникновения автоколебаний в период высокой активности, когда скорость накопления углеродных отложений выше, чем скорость их удаления, происходит постепенная дезактивация активных центров углеродом. Когда концентрация активных центров снижается до критического значения, происходит переход катализатора в низкоактивное состояние. В низкоактивном состоянии CO адсорбирован на всех активных центрах, которые не были до этого дезактивированы углеродом, при этом CO препятствует дезактивации этих активных центров. При этом в низкоактивном состоянии продолжается удаление углерода с активных центров путем взаимодействия с адсорбированным или газообразным кислородом. Когда концентрация активных центров достигает некоторого порогового значения, происходит обратный переход катализатора в высокоактивное состояние, таким образом, цикл завершается. В заключении авторы делают замечание, что для установления причины периодической активации-дезактивации катализатора (формирование углеродных отложений или образование оксида) необходимо проведение дальнейших исследований.

В начале 1980-х Эрл и Имбил предложили реконструкционную модель, с помощью которой они пытались объяснить наблюдаемые автоколебания при окислении СО на монокристаллах платины при низких давлениях ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  торр) [50, 51]. Было установлено, что автоколебания наблюдаются на плоскостях Pt(100) и Pt(110), но не обнаруживаются на плоскости Pt(111). Авторы связывали это с тем, что ориентация (111) отличается от двух других низкоиндексных плоскостей структурной стабильностью: плотноупакованная поверхность Pt(111) стабильна в массивной  $1 \times 1$  структуре, в то время как на более открытых поверхностях Pt(100) и Pt(110) в отсутствие поверхностных примесей могут происходить реконструкционные переходы  $1 \times 1 \leftrightarrow hex$  и  $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ , соответственно.

На свободной от примесей поверхности Pt(100) самый верхний слой атомов перегруппировывается так, что она принимает квазигексагональную конфигурацию (“hex”). В свою очередь, на чистой поверхности Pt(110) происходит реконструкция  $1 \times 2$  с потерей ряда атомов, т. е. на реконструированной поверхности пропадает каждый второй плотноупакованный ряд [110] атомов. Важно отметить, что по существу реконструкция  $1 \times 2$  приводит к формированию большой (111) микрофасеточной структуре, образуя грани пилообразного типа. Хотя реконструированные поверхности Pt(100) и Pt(110) и являются термодинамически-стабильными, при наличии на поверхности адсорбатов поверхностные атомы все же могут вернуться в исходные позиции. Так, для Pt(100) это возможно при адсорбции СО, NO, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, для Pt(110) – при адсорбции СО. Такой адсорбат-индуцированный поверхностный фазовый переход может быть объяснен на основе простых термодинамических предположений, впервые сделанных для СО-индуцированного фазового перехода  $1 \times 1 \leftrightarrow hex$  для Pt(100) [57].

В рассматриваемых системах автоколебания могут возникнуть при условии, что скорость адсорбции кислорода периодически изменяется. Поскольку коэффициент прилипания кислорода  $S_{O_2}$  чувствителен к состоянию поверхности, то фазовый переход может являться причиной перехода системы между состояниями с высокой и низкой активностью. Так, для монокристалла Pt(100) наблюдается значительное изменение коэффициента прилипания кислорода: для нереконструированной поверхности  $S_{O_2}^{1 \times 1}$  равен 0.3, а для “hex”-реконструкции –  $10^{-4}$ – $10^{-3}$ . В случае Pt(110) наблюдается не столь значительное различие коэффициента прилипания:  $S_{O_2}^{1 \times 1} \approx 0.5$ – $0.6$  и  $S_{O_2}^{1 \times 2} \approx 0.3$ – $0.4$ .

Степень покрытия СО:	высокая		низкая
Структура поверхности:	1×1	$\begin{array}{c} -CO \\ \rightleftharpoons \\ +CO \end{array}$	1×2
Адсорбция O <sub>2</sub> :	большой $S_{O_2}$		небольшой $S_{O_2}$
Каталитическая активность:	высокая		низкая

**Рис. 2.** Зависимость между автоколебаниями и СО-индуцированным поверхностным фазовым переходом  $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$  на Pt(110)

На рисунке 2 представлена схема протекания автоколебаний на поверхности Pt(110). В начале цикла, когда степень покрытия СО нереконструированной поверхности и скорость адсорбции кислорода максимальные, наблюдается высокая каталитическая активность. Затем в силу того, что адсорбированный СО расходуется в процессе реакции быстрее, чем адсорбируется, степень покрытия СО поверхности уменьшается, пока не достигает критического значения  $\theta_{CO}^{крит} \approx 0.2$ , в этот момент в системе происходит реконструкционный переход  $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ . На реконструированной поверхности коэффициент прилипания кислорода ниже, что приводит к постепенному увеличению степени покрытия СО. При достижении  $\theta_{CO}^{крит}$  реконструкция снимается, и система возвращается в состояние с высокой степенью покрытия СО нереконструированной поверхности, после чего цикл повторяется. Хотя механизм протекания автоколебаний идентичен для обеих поверхностей, Pt(100) и Pt(110), тем не менее, существует некоторое отличие в характере наблюдаемых на этих поверхностях автоколебаний. Так на поверхности Pt(100) наблюдаются исключительно нерегулярные осцилляции [50], в то время как на поверхности Pt(110), напротив, наблюдаются регулярные осцилляции различной формы. Например, при высоких температурах ( $T > 230^\circ\text{C}$ ) на Pt(110) наблюдались быстрые гармонические осцилляции (период несколько секунд), а при низких температурах ( $T > 180^\circ\text{C}$ ) – медленные (период порядка 1 минуты).

В 1989 году были открыты автоколебания при окислении СО на монокристалле Pd(110) при пониженных давлениях ( $10^{-3}$ –1 мбар) [58]. Хотя палладий и платина обладают схожей каталитической активностью при окислении СО, тем не менее, использование реконструкционной модели для объяснения причин возникновения

автоколебаний при окислении СО на Pd(110) было исключено. Неприменимость данной модели заключается в том, что в отличие от Pt(110) для Pd(110) не наблюдается поверхностного фазового перехода  $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ , который лежит в основе реконструкционной модели при описании автоколебаний на поверхности Pt(110). Для объяснения данного явления была предложена новая модель, в основу которой авторы положили идею о периодическом изменении концентрации подповерхностного кислорода [52].

В силу того, что автоколебания в данной системе наблюдаются при высоком парциальном давлении кислорода ( $P_{O_2}:P_{CO} > 100:1$ ), в начале цикла автоколебаний чистая поверхность Pd(110) быстро покрывается адсорбированным кислородом. Т. к. СО имеет высокий коэффициент прилипания к поверхности, покрытой кислородом, то в это время скорость реакции высокая. Однако вследствие высокой концентрации адсорбированного кислорода происходит его постепенная диффузия в приповерхностные слои палладия. В свою очередь увеличение концентрации подповерхностного кислорода приводит к уменьшению коэффициента прилипания кислорода на поверхности Pd(110), и в какой-то момент времени адсорбция СО становится основным процессом, как следствие поверхность катализатора покрывается слоем адсорбированного СО. Кислород, напротив, обладает низким коэффициентом прилипания к поверхности, покрытой адсорбированным СО, таким образом, скорость окисления СО постепенно снижается до минимального значения. Однако параллельно с этим процессом происходит обратная диффузия подповерхностного кислорода на поверхность и его последующее взаимодействие с адсорбированным СО с образованием  $CO_2$ . Уменьшение концентрации подповерхностного кислорода приводит к постепенному увеличению коэффициента прилипания кислорода к поверхности Pd(110), через некоторое время адсорбция кислорода становится основным процессом, и поверхность вновь становится полностью покрытой адсорбированным кислородом, т. е. система возвращается в исходное состояние, и цикл повторяется.

Авторы делают акцент на том, что данная модель отличается от оксидной модели, предлагаемой для описания возникновения автоколебаний при окислении СО на платиновом катализаторе при атмосферных давлениях [46, 47]. Известно, что оксид палладия обладает высокой термической стабильностью, а также низкой реакционной

способностью при окислении СО. В свою очередь растворенный в приповерхностной области кислород (подповерхностный кислород), как и хемосорбированный кислород, характеризуется высокой реакционной способностью при окислении СО. Следовательно, в основе каждой модели лежат различные ключевые компоненты. Также авторы делают замечание, что в случае высоких температур и/или высокого парциального давления кислорода при описании механизма возникновения автоколебаний при окислении СО на Pd(110), можно перейти от модели подповерхностного кислорода к оксидной модели.

В Институте катализа СО РАН исследованием автоколебаний в разное время занимались несколько групп. В основном исследовались реакции окисления СО на платиновых и палладиевых катализаторах при пониженных давлениях [59-64]. В работах Елохина и Быкова было показано, что в рамках трехстадийного механизма возникновение автоколебаний при окислении СО невозможно [41, 42]. Авторы предположили, что расширенная модель должна включать стадии, описывающие влияние реакционной среды на катализатор. Действительно, позднее были разработаны оксидная, углеродная, реконструкционная модели и модель с участием подповерхностного кислорода.

Значительный вклад в развитие теории автоколебаний внесли работы Жданова, в которых с помощью метода Монте-Карло было проведено математическое моделирование автоколебаний при окислении СО на металлах платиновой группы с учетом различных механизмов влияния реакционной среды на изменение активности катализатора [65-70].

Как отмечалось выше, вследствие большой практической важности окисление СО является одной из наиболее подробно изученных гетерогенных окислительных реакций. Среди осциллирующих реакций окисление СО также подверглась интенсивному изучению на протяжении последних 40 лет, что позволило сформулировать ряд механизмов, описанных выше. В частности, представленные механизмы могут также применяться для объяснения причин возникновения автоколебаний при окислении водорода, углеводородов, спиртов и т. п.

### **1.3 Автоколебания в реакциях окисления лёгких алканов**

На сегодняшний день автоколебания в реакциях каталитического окисления алканов являются наиболее изучаемыми (не считая автоколебаний при окислении СО). Установлено, что при определенных условиях устойчивые автоколебания возникают при окислении метана, этана, пропана и бутана. Известные примеры приведены в таблице 2. Автоколебания наблюдаются при атмосферном давлении, за исключением окисления пропана на никелевых катализаторах. Чаще всего для изучения данного явления использовали метод масс-спектрометрии. В ряде случаев применяли метод газовой хроматографии и ИК-спектроскопии. Соответственно, основные результаты данных исследований сводились к определению области существования автоколебаний, их периода и амплитуды. В ряде случаев изучали осцилляции температуры катализатора.

**Таблица 2.** Обзор систем «углеводород-катализатор», в которых наблюдаются автоколебания скорости реакции.

Катализатор	Условия возникновения автоколебаний			Период, сек	Характеризация системы		Ссылка
	Соотношение	Давление	Температура газа		Газовая фаза	Катализатор	
$\text{CH}_4 + \text{O}_2$							
Pd (плёнка на кристалле $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\text{O}_2:\text{CH}_4 < 0.8$	1 атм.	$T > 470^\circ\text{C}$	100–200	ИК- $\text{CO}_2$ -детектор, электрохимический $\text{CO}$ детектор	<i>In situ</i> эллипсометрия	[71]
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$	$1.0 < \text{O}_2:\text{CH}_4 < 2.1$	1 атм.	$350\text{--}600^\circ\text{C}$	20–350	Газовый FTIR детектор	Мост Уитстона	[72-74]
Pd/ $\text{TiO}_2$	$0.2 < \text{O}_2:\text{CH}_4 < 0.4$	1 атм.	$500^\circ\text{C}$	23	Газовая хроматография, масс-спектрометрия	РФА, ТГА	[75]
Pd-фольга Pd-проволока	$0.04 < \text{O}_2:\text{CH}_4 < 0.5$	1 атм.	$350\text{--}600^\circ\text{C}$	100–600	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[22]
Pd-фольга Pd-порошок	$0.13 < \text{O}_2:\text{CH}_4 < 0.5$	1 атм.	$300\text{--}580^\circ\text{C}$	100–1000	Масс-спектрометрия	ТГА, контроль температуры	[76]
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0.5$ , скорость потока 13.5–34 мл\мин.	1 атм.	$380\text{--}410^\circ\text{C}$	$\approx 200$	Масс-спектрометрия	ИК-термография, ХАС, контроль температуры	[77]
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0.5$	1 атм.	$410^\circ\text{C}$	150–400	Масс-спектрометрия	QEXAFS, контроль температуры	[78]

Катализатор	Условия возникновения автоколебаний			Период, сек	Характеризация системы		Ссылка
	Соотношение	Давление	Температура газа		Газовая фаза	Катализатор	
NiO/SiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 0.5	1 атм.	350–750°C	60–900	Газовая хроматография, масс-спектрометрия	Контроль температуры	[79]
Ni-Cr термопара Ni-проволока	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 0.016	1 атм.	700–730°C	≈150	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[15]
Ni-фольга	0.03 < O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> < 1.5	1 атм.	750–930°C	5–300	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[17]
Ni-проволока	0.03 < O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> < 0.7	1 атм.	700–860°C	10–150	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[18]
Ni-пена Ni-Cr термопара	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 0.27	1 атм.	T > 600°C	40	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[16, 80]
Ni-пена	0.01 < O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> < 0.2	1 атм.	650–900°C	10–150	Масс-спектрометрия	ТГА, контроль температуры	[81]
Ni-фольга	0.03 < O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> < 1.5	1 атм.	710–930°C	10–100	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[82]
Co-фольга Co-проволока	0.03 < O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> < 0.5	1 атм.	640–870°C	20–300	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[19]
Co-фольга	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 0.2	1 атм.	860–950°C	100–200	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[83]
Rh/H-ZSM-5	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 0.5	1 атм.	550–720°C	–	Масс-спектрометрия	–	[20]
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 0.5	1 атм.	870°C	–	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[21]

Катализатор	Условия возникновения автоколебаний			Период, сек	Характеризация системы		Ссылка
	Соотношение	Давление	Температура газа		Газовая фаза	Катализатор	
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> = 0.5	1 атм.	600–850°C	60–550	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[23]
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub></b>							
Ni-фольга	O <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 0.43	1 атм.	<i>T</i> > 670°C	60–150	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[84]
Co-фольга	O <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 0.43	1 атм.	625–675°C	≈30	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[84]
Pd-фольга	0.43 < O <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> < 1	1 атм.	350–485°C	60–150	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[85, 27]
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub></b>							
Ni-проволока	0.02 < O <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> < 1	≈1 торр	650–750°C	100	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[24, 25]
Pt/YSZ	1.2 < O <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> < 2.2	1 атм.	300–450°C	40–600	Газовая хроматография	Контроль температуры	[26]
Pd-фольга	0.3 < O <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> < 1.5	1 атм.	340–450°C	5–120	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[27]
<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + O<sub>2</sub></b>							
Pd-фольга	O <sub>2</sub> :C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> = 0.5	1 атм.	≈300C	≈200	Масс-спектрометрия	Контроль температуры	[27]

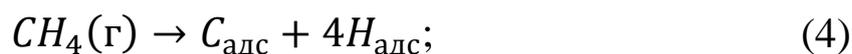
### 1.3.1 Автоколебания в реакции окисления метана

В ходе исследования парциального и полного окисления метана было обнаружено, что при определенных условиях возможно возникновение автоколебаний скоростей этих реакций, а также осцилляций температуры катализатора. Впервые данные автоколебания были обнаружены в 1994 году Кёнигом с соавторами при окислении метана на палладиевом катализаторе [71]. На сегодняшний день среди каталитических систем, в которых наблюдалось протекание реакции окисления метана в осциллирующем режиме, можно выделить четыре группы катализаторов:

- 5) палладиевые катализаторы: фольги и проволоки [71, 22, 76], а также нанесённые палладиевые катализаторы [72, 75, 73, 74, 77, 78];
- 6) никелевые катализаторы: фольги, проволоки, сплавы и пены [15, 17, 18, 16, 80, 86, 82], а также нанесённый оксид никеля NiO/SiO<sub>2</sub> [79];
- 7) кобальтовые катализаторы: фольги и проволоки [19, 83];
- 8) нанесённые родиевые [20] и рутениевые [23] катализаторы.

Общепризнанно, что окисление метана осуществляется по схеме Ленгмюра-Хиншельвуда, т. е. через взаимодействие адсорбированных интермедиатов. В этой схеме можно выделить 3 стадии:

- 1) Диссоциативная адсорбция метана на металлической поверхности



- 2) Диссоциативная адсорбция кислорода



- 3) Поверхностные реакции и десорбция продуктов реакции (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O).

Принято считать, что автоколебания возникают при периодическом окислении-восстановлении поверхности, при этом характер автоколебаний определяется активностью окисленной и восстановленной поверхности, температурой катализатора, соотношением смеси газов.

Как было отмечено выше, в 1994 году Кёнигом с соавторами были открыты автоколебания при окислении метана на палладиевом катализаторе [71]. С помощью

эллипсометрии в режиме *in situ* авторы исследовали процесс роста оксидной пленки на палладиевой фольге и в условиях дефицита кислорода наблюдали спонтанные осцилляции эллипсометрических параметров  $\psi$  и  $\Delta$ , а также изменение активности катализатора. Было установлено, что автоколебания наблюдаются только для смесей, обогащённых по метану (молярное соотношение  $\text{CH}_4:\text{O}_2 > 1.25$ ) при температурах выше  $470^\circ\text{C}$ . Перед возникновением автоколебаний наблюдался индукционный период, в течение которого происходило формирование пористого слоя оксида палладия.

Следует отметить, что однозначно обозначить причину возникновения автоколебаний авторам данной работы не удалось, т. к. формирование пористой, шероховатой поверхности приводит к невозможности получения достоверных эллипсометрических данных. Тем не менее, основываясь на визуальном наблюдении изменения цвета поверхности, авторы предположили, что в процессе окисления метана происходит быстрое, спонтанное восстановление оксида PdO, а затем постепенное окисление восстановленной поверхности. При этом, когда поверхность была покрыта оксидом PdO, авторы наблюдали образование  $\text{CO}_2$  как продукта реакции, а при переходе поверхности в металлическое состояние наблюдался резкий пик выхода CO.

Позднее Денг с соавторами изучали автоколебания при окислении метана на нанесённом палладиевом катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [72, 73] и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промотированном Pt и CeO<sub>2</sub> [74]. Было установлено, что в данных системах стабильные автоколебания наблюдаются для смесей с молярным соотношением O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> от 1 до 2.1 и в температурном диапазоне  $350\text{--}600^\circ\text{C}$ . Авторы отмечают, что в период высокой активности протекает полное окисление метана, а в период низкой активности никаких реакций не наблюдается. Незначительное детектируемое количество CO в данных системах авторы связывали с протеканием парциального окисления, которое, однако, не связано с автоколебаниями. Для смесей с большим содержанием кислорода (O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>  $\geq$  2.3) автоколебания не наблюдались. При этом на окисленной поверхности протекает полное окисление метана [73], из чего авторы сделали вывод, что в процессе автоколебаний состоянию с высокой активностью соответствует оксид палладия. Как и авторы работы [71], данная группа придерживается мнения, что причиной автоколебаний является периодический переход поверхности катализатора из

окисленного состояния в металлическое и обратно, однако прямых доказательств этому авторы не приводят.

Одной из первых попыток определить состояние поверхности в различные моменты автоколебаний можно считать работу Озкана с соавторами [75], в которой авторы представили результаты исследования окисления метана на нанесенном палладиевом катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub>. Для определения состояния поверхности катализатора был использован метод рентгеновской дифракции: авторы попытались проанализировать изменение интенсивности рентгеновского рефлекса (101) оксида палладия PdO и связать его с изменением масс-спектрометрических сигналов от реагентов и продуктов реакции. Однако качество полученного сигнала, а именно низкое соотношение сигнал-шум, не позволило однозначно говорить о том, что является причиной периодического изменения активности палладиевого катализатора.

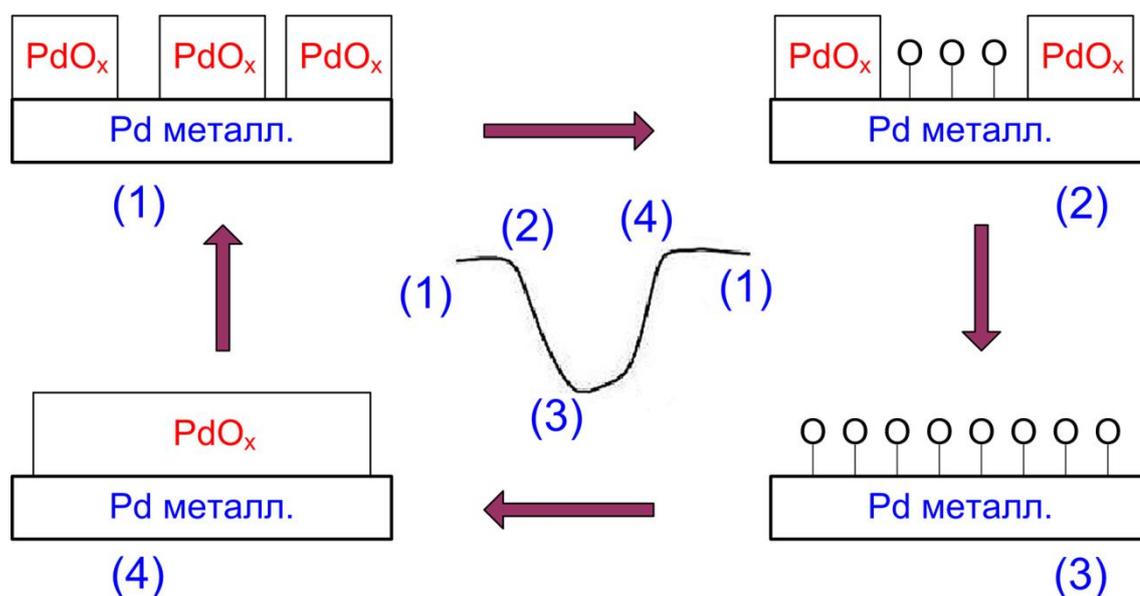
Тем не менее, можно отметить, что авторы всех процитированных выше работ придерживаются мнения, что причиной возникновения автоколебаний является периодическое окисление-восстановление палладия. При этом авторы опирались на работу Фаррато с соавторами [87], в которой методом термогравиметрического анализа исследовалась каталитическая активность катализатора PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и был сделан вывод, что при высоких температурах полное окисление метана происходит только на оксиде палладия, в то время как металлический палладий при температурах выше 650°C неактивен в этой реакции.

Однако проведенное недавно исследование по изучению активного компонента при окислении метана на палладиевом катализаторе показало, что в зависимости от температуры активным компонентом может быть и оксид палладия, и металл [88]. В качестве метода анализа был выбран метод РФЭС в режиме *in situ*, авторы определили, что до 380°C активным компонентом катализатора являются кристаллиты оксида палладия PdO и двумерный оксид палладия Pd<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. В температурном диапазоне 380–430°C активными компонентами являются как оксид палладия, так и металл. При температурах выше 430°C в реакционных условиях происходит восстановление оксида палладия до металлического состояния. А при температурах выше 530°C активен только палладий в металлическом состоянии. Таким образом, результаты работы [88] опровергают выводы о неактивности металлического палладия при окислении метана.

Наиболее подробно исследование окисления метана, протекающее в осциллирующем режиме, на массивных палладиевых катализаторах было проведено Жангом с соавторами [22]. Авторы исследовали, как изменяется форма, период и амплитуда осцилляций и при варьировании молярного соотношения реагентов и при варьировании температуры реакционной смеси. Данный подход позволил установить, что при увеличении содержания метана в реакционной смеси амплитуда осцилляций температуры катализатора и осцилляций парциальных давлений реагентов и продуктов реакции уменьшается, а также уменьшается период осцилляций. Варьируя температуру реакционной смеси, авторы обнаружили, что увеличение температуры приводит к увеличению периода осцилляций, при этом амплитуда осцилляций температуры и парциальных давлений реагентов и продуктов реакции уменьшается, при этом автоколебания вырождаются при температуре  $\approx 600^\circ\text{C}$ . Также было обнаружено два температурных диапазона: высокотемпературный ( $390\text{--}580^\circ\text{C}$ ) и низкотемпературный ( $340\text{--}390^\circ\text{C}$ ), где наблюдаются различные типы осцилляций. В высокотемпературной области катализатор большую часть времени находится в высокоактивном состоянии, периодически переходя в низкоактивное состояние. В то время как в низкотемпературном диапазоне катализатор наоборот большую часть времени находится в низкоактивном состоянии, периодически переходя в высокоактивное состояние.

Также авторы предложили механизм возникновения автоколебаний, наблюдаемых ими в диапазоне температур  $390\text{--}440^\circ\text{C}$  (рис. 3). Следует отметить, что данный механизм не противоречит результатам работы [88]. По мнению авторов на начальной стадии металлическая поверхность покрыта слоем кристаллитов  $\text{PdO}_x$  (1). Предполагается, что наибольшей реакционной способностью в окислении метана обладают металл-оксидные центры, находящиеся на дефектах или на межзёрных границах кристаллитов  $\text{PdO}_x$ . На стадии (2) скорость реакции можно считать постоянной, т. к. она определяется только количеством доступного кислорода, хотя некоторое количество оксидного кислорода все же расходуется в процессе реакции. Когда весь оксид восстанавливается (3), то скорость реакции резко уменьшается до значения, характерного для металла покрытого слоем адсорбированного кислорода. Т. к. на данной стадии кислород больше не расходуется, то его давление начинает увеличиваться, и поверхность металла начинает реокисляться. Начинается рост тонкой

пленки  $\text{PdO}_x$ , обладающей хорошим сцеплением с металлом (4). Авторы полагают, что в процессе роста оксидной пленки формируется незначительное количество металл-оксидных центров, доступных для реакции, тем не менее, хотя скорость реакции невысока, она все же выше, чем на стадии (3). Когда оксидная пленка достигает критической толщины, происходит реорганизация и на поверхности образуются кристаллиты оксида палладия, при этом образуется большое количество металл-оксидных центров доступных для реакции. В этот момент скорость окисления метана резко возрастает, и система возвращается в начальное состояние (1).



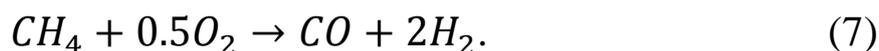
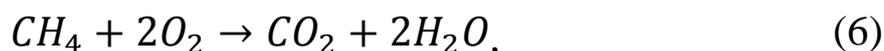
**Рис. 3.** Механизм возникновения автоколебаний при окислении метана на палладиевом катализаторе, предложенный в работе [22]

Как и в предыдущих работах в основе данного механизма лежит предположение о том, что автоколебания скорости окисления метана вызваны периодическим изменением состояния поверхности (переходы металл  $\leftrightarrow$  оксид). Однако данное предположение основано на результатах *ex situ* исследований состояния катализатора и визуальных наблюдениях изменения цвета катализатора во время автоколебаний. Другими словами, нет ни одного прямого доказательства, основанного на использовании какого-либо *in situ* метода, которое бы однозначно подтвердило данное предположение.

В 1998 году при исследовании парциального окисления метана Ху и Рукенштейн наблюдали осцилляции температуры никелевого катализатора  $\text{NiO/SiO}_2$  [79]. Авторы связали осцилляции температуры с периодическим восстановлением катализатора метаном газовой фазы, что приводит к увеличению активности катализатора, и

соответственно к увеличению его температуры. Наличие кислорода в реакционной смеси приводит к его последующему окислению и уменьшению активности, что выражается в уменьшении температуры катализатора. Также авторы отмечают, что в случае использования катализаторов NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO/MgO не наблюдаются осцилляции температуры. Данный факт они объясняют сильным взаимодействием NiO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO и MgO, в первом случае образуется аллюминат никеля, во втором – твердый раствор Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O, что в свою очередь затрудняет восстановление никеля до металлического состояния, и соответственно не наблюдается изменение температуры катализатора. В то время как в катализаторе NiO/SiO<sub>2</sub> взаимодействие оксида никеля с носителем не такое сильное, что делает возможным восстановление никеля до металлического состояния.

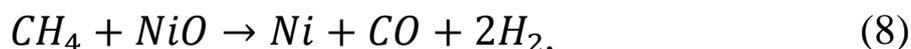
Позднее Жанг с соавторами обнаружили автоколебания при окислении метана на массивных никелевых катализаторах [15, 17, 18]. Также как и в случае окисления метана на палладиевом катализаторе авторы наблюдали осцилляции температуры катализатора и парциальных давлений реагентов и продуктов реакции. Но в отличие от палладиевых катализаторов при окислении метана на никелевых катализаторах автоколебания наблюдаются в более высоком температурном диапазоне (600–900°C). Также помимо полного окисления метана (6) протекает парциальное окисление метана до CO и H<sub>2</sub> (7):



В работах [17, 18] авторы использовали аналогичный подход, что и в работе [22]: исследовали процесс возникновения автоколебаний, а также изменение периода и амплитуды осцилляций в зависимости от молярного соотношения реагентов в реакционной смеси и температуры системы. Обнаружено, что при изменении молярного соотношения реагентов O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> в диапазоне от 0.03 до 1.5 наблюдается два типа осцилляций. При увеличении молярного соотношения O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> от 0.03 до 0.5 происходит линейный рост амплитуды осцилляций температуры и парциальных давлений реагентов и продуктов реакции, а также периода осцилляций. Однако, при молярном соотношении O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> = 0.5 происходит резкое увеличение периода и амплитуды осцилляций температуры и парциальных давлений реагентов и продуктов реакции. При дальнейшем увеличении молярного соотношения O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> период и форма осцилляций практически

не изменяется, а амплитуда осцилляций температуры постепенно уменьшается, и при молярном соотношении  $O_2:CH_4 = 1.5$  осцилляции вырождаются. При варьировании температуры катализатора было установлено, что увеличение температуры газовой смеси приводит к уменьшению периода осцилляций, а также к уменьшению амплитуды осцилляций температуры и парциальных давлений продуктов и реагентов реакции. Однако при температурах выше  $930^\circ C$  происходит вырождение автоколебаний.

Авторы делают предположение, что осцилляции парциальных давлений реагентов и продуктов реакции обусловлены периодическим окислением-восстановлением поверхности никелевого катализатора. А осцилляции температуры протеканием экзо- и эндотермических реакций. В частности, уменьшение температуры катализатора они связывают с протеканием эндотермической реакции восстановления оксида никеля:



а увеличение температуры – с протеканием экзотермических реакций парциального и полного окисления метана. Однако в своих работах авторы не предложили какого-либо механизма, описывающего возникновение автоколебаний в данной системе.

Попытка разобраться в причинах, обуславливающих возникновение автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе, была предпринята Тюлениным с соавторами [16]. Как и в работах [17, 18] авторы наблюдали, что при фиксированном молярном соотношении  $O_2:CH_4$  увеличение температуры системы приводит к уменьшению периода осцилляций. Из данных, полученных с помощью метода масс-спектрометрии, авторы извлекают информацию о количестве атомов углерода и кислорода, находящихся на поверхности катализатора. Анализ полученных данных, позволил авторам сформулировать механизм возникновения автоколебаний. В период высокой активности, когда концентрация кислорода и углерода на поверхности катализатора минимальна, на поверхности катализатора идёт парциальное окисление метана с образованием CO и водорода, а также окисление CO до  $CO_2$ . Постепенно поверхность окисляется, что приводит к переходу катализатора в низкоактивное состояние, при этом наблюдается увеличение концентрации кислорода и углерода на поверхности катализатора, а также наблюдаются продукты полного окисления метана –  $CO_2$  и вода. По мнению авторов  $CO_2$  и вода образуются вследствие взаимодействия кислорода, входящего в состав поверхностного оксида, и углерода и водорода,

образовавшихся вследствие разложения метана на поверхности катализатора. Обе эти реакции приводят к уменьшению концентрации кислорода и углерода на поверхности катализатора, и в какой-то момент наблюдается резкое увеличение активности катализатора, после чего каталитический цикл повторяется.

Позднее этой же группой была опубликована другая работа [81], результаты которой частично противоречат результатам предыдущей работы [16]. В работе [81] дополнительно к методу масс спектрометрии авторы использовали метод термогравиметрического анализа. Методом ТГА было показано, что как в высокоактивном, так и в низкоактивном состоянии на поверхности никелевого катализатора в ходе автоколебаний содержится значительное количество углерода и кислорода. По данным авторов в состоянии с высокой активностью концентрация углерода составляет 0.30–0.35 мг/г(Ni), концентрация кислорода – 0.8–1.0 мг/г(Ni). В состоянии низкой активности концентрация углерода снижается до 0.22 мг/г(Ni), а концентрация кислорода, напротив, увеличивается до 2.1 мг/г(Ni). В противоположность этому в работе [16] предполагалось, что перед переходом катализатора в активное состояние кислород и углерод полностью удаляются с поверхности катализатора.

Также авторы высказали несколько предположений о механизме возникновения автоколебаний. По их мнению, в период высокой активности никель находится в металлическом состоянии, а на поверхности катализатора идёт парциальное окисление метана. Переход катализатора в низкоактивное состояние сопровождается увеличением концентрации кислорода на поверхности катализатора, т. е. окислением катализатора. При этом в низкоактивном состоянии на окисленной поверхности протекает полное окисление метана. Следует отметить, что, по мнению авторов, в процессе автоколебаний на поверхности катализатора наблюдается как минимум две различных формы углерода – формы I и II. Наиболее реакционноспособная форма I образуется в высокоактивном состоянии и может быть отнесена к углероду, входящему в состав карбида никеля. Форма II обладает низкой реакционной способностью и присутствует на поверхности катализатора в низкоактивном состоянии, авторы относят эту форму к графиту. Однако причины, вызывающие переход катализатора между двумя состояниями с различной активностью, авторы не указывают. По их мнению, для объяснения этого явление

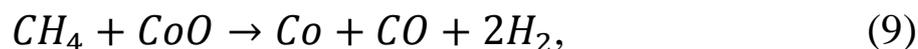
необходимо проведение математического расчета, моделирующего автоколебания в изучаемой системе.

Основываясь на экспериментальных данных работы [81], Слинько с соавторами провели математическое моделирование автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе [89]. Для объяснения причин возникновения автоколебаний был предложен механизм, состоящий из 10 стадий. В основу была положена идея, что причиной автоколебаний является периодическое окисление-восстановление никеля, при этом на металлической поверхности протекает парциальное окисление метана, а на окисленной – полное окисление метана. Переход  $Ni \leftrightarrow NiO$  определяется изменением температуры катализатора вследствие протекания экзотермических реакций. Т. е. реализуется термокинетический механизм возникновения автоколебаний.

Следует, однако, отметить, что сделанные авторами работ [81, 89] предположения противоречат наблюдаемым экспериментальным фактам. Так, во-первых, при окислении метана на никелевом катализаторе наблюдается одновременный выход продуктов как полного, так и парциального окисления метана [17, 18], что явно не соответствует предложенной модели. Во-вторых, максимальная скорость образования продуктов окисления метана в зависимости от условий эксперимента может соответствовать как максимальной, так и минимальной температуре катализатора [18]. Более того, позднее в работе Лашиной с соавторами [90] было показано, что в более детальной микрокинетической 18-стаийной схеме окисления метана на никеле автоколебания могут возникать и в изотермических условиях.

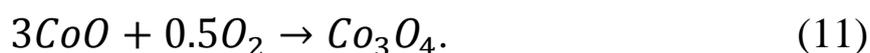
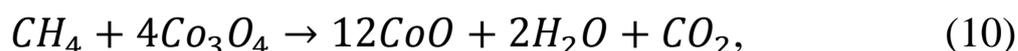
Автоколебания при окислении метана на кобальтовых фольгах и проволоках были обнаружены Жангом с соавторами в 2003 году [19]. Авторы использовали тот же подход к исследованию автоколебаний при окислении метана на кобальтовом катализаторе, что был использован ими ранее при исследовании автоколебаний на палладиевых и никелевых катализаторах [17, 18, 22], т. е. варьирование молярного соотношения кислород-метан и температуры системы. Было установлено, что автоколебания наблюдаются в широком диапазоне молярных соотношений  $O_2:CH_4$  от 0.03 до 0.5 при температурах 700–870°C. Как и в случае окисления метана на никелевом катализаторе, авторы наблюдали резкое возрастание масс-спектрометрических сигналов CO и  $H_2$ ,

сопровождается уменьшением температуры катализатора, которое они также отнесли к протеканию эндотермической реакции восстановления оксида кобальта:



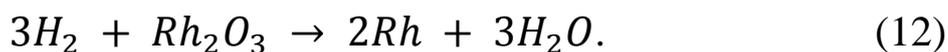
а увеличение температуры – с протеканием экзотермических реакций парциального и полного окисления метана. Но, как и в случае с никелевым катализатором [17, 18], авторы не сделали никаких предположений о механизме возникновения автоколебаний в данной системе.

В работе Бычкова с соавторами [83] по изучению автоколебаний при окислении метана на кобальтовом катализаторе был использован аналогичный подход, что и в работе этой же группы при изучении автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе [81]. Основываясь на результатах термогравиметрического анализа и экспериментов по температурно-программированному восстановлению, авторы приходят к выводу, что автоколебания вызваны периодическим окислением-восстановлением кобальта. Однако, в отличие от работы [19], авторы которой предположили, что оксид кобальта  $CoO$  восстанавливается метаном до металлического кобальта (9), Бычков с соавторами предположили, что происходит восстановление оксида кобальта  $Co_3O_4$  до оксида кобальта  $CoO$  с образованием воды и  $CO_2$  и окисление оксида  $CoO$  до  $Co_3O_4$ :

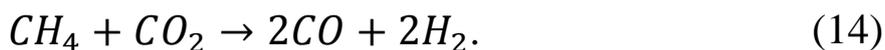
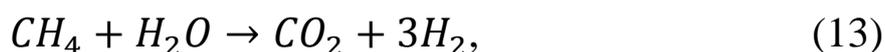


Было также отмечено, что в процессе окисления метана визуально наблюдалось периодическое изменение цвета поверхности кобальтовой фольги.

В 2005 году были обнаружены автоколебания при окислении метана на родиевых катализаторах [20, 21]. Автоколебания наблюдались при различных температурах системы (550, 600 и 720°C) при молярном соотношении реагентов  $O_2:CH_4 = 0.5$ . По мнению авторов этих работ, окисление метана происходит по окислительно-восстановительному механизму, однако собственно механизма возникновения автоколебаний в данной системе предложено не было. Тем не менее, авторы сделали некоторые замечания, касающиеся механизма, одно из них – в восстановлении оксида родия участвует водород, образовавшийся в процессе реакции:



В 2009 году этой же группой были обнаружены автоколебания при окислении метана на рутениевом катализаторе (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при молярном соотношении реагентов O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> = 0.5 в диапазоне температур 600–850°C [23]. Авторы визуально наблюдали периодическое окисление-восстановление катализатора, причем поверхность восстанавливалась не равномерно, а наблюдалось движение области восстановления от входа реактора к выходу. Изменения температуры катализатора авторы связали с протеканием на поверхности катализатора экзотермической реакции полного окисления метана (6) и эндотермической реакции реформинга метана с H<sub>2</sub>O (13) и/или CO<sub>2</sub> (14) (или же реакции парциального окисления метана до CO и H<sub>2</sub> (7)). Авторы предположили, что на окисленной поверхности протекает полное окисление метана, а на восстановленной – реакции реформинга:



### ***1.3.2 Автоколебания в реакции окисления этана***

Автоколебания при окислении этана стали предметом исследования только в последние несколько лет. В 2007 году Бычковым с соавторами были впервые обнаружены автоколебания при окислении этана на никелевых и кобальтовых фольгах [84]. При фиксированном молярном соотношении O<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 0.43 на никелевых катализаторах автоколебания наблюдались в диапазоне температур 670–700°C, а на кобальтовых – в диапазоне температур 625–675°C [84]. Также как и при окислении метана на никелевых и кобальтовых катализаторах, при окислении этана на этих катализаторах авторы наблюдали периодический переход системы между состояниями с высокой и низкой активностью. Высокоактивное состояние характеризуется высокой степенью конверсии этана и кислорода и преимущественно протеканием парциального окисления этана до CO и H<sub>2</sub>. Это состояние авторы также связывают с тем, что никель и кобальт находятся в восстановленном состоянии. Напротив, состояние с низкой активностью характеризуется низкой конверсией этана и кислорода и протеканием преимущественно полного окисления этана до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Количество этилена, образующегося в ходе протекания реакций на никелевом и кобальтовом катализаторах,

было незначительное, при этом скорость его образования достигала максимального значения в случае, когда поверхность катализатора находилась в окисленном состоянии.

В 2009 году в другой работе этой же группы сообщалось об обнаружении автоколебаний при окислении этана на палладиевой фольге [85]. В работе [27] более подробно представлено исследование автоколебаний в данной системе. Автоколебания наблюдались при температурах 350–485°C при молярном соотношении  $O_2:C_2H_6 = 0.43$ . Также как и в случае окисления метана основными продуктами реакции были  $CO_2$  и  $H_2O$ , при этом фиксировались только незначительные количества  $CO$ ,  $H_2$  и  $C_2H_4$ . Авторы отмечают, что при увеличении концентрации этана и кислорода (с сохранением молярного соотношения) происходит уменьшение амплитуды осцилляций, а диапазон, в котором наблюдаются автоколебания, смещается в высокотемпературную область. Также как и в случае окисления этана на никелевых и кобальтовых катализаторах, авторы связывают наличие автоколебаний с периодическим окислением-восстановлением катализатора. Тем не менее, для всех рассмотренных систем механизм возникновения автоколебаний при окислении этана до сих пор не предложен.

### ***1.3.3 Автоколебания в реакции окисления пропана***

Автоколебания при окислении пропана были открыты Гладким с соавторами при использовании в качестве катализатора никелевой проволоки и никелевой фольги [24, 25]. В отличие от представленных выше систем автоколебания при окислении пропана на никелевом катализаторе наблюдались при пониженном давлении ( $\approx 1$  мбар) при молярном соотношении реагентов  $O_2:C_3H_8$  в диапазоне от 0.02 до 1 при температурах 650–750°C. Осцилляции парциальных давлений продуктов и реагентов реакции сопровождались осцилляциями температуры катализатора. Авторы работы придерживались идеи о том, что при окислении пропана на никелевом катализаторе реализуется именно окислительно-восстановительный механизм возникновения автоколебаний скорости реакции. Т. е. как и в случае с метаном и этаном, в течение активного периода, когда скорость реакции окисления максимальна, никель на поверхности находится в металлическом состоянии. При этом на металлической поверхности происходит интенсивное окисление пропана с участием адсорбированного кислорода и с образованием продуктов как парциального ( $CO$ ,  $H_2$ ), так и полного ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) окисления. Пропилен как продукт реакции не анализировался. Переход

катализатора в низкоактивное состояние авторы связывают с образованием на поверхности катализатора оксида никеля. Наличие оксида никеля было установлено методом РФЭС при проведении *ex situ* анализа поверхности катализатора – никелевой фольги.

В 2006 году были открыты автоколебания при окислении пропана на поликристаллической платиновой пленке, нанесенной на иттрий-стабилизированный оксид циркония [26]. Автоколебания наблюдались в температурном диапазоне 300–500°C при атмосферном давлении, молярное соотношение  $O_2:C_3H_8$  варьировалось от 1.2 до 2.2, в качестве инертного газа использовали гелий. Основными продуктами реакции являлись  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ; о пропилене, как о продукте реакции, в работе не сообщалось. Авторы отмечают, что конверсия пропана и кислорода была низкой (<10%), а также то, что при температуре выше 500°C автоколебания вырождались. По мнению авторов, причиной возникновения автоколебаний является периодическое окисление-восстановление платины.

Одной из последних обнаруженных реакций, протекающих в автоколебательном режиме, является окисление пропана на палладиевой фольге [27]. Как отмечают авторы работы, автоколебания наблюдаются для разбавленных смесей пропан-кислород в том же температурном диапазоне, что и в случае окисления этана на палладиевом катализаторе (350–485°C). Основными продуктами реакции являются  $CO_2$  и  $H_2O$ , причем наибольшая активность катализатора соответствует окисленному состоянию поверхности. Как и в случае метана и этана, авторы придерживаются окислительно-восстановительного механизма возникновения автоколебаний.

Следует отметить, что большинство исследователей сходятся во мнении, что автоколебания при окислении легких алканов на металлах 8, 9 и 10 групп Периодической системы вызваны периодическим окислением-восстановлением поверхности катализатора. Однако для прямого доказательства этого предположения, а также для установления механизма возникновения автоколебаний в исследуемых системах, необходимо проведение *in situ* экспериментов, дающих информацию о состоянии поверхности во время протекания автоколебаний.

#### 1.4 *In situ* исследования автоколебаний в гетерогенных каталитических реакциях с использованием синхротронного излучения

Долгое время в распоряжении исследователей не было физико-химических методов, способных всесторонне охарактеризовать катализатор непосредственно в условиях протекания изучаемой реакции. По этой причине предлагаемые механизмы основывались на кинетических данных и результатах *ex situ* исследований (т. е. охарактеризование катализатора до и после реакции). Альтернативно, в 70-х и 80-х годах прошлого столетия активно проводили так называемые Surface Science исследования, в ходе которых с помощью различных поверхностно-чувствительных методов изучали протекание реакций на поверхности монокристаллов металлов в условиях сверхвысокого вакуума. Однако экстраполяция полученных знаний на реальные каталитические системы была затруднена из-за наличия двух методических проблем – так называемых проблем «pressure gap» и «material gap» [91].

В основе проблемы «pressure gap» лежало отсутствие поверхностно-чувствительных методов, работающих при повышенных давлениях, что приводило к ситуации, когда знания о механизме реакции, полученные при пониженных давлениях, не всегда можно было применять для установления механизмов реакций, протекающих при повышенных давлениях. Проблема «material gap» заключалась в том, что эксперименты с использованием поверхностно-чувствительных методов проводились на монокристаллах металлов, в то время как реальные катализаторы представляют собой активный компонент, как правило, наночастицы, нанесенный на какой-либо носитель.

Решение первой проблемы заключается в усовершенствовании или разработке новых методик проведения экспериментов при повышенных давлениях, решение второй проблемы – переход от исследования модельных систем к исследованию реальных катализаторов. Другими словами, ключом к решению этих проблем является проведение *in situ* экспериментов. В последние десятилетия усилия исследователей были направлены на преодоления этих трудностей, что привело к значительному прорыву в области проведения экспериментов в режиме *in situ*. К настоящему моменту исследователям доступно множество методов, способных давать информацию о структуре и химическом состоянии катализатора непосредственно в ходе реакции.

Среди *in situ* методов, получивших наибольшее распространение, можно выделить методы, использующие рентгеновское излучение: рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS и XANES спектроскопии), рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [92-95]. Широкому распространению этих методов способствовало строительство специализированных источников синхротронного излучения, таких как HYSYLAB (Германия), SRS (Великобритания), MAX (Швеция), NSLS, SRC и ALS (США), ESRF (Франция), Spring8 (Япония), BESSY I и BESSY II (Германия), Сибирь-1, Сибирь-2 и СЦСТИ (Россия). Интенсивность синхротронного излучения значительно выше, чем интенсивность рентгеновского излучения, генерируемого с помощью классических рентгеновских источников (рентгеновские трубки), что, во-первых, позволяет улучшить соотношение сигнал/шум, во-вторых, уменьшить время накопления сигнала, и соответственно увеличить временное разрешение эксперимента. В некоторых случаях, например, при проведении *in situ* РФЭС экспериментов, высокая интенсивность синхротронного излучения позволяет проводить эксперименты при повышенном давлении (0.1–1 мбар). В свою очередь, высокое временное разрешение делает возможным изучение осциллирующих гетерогенных реакций, период которых иногда составляет несколько секунд.

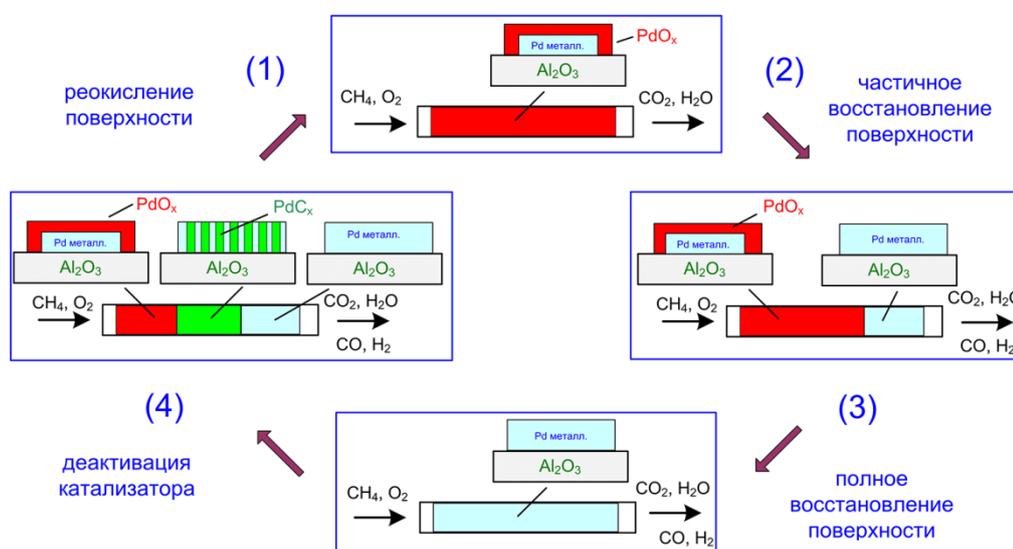
Впервые об исследованиях осциллирующей реакции с использованием синхротронного излучения сообщено в работе Киммерли с соавторами [77]. Авторы исследовали автоколебания при окислении метана в условиях недостатка кислорода на нанесенном палладиевом катализаторе с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) и ИК-термографии. Использование XANES позволило определить состояние поверхности катализатора в различных точках поверхности и в различные моменты времени, а с помощью ИК-термографии авторы наблюдали движение фронтов окисления и восстановления поверхности катализатора. Авторы связывали наблюдаемые автоколебания с периодическим окислением-восстановлением поверхности катализатора. По их мнению реакция протекает по механизму Марс-ван Кревелена.

Основываясь на результатах проведенного исследования, авторы предложили следующую модель протекания автоколебаний. Изначально поверхность катализатора

является окисленной, повышение температуры системы приводит к тому, что начинает протекать полное окисление метана. Температура катализатора и соответственно скорость реакции увеличиваются, при этом весь кислород расходуется в начальной области катализатора (на входе реактора), что приводит к появлению градиента парциального давления кислорода по длине катализатора. Значительное уменьшение парциального давления кислорода приводит к восстановлению катализатора метаном газовой фазы с образованием продуктов парциального окисления – CO и H<sub>2</sub>, вследствие градиента давления кислорода этот процесс начинается с конца катализатора (область, находящаяся на выходе реактора), и область восстановления движется против тока реакционной смеси. Одновременно с этим процессом вследствие протекания полного окисления метана происходит сильный разогрев области катализатора, расположенной на входе в реактор, что в свою очередь приводит к восстановлению оксида палладия в этой области. Таким образом, восстановление поверхности катализатора начинается на выходе (восстановление оксида палладия метаном) и входе реактора (восстановление оксида палладия из-за локального перегрева поверхности). На металлической поверхности скорость окисления метана значительно ниже, что приводит к уменьшению температуры катализатора и уменьшению градиента парциального давления кислорода. Постепенно происходит окисление поверхности, и катализатор возвращается в исходное состояние, после чего процесс повторяется. Таким образом, авторам удалось показать, что использование *in situ* методов позволяет однозначно определить состояние катализатора в ключевых точках реакции, что, несомненно, является важным моментом при построении механизма реакции.

В последующей своей работе авторы исследовали структурные изменения палладия в процессе окисления метана в режиме автоколебаний [78]. С помощью метода QEXAFS в режиме *in situ* (контроль газовой фазы осуществлялся с помощью газового хроматографа) авторы подтвердили предложенный ранее механизм возникновения автоколебаний в данной системе (рис. 4), а также обнаружили ранее не детектируемую фазу PdC<sub>x</sub>. По мнению авторов, на образование данной фазы указывает наблюдаемое увеличение расстояния Pd-Pd, которое было обнаружено после Фурье-обработки EXAFS спектров палладия (K-край поглощения). Увеличение расстояния Pd-Pd авторы объясняют растворением углерода в кристаллической решетке палладия, при этом фаза PdC<sub>x</sub> детектируется в очень узком временном диапазоне: после восстановления

поверхности (стадия 3), когда катализатор переходит в низкоактивное состояние и исчезает при реокислении катализатора (стадия 4). Однако авторы не делают никакого предположения о влиянии данной фазы на исследуемый процесс.



**Рис. 4.** Модель автоколебаний при окислении метана на нанесенном палладиевом катализаторе, предложенная в работах [77, 78]

В 2010 году Хендриксен с соавторами опубликовали работу по исследованию состояния поверхности массивного палладиевого катализатора – монокристалла Pd(001) в процессе окисления CO, протекающего в режиме автоколебаний при атмосферном давлении [96]. С помощью *in situ* рентгеновской дифракции авторы наблюдали периодическое изменение интенсивности рентгеновских рефлексов, отвечающих металлическому палладию и оксиду палладия PdO. Авторы показали, что в состоянии низкой активности палладий находится в металлическом состоянии, а в высокоактивном состоянии поверхность монокристалла покрыта оксидом палладия. Анализ изменения ширины рефлекса (102), отвечающего металлическому палладию, позволил установить, что при переходе катализатора в высокоактивное состояние происходит увеличение плотности ступеней на поверхности монокристалла, т. е. поверхность становится шероховатой. Одновременно с этим на поверхности монокристалла происходит образование тонкой пленки оксида палладия со структурой  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ , которая впоследствии заменяется эпитаксиальным слоем оксида палладия PdO(001) толщиной  $\approx 2$  нм. Переход катализатора в низкоактивное состояние сопровождается восстановлением оксида палладия до металлического состояния и постепенным уменьшением плотности ступеней, т. е. поверхность монокристалла разглаживается.

Авторы также предложили механизм возникновения автоколебаний при окислении CO (рис. 5):

A-B) Цикл начинается с шероховатой металлической поверхности, т. е. после восстановления оксида палладия. На металлической поверхности с низкой скоростью начинает протекать окисление CO по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. При этом из-за большой подвижности металлических атомов происходит постепенное уменьшение плотности ступеней, т. е. разглаживание поверхности.

B-C) После уменьшения плотности ступеней до критического уровня происходит быстрое окисление палладия и формирование слоя PdO. На оксидной поверхности с высокой скоростью начинает протекать окисление CO по механизму Марс-ван Кревелена.

C-D) Протекание реакции по механизму Марс-ван Кревелена приводит к постепенному росту плотности ступеней, т. е. поверхность становится более шероховатой.

D-A) При достижении критической плотности ступеней происходит быстрое восстановление оксида палладия, и система возвращается в исходное состояние. После чего цикл повторяется.



Рис. 5. Модель автоколебаний при окислении CO на монокристалле Pd(001), предложенная в работе [96]

Авторы полагают, что ключевым процессом, вызывающим автоколебания при окислении СО, является периодическое изменение плотности ступеней на поверхности монокристалла. При переходе катализатора в низкоактивное состояние высокая плотность ступеней затрудняет процесс реокисления поверхности из-за низкой адсорбции кислорода на ступенях. Следовательно, реокисление поверхности и последующий переход катализатора в высокоактивное состояние происходят при понижении плотности ступеней до критического значения. В свою очередь в высокоактивном состоянии протекание реакции по механизму Марс-ван Кревелена приводит к увеличению плотности ступеней и, как следствие, уменьшению адсорбции кислорода, что приводит к восстановлению поверхности. Таким образом, представленный авторами механизм возникновения автоколебаний при окислении СО отличается от реконструкционной модели, предложенной Эртлом и Имбиллом [5], которая реализуется при пониженных давлениях реакционной среды ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  торр).

## 1.5 Заключение к Главе 1

Несмотря на многочисленные исследования автоколебаний в представленных выше системах, механизм их возникновения до сих пор остается неясным. В первую очередь это связано с трудностью проведения экспериментальных исследований, позволяющих получать прямую информацию об изменении состава адсорбционного слоя и состояния катализатора непосредственно в ходе автоколебаний. Действительно, в большинстве случаев автоколебания при окислении легких углеводородов наблюдаются при атмосферном давлении (исключение составляет окисление пропана на никелевых катализаторах, протекающее при давлении  $\approx 1$  мбар), что затрудняет применение большинства поверхностно-чувствительных методов. Как результат, основная масса цитированных работ посвящена изучению кинетики реакций с помощью метода масс-спектрометрии при варьировании температуры, давления и состава реакционной смеси. Данный подход позволял делать определенные выводы о механизме автоколебаний, но не давал прямой информации о состоянии катализатора в периоды высокой и низкой активностей. Таким образом, главный дискуссионный вопрос при исследовании автоколебаний – это состояние активного компонента, вернее то, как изменение состояния активного компонента влияет на активность катализатора и селективность по

основным продуктам реакции. Для ответа на данный вопрос необходимо проведение *in situ* исследований окисления углеводородов непосредственно в ходе автоколебаний.

Создание специализированных источников синхротронного излучения позволило использовать классические рентгеновские методы для исследования гетерогенных каталитических реакций в режиме *in situ*. Это дало возможность в рамках одного эксперимента определить корреляции между химическим состоянием поверхности катализатора и его каталитическими свойствами в различные моменты времени. В литературе появилось множество работ, посвященных исследованию механизмов гетерогенных каталитических реакций с применением *in situ* методов [92-95]. Как было отмечено ранее, высокая интенсивность синхротронного излучения, а также создание детекторов с высоким временным разрешением позволило исследовать также и осциллирующие реакции.

Исследование осциллирующих реакций в режиме *in situ* позволяет в ходе одного эксперимента анализировать состав катализатора в различных состояниях, соответствующих как высокой, так и низкой скорости реакции. Кроме того, изучение реакций в режиме автоколебаний дает возможность изучать процессы, сопровождающие обратимые переходы системы между состояниями с высокой и низкой активностью. Таким образом, проведение исследований реакций в осциллирующем режиме дает более детальную информацию о механизме реакции по сравнению с исследованиями реакций, протекающих в стационарных условиях. Конечной целью таких исследований можно считать создание детального механизма реакции, описывающего стационарный режим протекания каталитического процесса, а также предсказывающий возникновение при определенных условиях автоколебаний. В большинстве случаев, знание механизма реакции способно привести к пониманию причин дезактивации катализатора, а также к выбору оптимальных условий проведения процесса, обеспечивающих максимальный выход полезного продукта.

Анализ литературы показал, что *in situ* исследования автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе ранее не осуществлялись. Таким образом, предложенные механизмы возникновения автоколебаний в данных системах, в основе которых лежит периодическое окисление и восстановление никеля, не имеют прямых экспериментальных доказательств. Возникновение осциллирующего режима при

окислении метана на никелевом катализаторе наблюдается при атмосферном давлении, что позволяет использовать рентгеновскую дифракцию и масс-спектрометрию в режиме *in situ* для исследования данной системы. В свою очередь, то, что окисление пропана на никелевом катализаторе протекает при пониженном давлении ( $\approx 1$  мбар), дает возможность совместного использования методов РФЭС и масс-спектрометрии в режиме *in situ*. Соответственно, целью данной работы было проведение *in situ* исследований автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе с помощью методов РФЭС и рентгеновской дифракции, позволяющих определить причины возникновения осцилляций скорости каталитического процесса.

## Глава 2. Экспериментальная и методическая часть

### 2.1 Рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ

Рентгеновская дифракция – рассеяние рентгеновского излучения на кристаллах (молекулах жидкости или газов) вследствие взаимодействия рентгеновского излучения с электронами вещества, при котором возникает вторичное излучение той же длины волны. Данное явление было открыто в 1912 году Лауэ и его учениками Фридрихом и Книппингом [97]. Работы Лауэ [97, 98] показали, что, во-первых, рентгеновское излучение является электромагнитным излучением с очень короткой длиной волны; во-вторых, кристаллы представляют собой упорядоченные структуры с регулярным расположением атомов в пространстве и межатомными расстояниями порядка  $10^{-8}$  см. Публикации Лауэ, а также более поздние работы Брэггов и Вульфа [99-101] положили начало современному рентгенофазовому анализу.

Рентгенофазовый анализ – это метод качественного и при определенных условиях количественного анализа фазового состава поликристаллических материалов, основанный на изучении дифракции рентгеновского излучения, падающего на исследуемый образец. Качественный рентгенофазовый анализ позволяет идентифицировать отдельные фазы в гетерогенных системах, таких как минералы, металлы, сплавы, полупроводники, катализаторы и т. п. С помощью рентгенофазового анализа можно определить состав различных включений (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов), температуры фазовых переходов и т. д. Широкое распространение рентгенофазового анализа объясняется хорошо разработанной теорией, простотой приготовления образцов, малым временем получения качественных результатов, сохранением образцов без изменения после исследования, возможностью получения из экспериментальной дифрактограммы, наряду с данными о фазовом составе, данные о структурных характеристиках отдельных фаз и их количестве.

Физические основы метода и принципы действия рентгеновских дифрактометров достаточно подробно изложены в литературе [102-104]. Упрощенно дифракцию рентгеновского излучения при отражении от кристалла можно рассматривать как результат отражения падающего пучка от некоторой системы параллельных кристаллографических плоскостей и последующую интерференцию отраженного излучения (рис. 6). На систему параллельных плоскостей с межплоскостным

расстоянием  $d_{hkl}$  под углом  $\theta$  падает пучок рентгеновского излучения, длина волны которого равна  $\lambda$  ( $h, k, l$  – миллеровские индексы семейства параллельных кристаллографических плоскостей). Из рисунка видно, что разность хода отраженных лучей  $MON$  и  $M'O'N'$  составляет:

$$\Delta l = BO' + O'C = \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} \cdot (1 - \cos 2\theta) = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta. \quad (15)$$

Максимум интерференции отраженных волн будет наблюдаться, когда разность хода будет кратна целому числу длин волн

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda, \quad (16)$$

где  $n$  – целое число, называемое порядком отражения. Формула (16) называется формулой Вульфа-Брэгга и выражает основной закон дифракции рентгеновского излучения, согласно которому рассеяние рентгеновского излучения на кристаллах происходит под определенными углами, т. е. избирательно.

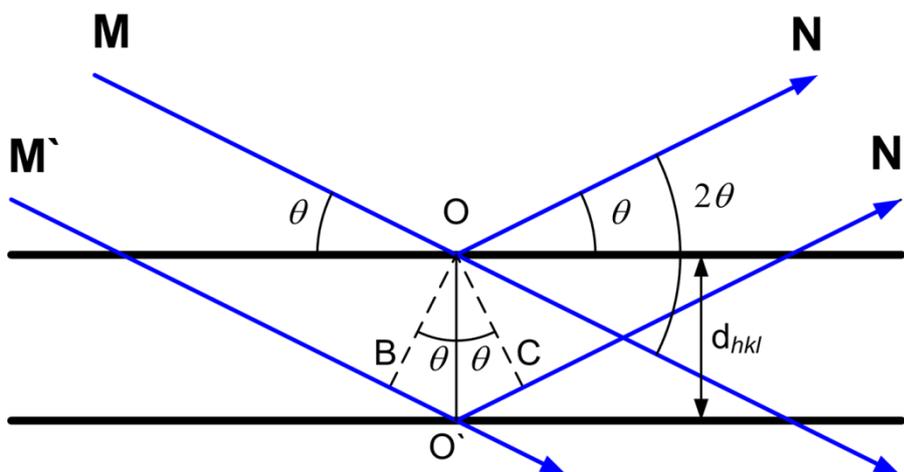


Рис. 6. Дифракция рентгеновского излучения на семействе параллельных кристаллографических плоскостей

Другими словами, если рентгеновское излучение направить на кристалл, то в пространстве вокруг кристалла можно обнаружить закономерную интерференционную картину, которую можно зарегистрировать с помощью детектора (в простейшем случае детектором может служить рентгеновская пленка). По полученной на рентгенограмме дифракционной картине можно определить, как упоминалось выше, фазовый состав исследуемого образца, а также строение кристаллической решетки, симметрию кристаллов, положение атомов в ячейке.

На рисунке 7 представлена принципиальная схема рентгеновского дифрактометра, включающая источник рентгеновского излучения, образец, детектор отраженного рентгеновского излучения и компьютер. Подобное расположение источника, образца и детектора является наиболее распространенной схемой фокусировки, которая называется фокусировкой по Брэггу-Брентано. При такой фокусировке источник и детектор рентгеновского излучения находятся на одной окружности, плоскость образца пересекает центр этой окружности. При повороте детектора на угол  $2\theta$  плоский образец должен поворачиваться на угол  $\theta$ , т. е. так, чтобы плоскость образца была все время касательной к кругу фокусировки. Образец закрепляется в держателе, обеспечивающем его правильную установку на оси гониометра.

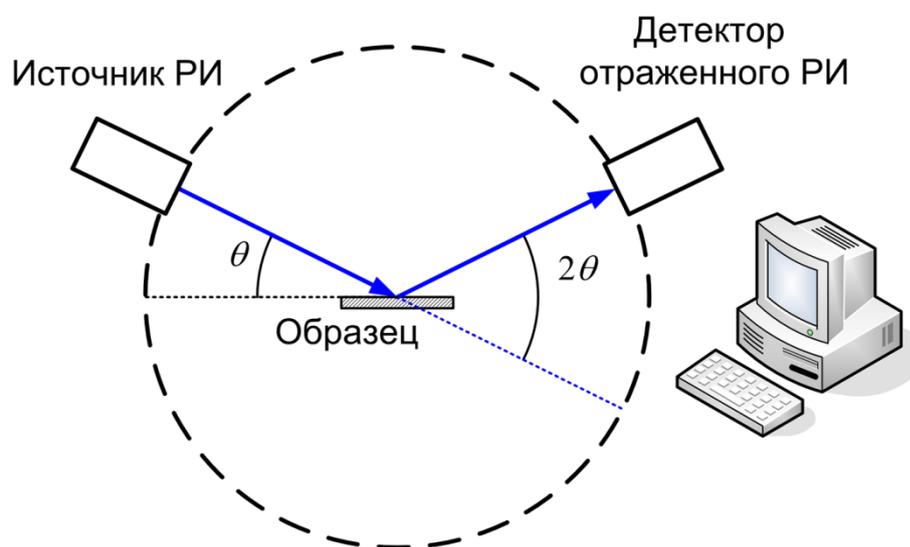


Рис. 7. Схема рентгеновского дифрактометра с фокусировкой по Брэггу-Брентано

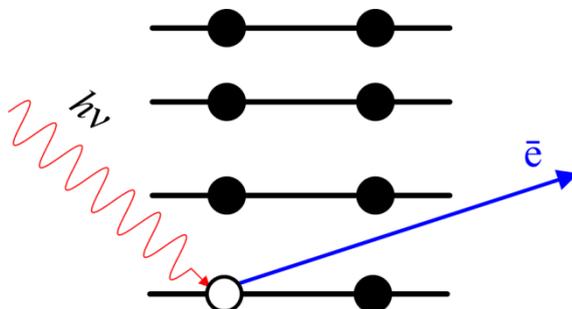
## 2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

В настоящий момент рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является одним из наиболее часто и эффективно используемых методов исследования поверхности твердых тел, в том числе, гетерогенных катализаторов [105, 106]. Среди причин, определяющих широкое распространение данного метода, можно выделить:

- 1) Универсальность – все химические элементы, за исключением водорода и гелия, дают характерный фотоэлектронный спектр, по которому они могут быть легко идентифицированы;

- 2) Чувствительность точного положения пиков фотоэлектронного спектра к химическому состоянию соответствующего элемента – изменение степени окисления химического элемента на единицу в среднем приводит к сдвигу РФЭС пика на 1 эВ;
- 3) Возможность проведения количественного анализа – концентрация элемента в зоне анализа прямо пропорциональна интегральной интенсивности соответствующего пика в РФЭС спектре, причем коэффициенты пропорциональности (атомные факторы чувствительности [107]) определены практически для всех стабильных химических элементов;
- 4) Высокая поверхностная чувствительность – глубина анализа метода определяется средней длиной свободного пробега электронов в твердом теле и составляет 2–3 нм [105, 106].

В основе метода фотоэлектронной спектроскопии лежит явление внешнего фотоэффекта. Физические основы метода и принципы действия рентгеновских фотоэлектронных спектрометров достаточно подробно изложены в литературе [107, 105, 106, 93]. Схематически процесс фотоионизации представлен на рисунке 8.



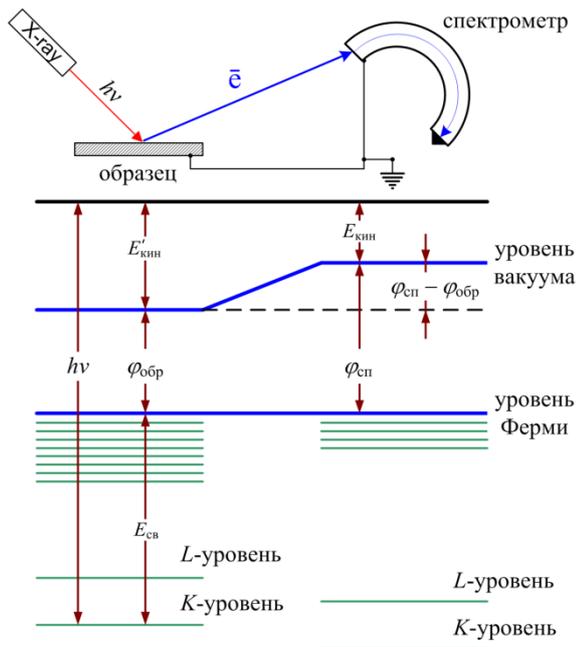
**Рис. 8.** Процесс фотоионизации при облучении образца рентгеновским излучением

Фактически в фотоэлектронной спектроскопии проводится анализ зависимости количества электронов, эмитированных из вещества под воздействием рентгеновского излучения, от их кинетической энергии. Эмитированные электроны формируют фотоэлектронный спектр, представляющий собой набор пиков различной интенсивности, отражающий распределение электронных состояний в приповерхностной области твердого тела. Как известно, кинетическая энергия фотоэлектронов не зависит от интенсивности рентгеновского излучения и подчиняется известному уравнению Эйнштейна для внешнего фотоэффекта:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}}, \quad (17)$$

где  $h\nu$  – энергия рентгеновского кванта,  $E_{\text{кин}}$  – кинетическая энергия электрона,  $E_{\text{св}}$  – энергия связи электронного уровня.

В случае твёрдых образцов уравнение изменяется, поскольку образец находится в электрическом контакте со спектрометром. При соприкосновении двух проводников с различными значениями уровней Ферми электроны с самых высоких уровней проводника с более высоким уровнем Ферми (малая работа выхода) переходят на более низкие свободные уровни проводника с более низким уровнем Ферми (большая работа выхода). Этот процесс происходит до тех пор, пока не произойдет выравнивание уровней Ферми. В результате один из проводников заряжается положительно, а другой – отрицательно. Возникшая разность потенциалов вызывает смещение друг относительно друга энергетических уровней обоих проводников. Подобное смещение претерпевают все энергетические уровни, в том числе и уровень Ферми. Процесс диффузии электронов между образцом и спектрометром продолжается до тех пор, пока их уровни Ферми не выровняются. При этом между спектрометром и образцом устанавливается разность потенциалов  $(\varphi_{\text{СП}} - \varphi_{\text{ОБР}})/e$ , преодолевая эту разность потенциалов, эмитированный из образца фотозэлектрон ускоряется или замедляется, т. е. увеличивается или уменьшается измеряемая величина кинетической энергии.



**Рис. 9.** Схема энергетических уровней для твердого образца и спектрометра

На рисунке 9 показана схема энергетических уровней для материалов образца и спектрометра в условиях установившегося между ними равновесия. Данная схема позволяет определить энергии связи электронов в исследуемом образце с учетом возникающей между спектрометром и образцом разности потенциалов. Как видно из рисунка 9, энергия связи  $E_{св}$  в образце может быть определена по отношению к общему уровню Ферми из соотношения:

$$h\nu = E_{св} + E_{кин} + \varphi_{СП} \quad (18)$$

Поверхность образцов, не обладающих достаточной проводимостью, может заряжаться при эмитировании электронов. Это приводит к сдвигу эффективного уровня образца относительно уровня Ферми спектрометра. Известно, что положительный электрический заряд, накапливаемый на образце вследствие эмиссии электронов, может сдвинуть уровни атомов на десятки электрон-вольт. Уравнение для  $E_{св}$  с учетом возможной зарядки образца будет иметь вид:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} - \varphi_{СП} \pm E_{зар}, \quad (19)$$

где  $E_{зар}$  – поправка, учитывающая возможность зарядки образца.

Обычно для преодоления трудностей при определении  $E_{св}$ , связанных с зарядкой образца, а также наличием других возможных причин, обуславливающих сдвиг этих уровней, используют привязку изучаемых спектров к спектру какого-либо вещества (стандарта), для которого точно известны энергии связи ряда внутренних уровней. В качестве стандарта в настоящее время наиболее часто используется имеющийся, как правило, на поверхности образца слой углеродных примесей. Если такой слой отсутствует, что случается крайне редко, то он образуется в течение некоторого времени даже в условиях сверхвысокого вакуума из-за наличия в спектрометре остаточных углеродсодержащих газов. Следовательно, зная энергию рентгеновского кванта  $h\nu$  и измерив кинетическую энергию электронов  $E_{кин}$ , можно легко определить энергию связи  $E_{св}$  занятых электронных уровней. Поскольку каждый химический элемент имеет свой набор значений  $E_{св}$  для внутренних электронных уровней, то электронный спектр отражает элементный состав приповерхностного слоя исследуемого твердого тела.

Фундаментальной характеристикой фотоэлектронных спектров является интенсивность пиков. Интегральная интенсивность пиков соответствует формуле [109]:

$$I_i = n_i \sigma_i T \lambda_i, \quad (20)$$

где  $I_i$  – интенсивность (площадь) пика  $i$ -го уровня,  $n_i$  – число атомов  $i$ -го элемента,  $\sigma_i$  – сечение фотоионизации  $i$ -го уровня [110, 111],  $T$  – коэффициент пропускания анализатора,  $\lambda_i$  – глубина выхода электронов.

Для рутинных измерений обычно используется упрощенная процедура количественной обработки спектральных данных, когда из соотношения интенсивностей экспериментально полученных соответствующих РФЭС пиков, выводится атомное соотношение анализируемых элементов:

$$\frac{n_A}{n_B} = \left( \frac{I_A}{I_B} \right) \times \left( \frac{ASF_B}{ASF_A} \right). \quad (21)$$

При этом предполагается, что количественные характеристики  $I_i$  (интегралы под спектральной кривой или высоты в максимуме пика) фотоэлектронных пиков, относящихся к двум элементам А и В, пропорциональны атомным концентрациям этих элементов с точностью до постоянного коэффициента ASF (atomic sensitivity factor), который определяется выражением:  $ASF \sim \sigma \cdot \lambda \cdot T$  (см. формулу (20)). Величина ASF определена практически для всех стабильных элементов [107]. Для большинства аналитических применений получаемой таким образом информации вполне достаточно, однако, следует иметь в виду, что по разным причинам, точность количественных измерений методом РФЭС составляет 5-10%.

На рисунке 10 представлена принципиальная схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра, включающая источник рентгеновского излучения (X-ray), образец, анализатор кинетических энергий электронов, вторичный электронный усилитель (ВЭУ) и компьютер.

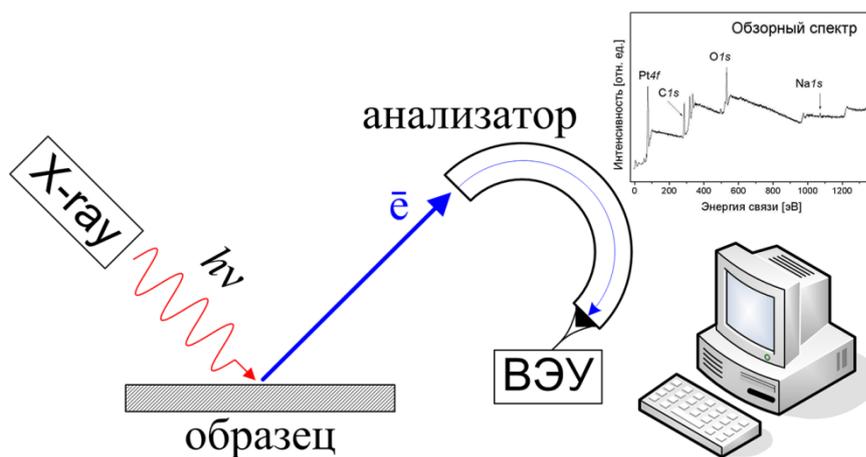


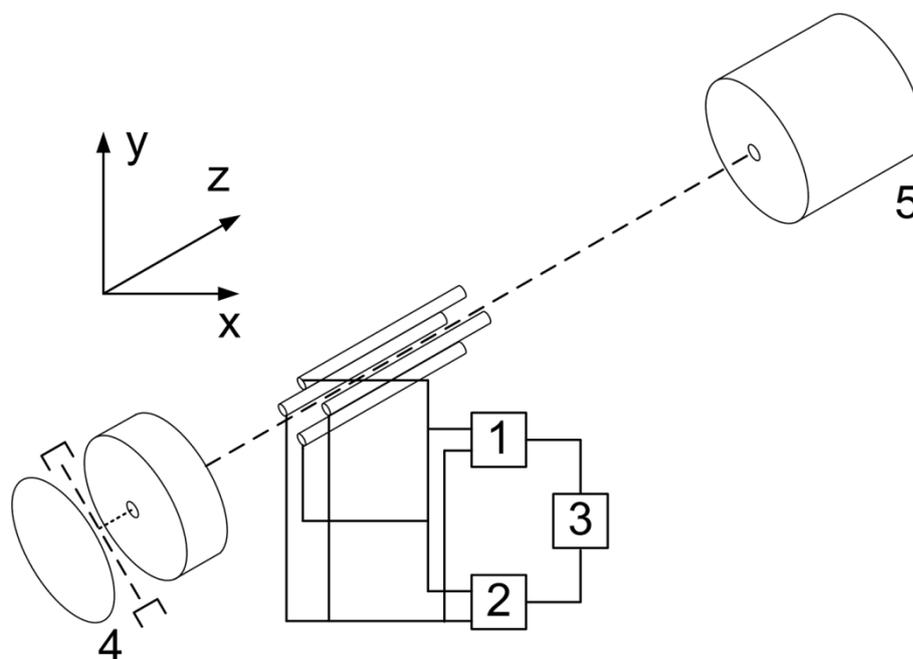
Рис. 10. Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра

### 2.3 Масс-спектрометрия

Современная масс-спектрометрия – эффективный метод исследования химического состава, строения и термодинамических свойств веществ, находящихся в любом агрегатном состоянии. Высокая чувствительность, большой объем получаемой информации, почти универсальная применимость, начиная от изучения газофазных химических реакций и заканчивая исследованием объектов биологического происхождения, определяет широкое распространение масс-спектрометрических методов анализа в различных областях науки и техники. В основе метода лежит принцип измерения отношения массы заряженных частиц (ионов) к их заряду ( $m/z$ ). Для этого используются законы движения заряженных частиц в электромагнитном поле. Соответственно, любой масс-спектрометр состоит как минимум из трех частей: ионного источника, масс-анализатора и детектора ионов. Необходимо отметить, что, начиная от ионного источника и до детектора, масс-спектрометр представляет собой вакуумный прибор. Высокий вакуум обеспечивает беспрепятственное движение ионов внутри масс-спектрометра, в противном случае будет наблюдаться интенсивное рассеяние ионов.

Для того чтобы ионизировать исследуемое вещество, сначала его нужно каким-то образом перевести из конденсированной фазы (жидкость, твердое тело) в газовую, например, нагреть. Затем ввести в так называемый источник ионов и ионизировать. Наиболее часто для ионизации частиц (молекул) используют электронный удар – облучение молекул потоком электронов. Электроны, сталкиваясь с молекулами, выбивают из их электронных оболочек электроны и превращают молекулы в ионы, которые далее попадают в анализатор.

Квадрупольный масс-анализатор представляет собой систему из четырех параллельных стержней круглого или гиперболического сечения (рис. 11), к противоположным парам стержней приложены постоянное напряжение  $V$  и переменное высокочастотное  $V_0 \cos \omega t$  ( $\omega$  – частота,  $t$  – время); их суммы для каждой пары стержней равны по величине и противоположны по знаку.



**Рис. 11.** Схема квадрупольного масс-анализатора: 1 – высокочастотный генератор; 2 – генератор постоянного напряжения; 3 – генератор развертки; 4 и 5 – источник и детектор ионов

Ионы, вылетевшие из ионного источника, движутся в камере анализатора вдоль оси  $z$  (параллельной продольным осям стержней) по сложным объемным спиралевидным траекториям, совершая поперечные колебания вдоль осей  $x$  и  $y$ . При фиксированных значениях частоты и амплитуды переменного напряжения ионы с определенными соотношением  $m/z$  проходят через анализатор, у ионов с другими соотношениями  $m/z$  амплитуда поперечных колебаний достигает такой величины, что они, ударяясь о стержни, разряжаются на них. Развертка масс-спектра производится путем изменения постоянного и переменного напряжения или частоты [112]. Фактически в масс-спектрометрии измеряется интенсивность ионного тока от соотношения  $m/z$ , при этом ионный ток, соответствующий иону с определенным  $m/z$ , пропорционален концентрации ионов, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации соответствующих молекул в анализируемом объеме. Таким образом,

измеряя интенсивность ионного тока, можно измерять концентрацию (парциальное давление) того или иного вещества.

На практике в соотношении  $m/z$  массу ионов  $m$  выражают в атомных единицах массы (а.е.м.), а заряд иона  $z$  – в единицах элементарного электрического заряда (э.э.з.). Например, для молекулы  $\text{CO}_2$  значение  $m/z$  основного иона  $(\text{CO}_2)^+$  равно 44 а.е.м./э.э.з., для осколочных ионов  $\text{CO}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{C}^+$  значения  $m/z$  равны 28, 16 и 12 а.е.м./э.э.з., соответственно. Также может происходить и вторичная ионизация основного иона  $(\text{CO}_2)^+$  до иона  $(\text{CO}_2)^{2+}$  с  $m/z$  равным 22 а.е.м./э.э.з., однако вероятность такого процесса низкая. Стоит отметить, что в некоторых случаях возможна ситуация, когда одному соотношению  $m/z$  соответствуют несколько ионов различных веществ. Например, при анализе газовой среды, содержащей смесь  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , соотношению  $m/z = 28$  а.е.м./э.э.з. соответствуют основной ион  $(\text{N}_2)^+$  молекулы  $\text{N}_2$ , основной ион  $\text{CO}^+$  молекулы  $\text{CO}$  и осколочный ион  $\text{CO}^+$  молекулы  $\text{CO}_2$ . Таким образом, при выборе соотношений  $m/z$ , по которым будет проводиться анализ того или иного вещества, необходимо учитывать возможные вклады сигналов от основных или осколочных ионов других веществ в детектируемый сигнал.

В процессе исследования автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе анализ газовой фазы производился с помощью квадрупольного масс-спектрометра SRS UGA-100, оснащенного двумя детекторами – чаша Фарадея и вторичным электронным умножителем (ВЭУ). Забор газовой фазы осуществлялся на выходе из реактора с помощью прогреваемого капилляра из нержавеющей стали. Данный капилляр имел длину 1 м и внутренний диаметр 175 мкм, что обеспечивало необходимый перепад давления с 1000 мбар до  $\approx 5 \times 10^{-6}$  мбар. Тем не менее, создаваемый капилляром перепад давления является недостаточным для функционирования ВЭУ-детектора, обладающего большей чувствительностью и лучшим соотношением сигнал-шум по сравнению с чашей Фарадея. Таким образом, чувствительность масс-спектрометра составляла  $\approx 10$  ppm. В ходе экспериментов измерялись масс-спектрометрические сигналы при фиксированных соотношениях  $m/z = 2, 15, 18, 28, 32, 44$  а.е.м./э.э.з. (табл. 3). Для детектирования водорода, метана, воды, кислорода и  $\text{CO}_2$  были выбраны соотношения  $m/z$  равные 2, 15, 18, 32 и 44 а.е.м./э.э.з. Для детектирования

CO было выбрано значение  $m/z$  равное 28 а.е.м./э.э.з. за вычетом сигнала от осколочного иона  $(CO)^+$  молекулы  $CO_2$ .

**Таблица 3.** Соотношения  $m/z$ , регистрируемые в процессе исследования окисления метана на никелевом катализаторе в режиме автоколебаний.

Соединение и его формула		Регистрируемое соотношение $m/z$ , а.е.м./э.э.з.					
		2	15	18	28	32	44
водород	$H_2$	$(H_2)^+$					
метан	$CH_4$		$(CH_3)^+$				
вода	$H_2O$			$(H_2O)^+$			
оксид углерода	$CO$				$(CO)^+$		
кислород	$O_2$					$(O_2)^+$	
диоксид углерода	$CO_2$				$(CO)^+$		$(CO_2)^+$

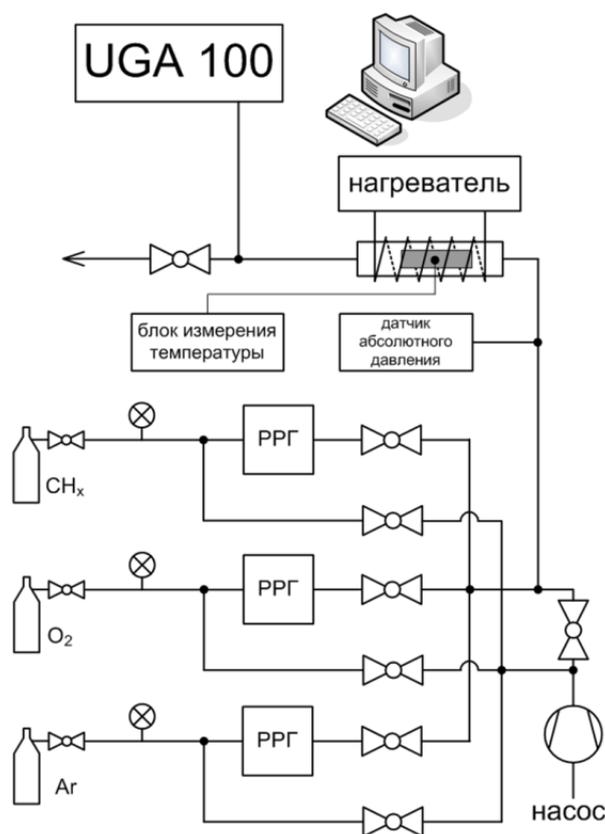
В процессе исследования механизма возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе анализ газовой фазы производился с помощью квадрупольного масс-спектрометра Prisma QMS-200; забор газовой фазы осуществлялся непосредственно из камеры анализатора РФЭС спектрометра через вентиль-натекатель, обеспечивающий необходимый перепад давления с 0.5 мбар до  $5 \times 10^{-7}$  мбар. В данном случае перепад давления был достаточным для функционирования ВЭУ-детектора, при этом чувствительность составляла  $< 1$  ppm. В ходе экспериментов измерялись масс-спектрометрические сигналы при фиксированных соотношениях  $m/z = 2, 18, 28, 29, 32, 41, 44$  а.е.м./э.э.з. Для детектирования водорода, воды, пропана и кислорода были выбраны соотношения  $m/z$  равные 2, 18, 29 и 32 а.е.м./э.э.з. Для детектирования CO было выбрано значение  $m/z$  равное 28 а.е.м./э.э.з. за вычетом сигнала от осколочного иона пропана  $(C_2H_4)^+$  (вклад от иона диоксида углерода  $(CO)^+$  не учитывался, т. к. его вклад был на порядок ниже, чем от осколочного иона пропана). Для детектирования  $CO_2$  было выбрано значение  $m/z$  равное 44 а.е.м./э.э.з. за вычетом сигнала от осколочного иона пропана  $(C_3H_8)^+$ . Пропилен детектировался по линии, отвечающей значению  $m/z = 41$  а.е.м./э.э.з. (это наиболее интенсивная линия в масс-спектре пропилена), за вычетом сигнала от осколочного иона пропана  $(C_3H_5)^+$ .

**Таблица 4.** Соотношения  $m/z$ , регистрируемые в процессе исследования окисления пропана на никелевом катализаторе в режиме автоколебаний.

Соединение и его формула		Регистрируемое соотношение $m/z$ , а.е.м./э.э.з.						
		2	18	28	29	32	41	44
водород	H <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>						
вода	H <sub>2</sub> O		(H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>					
оксид углерода	CO			(CO) <sup>+</sup>				
пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>		(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) <sup>+</sup>
кислород	O <sub>2</sub>					(O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>		
пропилен	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>						(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	
диоксид углерода	CO <sub>2</sub>			(CO) <sup>+</sup>				(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>

#### 2.4 Описание экспериментальной установки для исследования кинетики реакции окисления метана на никелевом катализаторе в осциллирующем режиме

Изучение автоколебаний в реакции окисления метана на никелевом катализаторе проводилось с помощью экспериментальной установки, спроектированной и собранной в Институте катализа лично автором данной диссертации. Экспериментальная установка состоит из проточного реактора, системы напуска газов и квадрупольного масс-спектрометра SRS UGA-100 (Stanford Research Systems, Inc.) (рис. 12). Реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 18 мм и длиной 100 мм. Для нагрева газа реактор помещался в электрическую печь, температура печи контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Реакционная смесь состояла из аргона, метана и кислорода. Скорость и состав реакционной смеси задавался с помощью регуляторов расхода газов Horiba SEC-Z500 (Horiba, Ltd.). Во всех экспериментах скорость потока кислорода была одинаковой и составляла 2.5 см<sup>3</sup>/мин. Скорости потоков метана и аргона варьировались для получения заданного молярного соотношения аргон-метан-кислород таким образом, чтобы суммарная скорость потока составляла 50 см<sup>3</sup>/мин. Давление газовой смеси в реакторе во всех экспериментах составляло 1000 мбар.



**Рис. 12.** Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе (РРГ – регулятор расхода газа)

В качестве катализатора использовали никелевую фольгу размером  $8 \times 4 \text{ мм}^2$  толщиной  $0.125 \text{ мм}$  (Advent Research Materials Ltd, чистота 99.995%). В РФЭС спектрах чистой никелевой фольги присутствуют пики, относящиеся к спектру никеля, а также малоинтенсивные пики, относящиеся к спектрам кислорода и углерода, входящих в состав поверхностных примесей. Важно отметить, что дополнительных пиков, которые можно было бы отнести к спектрам примесных элементов, обнаружено не было, что указывает на высокую чистоту поверхности катализатора.

Температура катализатора измерялась хромель-алюмелевой термопарой, приваренной с помощью контактной точечной сварки непосредственно к фольге. Для прецизионной регистрации температуры использовалась специализированная автоматизированная система [113]. Точность измерения относительных изменений температуры составляла  $\approx 0.1^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что поверхность термопары была покрыта каптоновой оболочкой, что позволило исключить ее влияние на изучаемый каталитический процесс. В отличие от предыдущих исследований [15], нагрев реактора

в отсутствие никелевой фольги при наличии термопары в реакторе не приводил к появлению автоколебаний.

В ходе экспериментов было обнаружено, что температура электрической печи выше температуры катализатора (газовой смеси) на 40–50°C. Подобная разница объясняется тем, что в реактор подавалась газовая смесь комнатной температуры со скоростью потока 50 см<sup>3</sup>/мин, высокая скорость потока не позволяет газовой смеси нагреваться до температуры печи. В дальнейшем при указании температуры, до которой нагревается система, подразумевается температура катализатора, которая в отсутствие автоколебаний равна температуре газовой смеси.

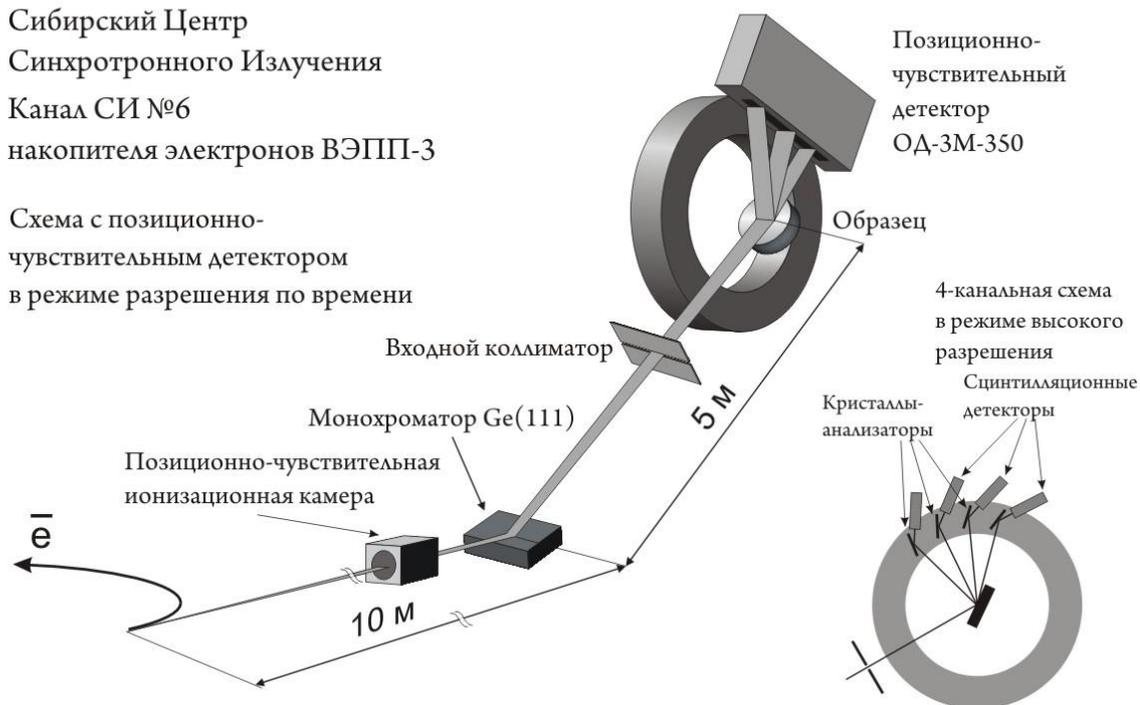
## **2.5 Описание методики проведения *in situ* РФА экспериментов**

*In situ* эксперименты по исследованию фазового состава никелевой фольги в процессе окисления метана в режиме автоколебаний проводились в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения на станции «Прецизионная дифрактометрия». Станция предназначена для исследования структуры и структурных превращений в твердом теле под воздействием различных внешних условий методами рентгеновской дифракции на синхротронном излучении. Эксперименты на станции проводятся с использованием монохроматического излучения. В силу поляризационных особенностей синхротронного излучения плоскость дифракции выбирается перпендикулярно плоскости поляризации излучения, т. е. вертикальной. Станция включает в себя монохроматор и систему коллимации излучения, систему детектирования излучения, дифрагированного образцом, рентгеновские камеры, в которых помещается образец и могут быть созданы различные условия, а также вспомогательное оборудование. Станция смонтирована на канале №6 вывода синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 (Новосибирск, ИЯФ СО РАН). Общая схема станции представлена на рисунке 13. Дифрактометр включает в себя монохроматор на основе монокристалла Ge(111), систему коллимации рентгеновского излучения и позиционно-чувствительный детектор ОД-3М-350. Детектор позволяет получать дифрактограммы в 30°-диапазоне с шагом  $\approx 1/100$  градуса, при этом минимальное время получения одной дифрактограммы составляет 1 секунду.

## Станция «Прецизионная Дифрактометрия»

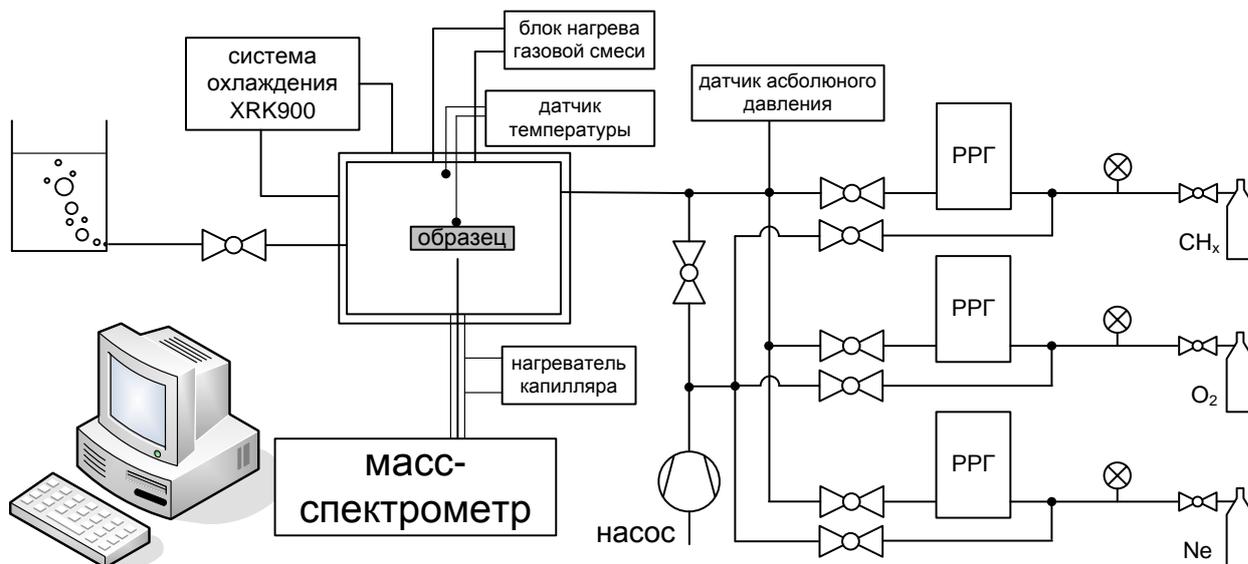
Сибирский Центр  
Синхротронного Излучения  
Канал СИ №6  
накопителя электронов ВЭПП-3

Схема с позиционно-чувствительным детектором  
в режиме разрешения по времени



**Рис. 13.** Общая схема станции «Прецизионная Дифрактометрия» на канале №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3

На рисунке 14 представлена схема установки для проведения *in situ* РФА экспериментов. Дифрактометр оснащен системой напуска газов на основе регуляторов расхода газа Smart-Trak 50 (Sierra Instruments, Inc.), высокотемпературной камерой-реактором XRK-900 (Anton Paar GmbH) и масс-спектрометром SRS UGA-100 (Stanford Research Systems, Inc.) для анализа состава газовой фазы. Система напуска и анализа газов была спроектирована и собрана лично автором данной диссертации. В качестве объекта исследования в *in situ* экспериментах использовали никелевую фольгу размером  $10 \times 4 \text{ мм}^2$  толщиной 0.125 мм (Advent Research Materials Ltd, чистота 99.995%). Поток газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  и Ar) и, соответственно, состав реакционной смеси в камере-реакторе задавали с помощью калиброванных регуляторов потока газов. Давление внутри камеры-реактора в ходе экспериментов составляло 1000 мбар. Температура катализатора измерялась хромель-алюмелевой термопарой, приваренной с помощью контактной точечной сварки непосредственно к фольге. Для прецизионной регистрации температуры использовалась специализированная автоматизированная система [113]. Для записи дифрактограмм использовалось монохроматизированное синхротронное излучение, длина волны которого составляла  $1.7221 \text{ \AA}$ . Анализ дифрактограмм проводился с помощью пакета программ Fytk 1.2.9 [114].



**Рис. 14.** Схема экспериментальной установки на основе камеры-реактора ХРК-900 для проведения *in situ* исследований фазового состава катализаторов в различных реакционных средах

## 2.6 Описание методики проведения *in situ* РФЭС экспериментов

*In situ* эксперименты по исследованию химического состава поверхности никелевой фольги в процессе окисления пропана в режиме автоколебаний проводились в Берлинском центре синхротронного излучения BESSY-II (г. Берлин, Германия) на станции ISISS (Innovative Station for In Situ Spectroscopy). Фотоэлектронный спектрометр создан на базе полусферического анализатора PHOIBOS-150 (SPECS Surface Nano Analysis GmbH). Отличительной особенностью спектрометра является наличие специальной газовой ячейки и системы дифференциальной откачки, что позволяет записывать РФЭС спектры при давлении вплоть до 20 мбар [93].

Для возбуждения РФЭ спектров использовалось синхротронное излучение в диапазоне энергий от 100 до 1500 эВ. Спектрометр оснащен системой нагрева образца с помощью полупроводникового лазера, квадрупольным масс-спектрометром Prisma QMS-200 (Pfeiffer Vacuum GmbH), газовым хроматографом CP-4900 (Varian Inc.) и набором регуляторов потока газов El-Flow (Bronkhorst High-Tech B.V.), позволяющих задавать состав реакционной смеси в ячейке. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару. Для измерения давления внутри ячейки в данном спектрометре используется датчик абсолютного давления Baratron (MKS Instruments,

Inc.). Давление в ячейке стабилизируется на определенном заданном уровне с помощью специального автоматического клапана, управляющего скоростью откачки.

Для функционирования физических методов исследования, основанных на облучении поверхности твердых тел электронами, либо использующих в качестве детектируемого сигнала поток электронов, необходим высокий вакуум ( $P < 10^{-6}$  мбар). В первую очередь это необходимо для того, чтобы избежать заметного рассеяния электронов в газе. Кроме того, вакуум необходим для предотвращения деградации вакуумных устройств, таких как, ВЭУ, катодов источника рентгеновского излучения и т. д. Используемые в работе РФЭС спектрометры имели рабочее давление  $\approx 10^{-8}$ – $10^{-9}$  мбар. Сверхвысокий вакуум достигается с помощью турбомолекулярных насосов, которые, в свою очередь, откачиваются механическими «спиральными» насосами.

Для проведения *in situ* экспериментов при повышенных давлениях используют специальные ячейки, обеспечивающие дополнительный перепад давлений между областью высокого давления и вакуумной частью спектрометров с целью предотвратить рассеяние электронов на молекулах газовой фазы [115, 93]. Как известно, повышение давления приводит к уменьшению длины свободного пробега электронов в газе. Длину свободного пробега  $\lambda$  можно оценить по формуле:

$$\lambda = \frac{1}{n \cdot \sigma} = \frac{kT}{P \cdot \sigma}, \quad (22)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  и  $P$  – температура и давление,  $\sigma$  – эффективное сечение столкновений в газе,  $n$  – концентрация молекул газа. Соответственно, при давлении газа 0.25 мбар при температуре 300К длина свободного пробега электронов составляет всего 1.7 мм (для оценки использовано  $\sigma = 9.6 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup> для молекулы азота). Следовательно, чтобы не происходило значительного рассеяния электронов в газе, их путь через область повышенного давления должен быть как можно меньше.

Спектрометр, находящийся в центре синхротронного излучения BESSY-II, содержит несколько вакуумных частей [93]:

- 1) вакуумная камера, соединяющая накопительное кольцо и ячейку высокого давления спектрометра; камера отделена от ячейки высокого давления окном из нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> толщиной 100 нм, через которое вводится синхротронное

излучение в спектрометр, и которое обеспечивает перепад давления между накопительным кольцом и ячейкой высокого давления;

- 2) ячейка высокого давления, внутри которой находится образец и к которой подключены линии подвода газов, масс-спектрометр и система вакуумной откачки;
- 3) анализатор кинетических энергий электронов;
- 4) трехступенчатая система электростатических линз с дифференциальной откачкой, соединяющаяся с одной стороны через апертуру малого диаметра с ячейкой высокого давления, а с другой стороны с анализатором кинетических энергий электронов; система электростатических линз обеспечивает прохождение фотоэлектронов, эмитированных из образца, непосредственно в анализатор, при этом в ходе записи спектров давление в анализаторе остается не хуже  $10^{-6}$  мбар, в то время как в ячейке давление реакционной смеси может достигать 20 мбар.

В качестве объекта исследования в *in situ* РФЭС экспериментах использовали никелевую фольгу размером  $9 \times 9$  мм<sup>2</sup> толщиной 0.125 мм (Advent Research Materials Ltd, чистота 99.995%). Перед проведением экспериментов катализатор предварительно активировали в реакционной смеси ( $C_3H_8:O_2 = 9:1$ , 1 мбар) при температуре 750°C в течение полутора часов в проточном реакторе.

Потоки газов ( $C_3H_8$  и  $O_2$ ) и, соответственно, состав реакционной смеси в ячейке задавали с помощью калиброванных регуляторов потока газов. При этом поток кислорода во всех экспериментах был постоянный и был равен 0.65 см<sup>3</sup>/мин, а поток пропана изменялся в диапазоне 0.65–9.7 см<sup>3</sup>/мин. Давление внутри ячейки в ходе экспериментов поддерживалось на постоянном уровне с помощью автоматического регулятора скорости откачки ячейки. Анализ газовой фазы на выходе реактора проводился с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

Для записи фотоэлектронных спектров на спектрометре BESSY использовалось синхротронное излучение с энергией 530 и 1050 эВ. Для калибровки спектрометра использован Ферми уровень никеля ( $E_F = 0.0$  эВ). Для детального анализа спектров применялось разложение спектров на индивидуальные составляющие с помощью пакета программ CasaXPS 2.3.16 [116]. После вычитания фона по методу Ширли [117]

экспериментальная кривая раскладывалась на ряд пиков, соответствующих фотоэмиссии электронов с уровней энергии атомов в различном химическом окружении. Форма пиков аппроксимировалась симметричной функцией, полученной перемножением функций Гаусса и Лоренца. Эксперименты проводились с использованием различных составов реакционной смеси  $C_3H_8:O_2$  от 1:1 до 15:1. Для нагревания образца использовался ИК полупроводниковый лазер с длиной волны  $\lambda = 808$  нм.

## **2.7 Другие физические методы исследования, использованные в работе**

### **2.7.1 Сканирующая электронная микроскопия**

Анализ морфологии поверхности и вертикальных срезов образца никелевой фольги проводился методом сканирующей электронной микроскопии на установке сфокусированного ионного пучка 1540XB Crossbeam (Carl Zeiss AG), находящейся в Институте физики полупроводников (Новосибирск). Вертикальные срезы формировались с помощью пучка сфокусированных ионов  $Ga^+$ , аналогично методике препарирования ламелей для просвечивающей электронной микроскопии («lift out» метод). Для этого на поверхности образца никелевой фольги, наклонённого к оси падения электронного пучка на угол  $54^\circ$ , сфокусированным пучком ионов  $Ga^+$  вытравливались трапециевидные углубления, и проводился морфологический анализ.

### **2.7.2 Газовая хроматография**

В ходе исследования автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе дополнительно к методу масс-спектрометрии был использован метод газовой хроматографии. Анализ газовой фазы проводился на четырехканальном газовом хроматографе CP-4900 (Varian Inc.), оснащённом четырьмя детекторами по теплопроводности. Для определения конверсии реагентов и селективностей по продуктам реакции газовый хроматограф был откалиброван по пропану, кислороду, пропилену, оксиду и диоксиду углерода, водороду и воде.

### **Глава 3. Исследование реакции окисления метана на никелевом катализаторе, протекающей в осциллирующем режиме**

Исследование осциллирующей реакции окисления метана на никелевом катализаторе было разделено на три части:

- Выявление причин возникновения индукционного периода, т. е. изучение процесса перехода системы из стационарного режима окисления метана в осциллирующий режим.
- Изучение кинетики реакции окисления метана, протекающей в осциллирующем режиме, при варьировании молярного соотношения реагентов.
- Исследование фазового состава катализатора непосредственно в процессе автоколебаний с помощью метода рентгеновской дифракции в режиме *in situ* (*in situ* РФА эксперименты).

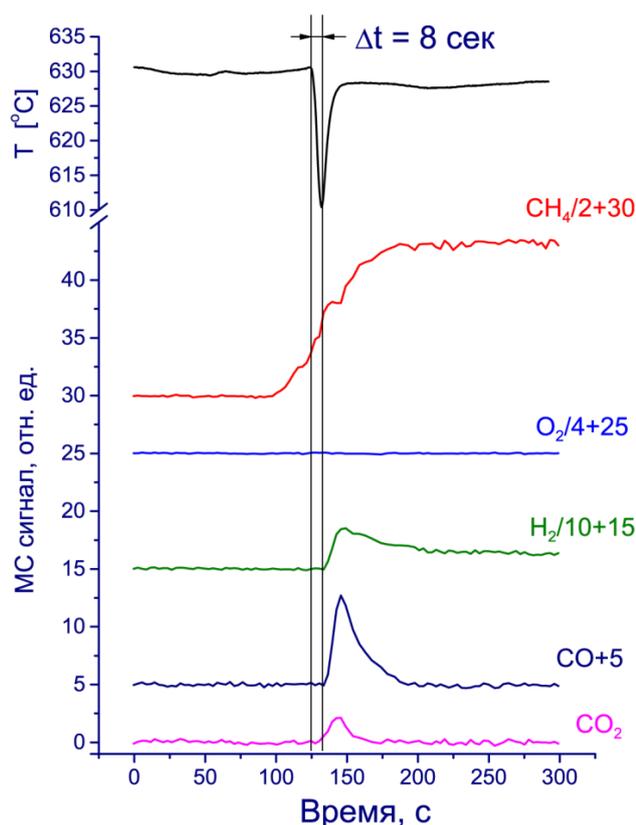
#### **3.1 Индукционный период при окислении метана**

Эксперименты по изучению кинетики реакции окисления метана на никелевой фольге в режиме автоколебаний проводились на проточной экспериментальной установке, описанной выше (рис. 12). Перед проведением экспериментов возникла необходимость определения временной задержки между регистрируемыми изменениями температуры никелевой фольги, вызванными протекающими процессами на поверхности катализатора, и соответствующим этим процессам изменениями масс-спектрометрических сигналов. Данная временная задержка возникает в результате того, что изменение температуры никелевой фольги фиксируется практически мгновенно, в то время как изменение масс-спектрометрического сигнала фиксируется через некоторое время, необходимое для протока газа от поверхности катализатора до камеры ионизации масс-спектрометра.

Для оценки временной характеристики масс-спектрометра был проведен ряд экспериментов, в ходе которых поверхность никелевой фольги окислялась кислородом, а затем восстанавливалась метаном; эксперименты проводились при температуре газовой смеси  $\approx 630^\circ\text{C}$ . Для окисления никелевой фольги в реактор подавалась смесь кислорода и аргона, скорость потока которых составляла 10 и 40  $\text{см}^3/\text{мин}$  соответственно. После того как поверхность фольги была полностью окислена поток

кислорода перекрывался. Остатки кислорода из объема реактора удалялись потоком аргона, поступающим в реактор со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин. Далее в реактор подавали смесь метана и аргона, скорость потока которых составляла 10 и 40 см<sup>3</sup>/мин соответственно. В процессе восстановления оксида никеля метаном фиксировалось изменение температуры катализатора, а также изменение масс-спектрометрических сигналов.

Было установлено, что при восстановлении оксида никеля наблюдается резкое уменьшение температуры никелевой фольги на  $\approx 30^\circ\text{C}$  (рис. 15), соответствующее протеканию эндотермической реакции (8). Как видно из рисунка 15, через некоторое время после изменения температуры наблюдалось резкое увеличение масс-спектрометрических сигналов, соответствующих  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , при этом основными продуктами реакции восстановления оксида никеля метаном являлись  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Циклы «окисление-восстановление» были повторены несколько раз. Это позволило установить, что временная задержка, необходимая для протока газов от поверхности катализатора до камеры ионизации масс-спектрометра, составляет  $\approx 8$  секунд. При обработке масс-спектрометрических данных, полученных в ходе проведения исследования окисления метана на экспериментальной установке, данная временная задержка была учтена.



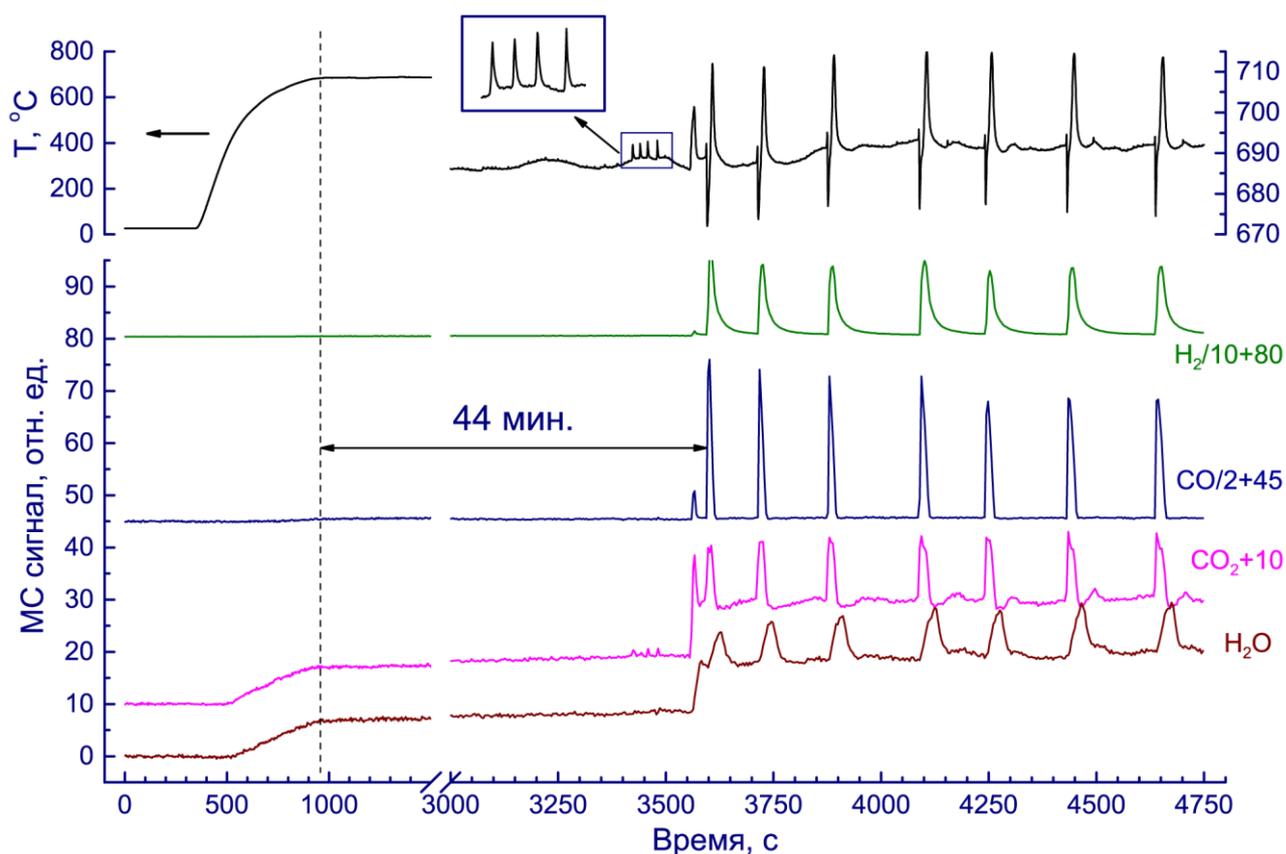
**Рис. 15.** Изменение масс-спектрометрических сигналов и температуры никелевой фольги в процессе восстановления оксида никеля метаном

Окисление метана на никелевой фольге изучалось в широком диапазоне молярных соотношений метан/кислород при фиксированной скорости потока  $O_2$  ( $2.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ ), обеспечивающей парциальное давление кислорода 50 мбар на входе реактора. В первой серии экспериментов проводилось исследование процесса перехода системы из стационарного режима в осциллирующий, а также исследование изменения морфологии поверхности никелевой фольги вследствие протекания окисления метана в осциллирующем режиме. Для выявления причин возникновения индукционного периода свежая никелевая фольга помещалась в проточный реактор, в который поступала реакционная смесь  $Ar:CH_4:O_2 = 9:10:1$ , затем реактор постепенно нагревали до температуры  $\approx 720^\circ\text{C}$ , при этом температура катализатора составляла  $\approx 690^\circ\text{C}$ . На рисунке 16 представлены графики изменения масс-спектрометрических сигналов, соответствующие продуктам полного и парциального окисления метана –  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $CO$ , а также температуры катализатора. При увеличении температуры выше  $420^\circ\text{C}$  наблюдалось постепенное увеличение конверсии кислорода, а также увеличение масс-спектрометрических сигналов от  $H_2O$  и  $CO_2$  (рис. 16). При увеличении температуры

катализатора до  $690^{\circ}\text{C}$  конверсия кислорода достигала 20%, конверсия метана находилась на уровне 2–3%.

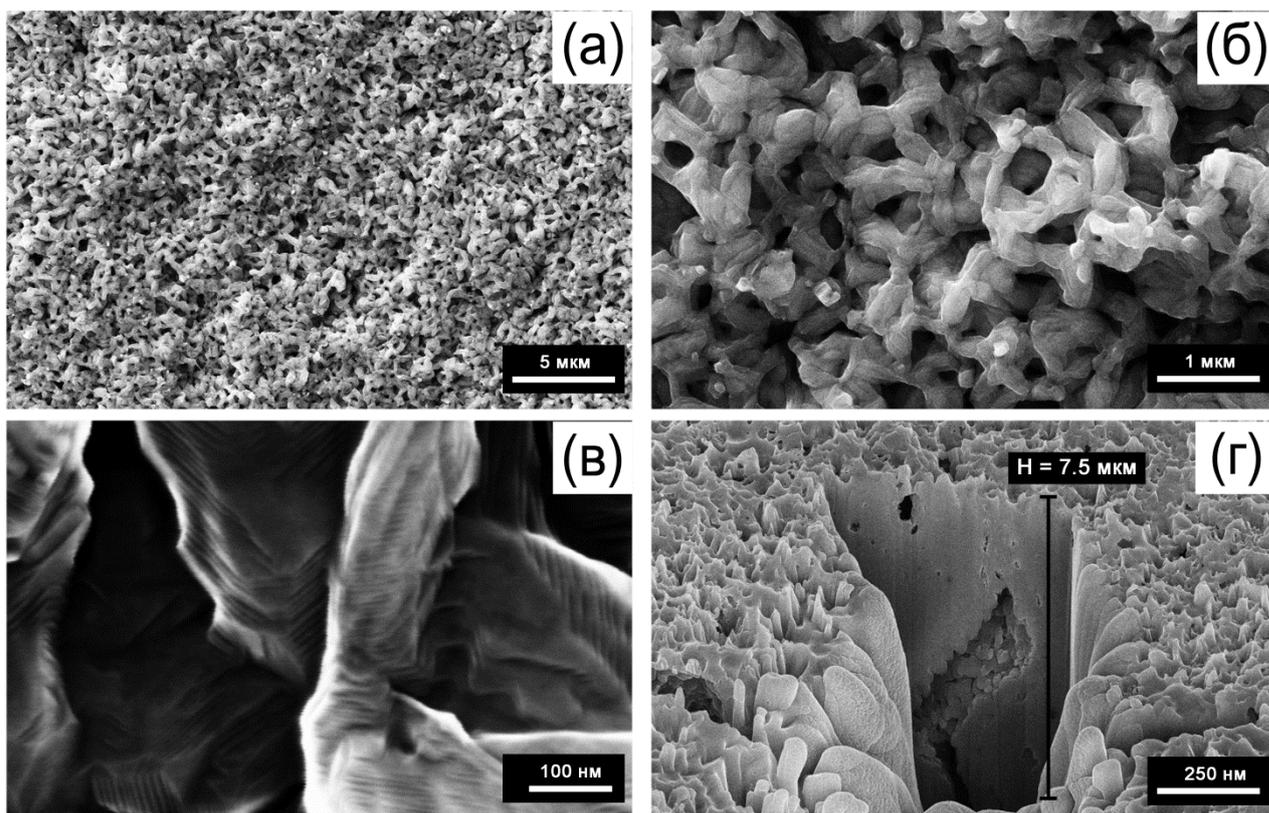
Наблюдаемое распределение продуктов окисления метана свидетельствует о том, что во время индукционного периода основной реакцией, протекающей на поверхности катализатора, является полное окисление метана. Перед переходом системы в осциллирующий режим на графике изменения температуры катализатора наблюдался ряд пиков амплитудой  $\approx 5^{\circ}\text{C}$ , а также соответствующее этим пикам увеличение масс-спектрометрического сигнала от  $\text{CO}_2$ . Вероятно, наличие данных пиков связано со сгоранием накопленного углерода, образовавшегося при диссоциации метана. Первый пик выхода продуктов полного и парциального окисления метана, а также значительное изменение температуры катализатора наблюдался примерно через 44 минуты после нагрева системы до температуры  $690^{\circ}\text{C}$ . Второй пик выхода продуктов окисления метана и изменения температуры катализатора наблюдался примерно через 2 минуты после первого. Далее в течение примерно 20 минут наблюдались нерегулярные осцилляции различной амплитуды, после завершения индукционного периода в системе устанавливались стабильные, периодические осцилляции.

Наблюдаемое изменение масс-спектрометрических сигналов, соответствующих  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , и  $\text{CO}$ , свидетельствует о том, что в состоянии с высокой активностью на поверхности катализатора протекают полное и парциальное окисление метана, в то время как в состоянии с низкой активностью – только полное окисление метана. При этом в состоянии с высокой активностью конверсия кислорода достигает 97%, а в состоянии с низкой активностью –  $\approx 50\%$ . Стоит отметить, что при использовании в дальнейшем «активированной» подобным образом никелевой фольги в качестве катализатора, индукционный период не наблюдался, и регулярные осцилляции возникали сразу после нагрева системы до температуры  $680\text{--}690^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 16.** Процесс перехода системы из стационарного состояния (*полное окисление метана*) в осциллирующий режим

Ранее наличие индукционного периода при окислении метана на никелевом катализаторе отмечалось в работе [17]. Можно предположить, что в течение индукционного периода происходят необратимые изменения поверхностной морфологии или химического и фазового состава катализатора. Методами РФА и РФЭС не были зафиксированы какие-либо изменения состава катализатора в ходе индукционного периода. В тоже время с помощью метода сканирующей электронной микроскопии установлено, что в процессе окисления метана в режиме автоколебаний происходит значительное изменение морфологии приповерхностного слоя катализатора – никелевой фольги. Так, поверхность никелевой фольги до обработки в реакционных условиях является гладкой; на поверхности видны многоатомные ступени, террасы и ряд протяженных дефектов, обусловленных технологией изготовления фольги (рис. 38, приложение I). После обработки фольги в реакционных условиях на ее поверхности формируется пористая структура с развитой поверхностью.



**Рис. 17.** Характерные СЭМ-изображения поверхности (а-в – планарный вид) и вертикального среза (г – образец наклонен на угол  $54^\circ$ ) образца никелевой фольги, демонстрирующие образование пористой структуры под воздействием реакционных условий при окислении метана на никелевом катализаторе

На рисунке 17 приведены СЭМ-изображения никелевой фольги (предварительно фольга была активирована способом, описанным выше), которая была использована в качестве катализатора окисления метана при молярном соотношении реагентов  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:1$  и температуре  $\approx 680^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. На снимках, полученных с малым увеличением (рис. 17а, б) видно, что поверхность катализатора становится шероховатой и пористой, с характерным размером пор порядка 0.3 мкм. На снимке с высоким увеличением (рис. 17в) видно, что пористая структура формируется поликристаллическими волокнами, которые состоят из множества кристаллитов с размером  $\approx 0.1$  мкм. Также хорошо различимы упорядоченные ступени и кубическая структура кристаллитов. Последнее характерно для металлического никеля, имеющего ГЦК решетку.

На рисунке 17г представлено характерное СЭМ-изображение (образец наклонен на угол  $54^\circ$ ) вертикального среза образца никелевой фольги, полученного при вытравливании углубления пучком фокусированных ионов  $\text{Ga}^+$ . Данное изображение

демонстрирует, что изменение морфологии катализатора происходит не только в приповерхностной области, но также затрагивает и объем катализатора. На снимке отчетливо видны каверны и поры на глубине 5–10 мкм, образовавшиеся в ходе функционирования катализатора. Подобный эффект хорошо известен в гетерогенном катализе и, как правило, сопровождается значительным увеличением удельной поверхности катализаторов [118, 119]. Например, значительное изменение морфологии поверхности и образование различных наростов, по форме похожих на «цветную капусту», наблюдалось для Pt-Rh катализаторов в процессе окисления аммиака [118, 120]. В данном случае сформировавшаяся структура на поверхности катализатора по форме похожа на «губку». Вероятной причиной образования пористой структуры является периодическое окисление-восстановление приповерхностной области никелевого катализатора. Как известно, мольные объемы NiO и Ni существенно отличаются (11.2 и 6.6 см<sup>3</sup>/моль, соответственно). Также возможен другой механизм изменения морфологии поверхности катализатора вследствие протекания объемной реакции окисления водорода. Подобный механизм рассматривался в работах Шлегла с соавторами [121, 122], в которых методом СЭМ авторы наблюдали изменение морфологии серебряной фольги, используемой в качестве катализатора при окислении метанола. Авторы предположили, что образующийся в ходе реакции водород проникает в приповерхностный объем катализатора, где окисляется до воды кислородом, диффундировавшим в объем катализатора. Образовавшаяся в ходе подобного процесса вода разрыхляет приповерхностный объем катализатора.

В ходе проведения экспериментов было обнаружено, что формирование пористой, хорошо развитой поверхности катализатора приводит к увеличению периода осцилляций, а также к увеличению времени нахождения катализатора в состоянии с высокой активностью. Так, например, при активации катализатора, которая проводилась при молярном соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 10:1$  период осцилляций составляет  $\approx 150$  секунд, при этом катализатор большую часть времени находится в состоянии с низкой активностью (рис. 16). При повторном проведении экспериментов в тех же условиях на катализаторе, продолжительное время функционировавшем в осциллирующем режиме при различных молярных соотношениях реагентов, наблюдалось увеличение периода осцилляций до  $\approx 500$  секунд, при этом катализатор большую часть времени находился в состоянии с высокой активностью (рис. 18). Более того, при нахождении катализатора в

состоянии с низкой активностью наблюдалось уменьшение конверсии кислорода с 50% до 20%. Таким образом, формирование пористой, развитой поверхности приводит к увеличению активности катализатора. Одновременно с этим, наличие пор, вероятно, способствует быстрому зауглероживанию поверхности при нахождении системы в состоянии с низкой активностью, что приводит к снижению конверсии кислорода.

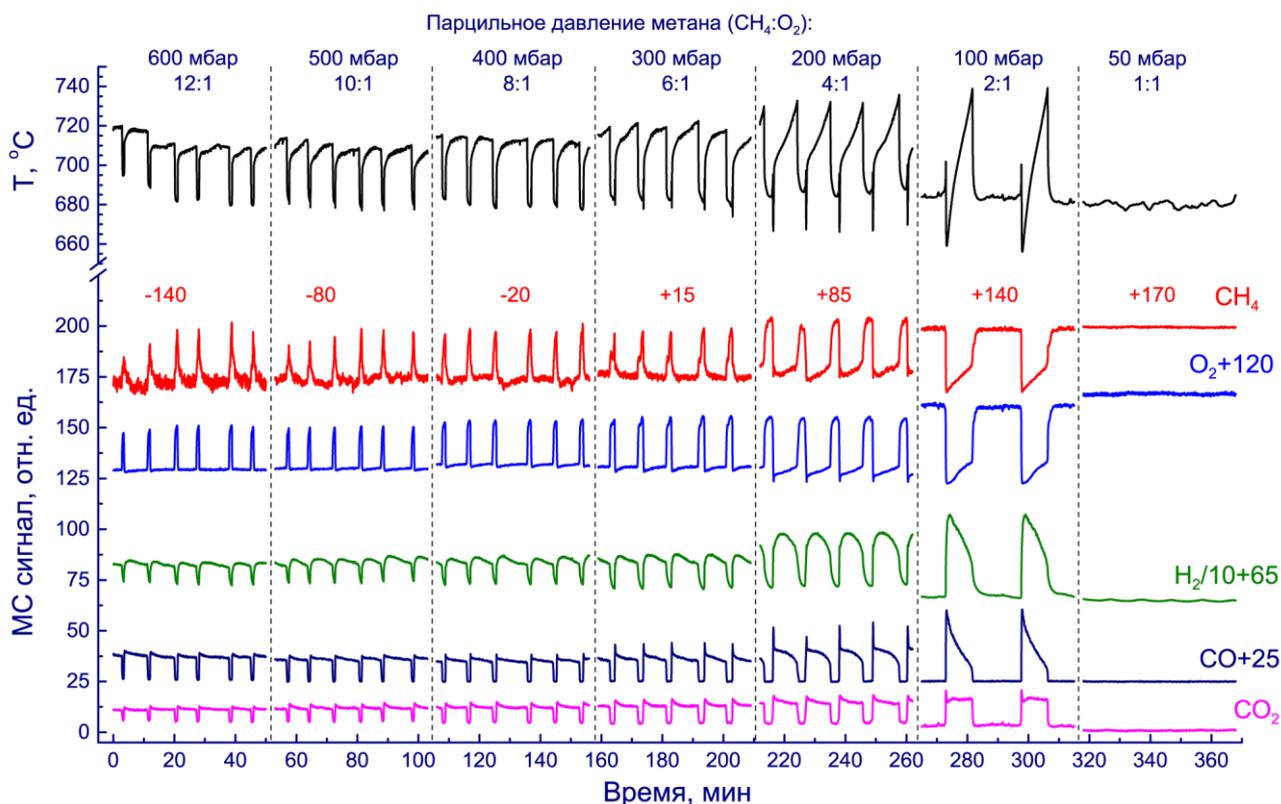
### 3.2 Окисление метана в осциллирующем режиме

Во второй серии экспериментов, были изучены изменения формы, периода и амплитуды осцилляций при окислении метана в зависимости от молярного соотношения  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  в реакционной смеси. Эксперименты были проведены при постоянной температуре реактора ( $720^\circ\text{C}$ ), при этом температура газовой смеси составляла  $\approx 680\text{--}690^\circ\text{C}$ . Все кинетические данные были получены на катализаторе с развитой поверхностной морфологией, когда наблюдались стабильные, периодические автоколебания. Обнаружено, что устойчивые автоколебания наблюдаются в диапазоне молярных соотношений  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  от 1.5:1 до 19:1.

На рисунке 18 представлены типичные осцилляции масс-спектрометрических сигналов, соответствующих реагентам ( $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ ) и продуктам ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ), а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана. Видно, что осцилляции имеют релаксационный вид, часть времени катализатор находится в состоянии с низкой активностью и периодически, самопроизвольно переходит в состояние с высокой активностью. При молярном соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$  конверсия метана, например, осциллирует в диапазоне от 5 до 47%, а конверсия кислорода – в диапазоне от 13 до 95% (табл. 5). При этом в состоянии с высокой активностью конверсия кислорода составляет 70–95% и наблюдается образование продуктов как полного, так и парциального окисления метана (рис. 18).

В таблице 5 представлены значения расхода метана и кислорода в процессе реакции, которые посчитаны исходя из данных о конверсии реагентов и их скорости поступления в реактор. Видно, что в состоянии с высокой активностью метан и кислород расходуются с равной скоростью независимо от их молярного соотношения. Следовательно, можно предположить, что в этом случае селективность по  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  практически не меняется и скорости полного и парциального окисления примерно равны. Увеличение парциального давления метана приводит к уменьшению конверсии

кислорода, что указывает на то, что поверхность катализатора частично блокируется углеродом в условиях дефицита кислорода.



**Рис. 18.** Устойчивые осцилляции масс-спектрометрических сигналов продуктов и реагентов реакции, а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана на никелевом катализаторе при различном парциальном давлении метана (различном молярном соотношении  $CH_4:O_2$ ). Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами

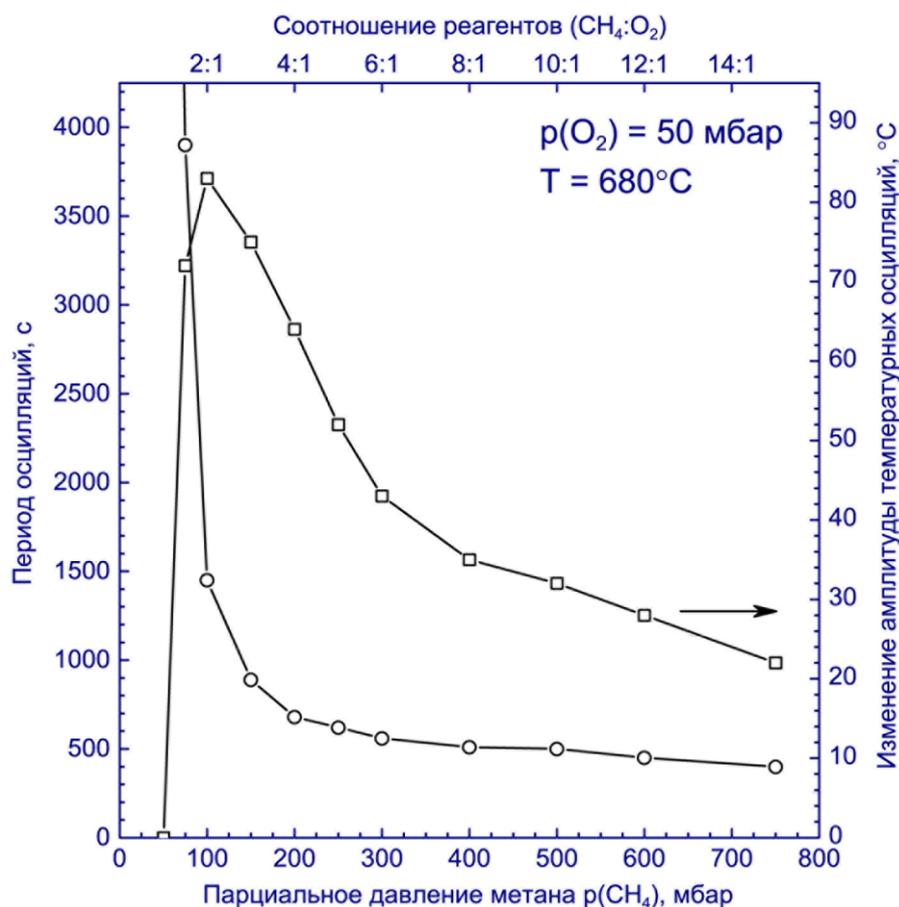
**Таблица 5.** Конверсия реагентов и расход метана и кислорода при различных молярных соотношениях метан-кислород.

Парциальное давление метана, мбар	Конверсия, %				Расход реагентов, см <sup>3</sup> /мин			
	Высокая активность		Низкая активность		Высокая активность		Низкая активность	
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
600 (12:1)*	6	71	3	21	1.72	1.77	0.98	0.52
300 (6:1)*	13	77	4	18	1.95	1.92	0.56	0.44
100 (2:1)*	47	95	5	13	2.36	2.38	0.24	0.33
50 (1:1)*	—	—	6	6	—	—	0.16	0.16

Примечание. \* – в скобках приведены соответствующие молярные соотношения  $CH_4:O_2$

В состоянии с низкой активностью селективность зависит от состава реакционной смеси: увеличение парциального давления метана приводит к сдвигу реакции в сторону образования продуктов парциального окисления (табл. 5). При молярном соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 12:1$  расход метана примерно в два раза больше расхода кислорода, что характерно для парциального окисления метана  $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ . Данный факт согласуется с предыдущими исследованиями, свидетельствующими о том, что увеличение доли кислорода в реакционной смеси при окислении углеводородов приводит к сдвигу реакций в сторону полного окисления [123-125]. Важно отметить, что увеличение парциального давления метана приводит к увеличению конверсии кислорода с 6 до 21%. Одновременно происходит увеличение расходов, как кислорода, так и метана. Полагая, что осцилляции скорости окисления метана определяются периодическим окислением и восстановлением никеля [90], и в состоянии с низкой активностью никель в приповерхностных слоях катализатора находится преимущественно в окисленном состоянии, данный факт можно объяснить частичным восстановлением NiO в ходе реакции. В результате на поверхности катализатора появляются частицы металлического никеля, обладающие существенно большей активностью при окислении метана.

На рисунке 19 представлены графики изменения периода осцилляций и амплитуды температурных осцилляций в зависимости от парциального давления метана. Видно, что при уменьшении парциального давления метана период осцилляций увеличивается экспоненциально. При молярном соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$  происходит вырождение автоколебаний, что соответствует бесконечному периоду осцилляций, и катализатор переходит в состояние с низкой активностью (рис. 18). Амплитуда осцилляций температуры катализатора также увеличивается, достигая максимума при молярном соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ , после чего резко уменьшается до  $0^\circ\text{C}$  при вырождении автоколебаний.



**Рис. 19.** График изменения периода осцилляций и амплитуды осцилляций температуры катализатора в зависимости от парциального давления метана

### 3.3 Исследование реакции окисления метана, протекающей в осциллирующем режиме, с помощью метода рентгеновской дифракции в режиме *in situ*

Исследование окисления метана на никелевом катализаторе с применением метода рентгеновской дифракции в режиме *in situ* было разделено на две части:

- *in situ* РФА исследование фазового состава поверхности катализатора в процессе перехода системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью;
- *in situ* РФА исследование фазового состава поверхности катализатора при окислении метана на никелевой фольге в осциллирующем режиме.

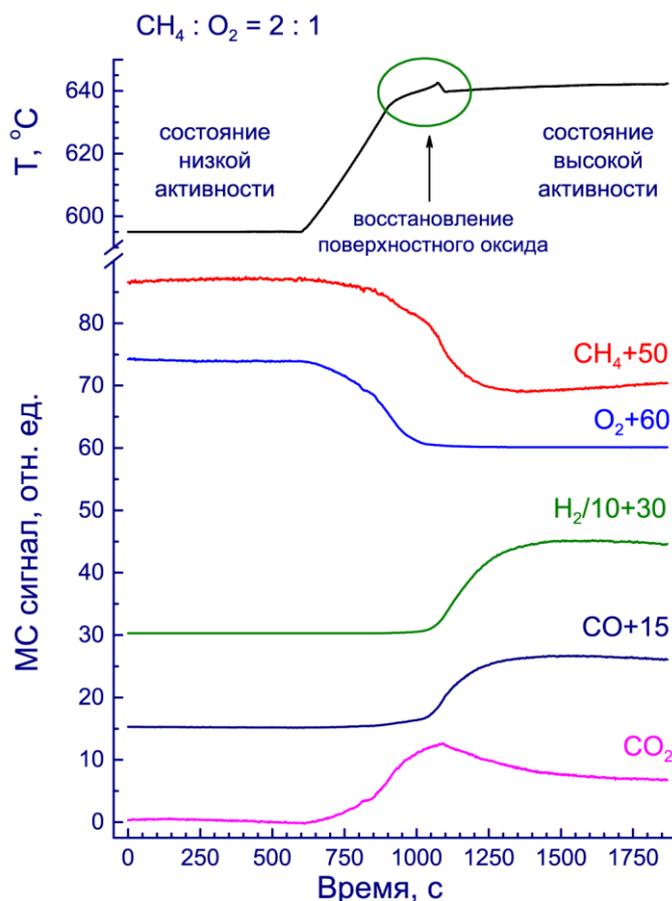
Как упоминалось выше, большинство исследователей сходятся во мнении, что в состоянии с низкой активностью никель находится в окисленном состоянии, а в состоянии с высокой активностью – в металлическом. Для подтверждения данного

предположения были проведены *in situ* РФА исследования процесса перехода системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью.

Для окисления никелевой фольги в рентгеновскую дифракционную камеру подавалась смесь кислорода и аргона, скорость потока которых составляла 20 и 40 см<sup>3</sup>/мин соответственно. В данном эксперименте использовалась свежая никелевая фольга, окисление проводилось при температуре  $\approx 600^\circ\text{C}$ . После того как поверхность фольги была полностью окислена, что подтверждалось дифракционными пиками на дифрактограмме, соответствующими оксиду никеля NiO, поток кислорода перекрывался. Остатки кислорода из объема камеры удалялись потоком аргона, поступающим в реактор со скоростью 100 см<sup>3</sup>/мин. Далее в камеру подавали смесь реагентов с молярным соотношением  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ , при этом скорость потока метана, кислорода и аргона составляла 20, 10 и 40 см<sup>3</sup>/мин соответственно.

На рисунке 20 представлены графики изменения масс-спектрометрических сигналов, соответствующие продуктам полного и парциального окисления метана –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , и  $\text{CO}$ , а также температуры катализатора. Видно, что при температуре катализатора  $595^\circ\text{C}$  система находится в состоянии с низкой активностью, при этом наблюдается незначительное количество продуктов полного и парциального окисления. Затем систему постепенно нагревали до температуры  $\approx 640^\circ\text{C}$ , при этом наблюдалось постепенное увеличение конверсий кислорода и метана, а также увеличение масс-спектрометрического сигнала  $\text{CO}_2$ . Через некоторое время после нагрева системы до  $\approx 640^\circ\text{C}$  наблюдается переход катализатора в состояние с высокой активностью, о чем свидетельствует резкое увеличение конверсий кислорода и метана, а также увеличение масс-спектрометрических сигналов  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . При этом масс-спектрометрический сигнал  $\text{CO}_2$  уменьшается, что свидетельствует о том, что основной реакцией в состоянии с высокой активностью является парциальное окисление метана. Скачкообразное изменение температуры катализатора, предшествующее переходу системы в состояние с высокой активностью, связано с восстановлением оксида никеля NiO. Действительно, дифрактограммы, полученные в состоянии с низкой активностью, а также в процессе нагрева системы до  $640^\circ\text{C}$ , свидетельствуют о том, что поверхность никелевой фольги покрыта оксидом никеля. Однако дифрактограммы, полученные в ходе скачкообразного

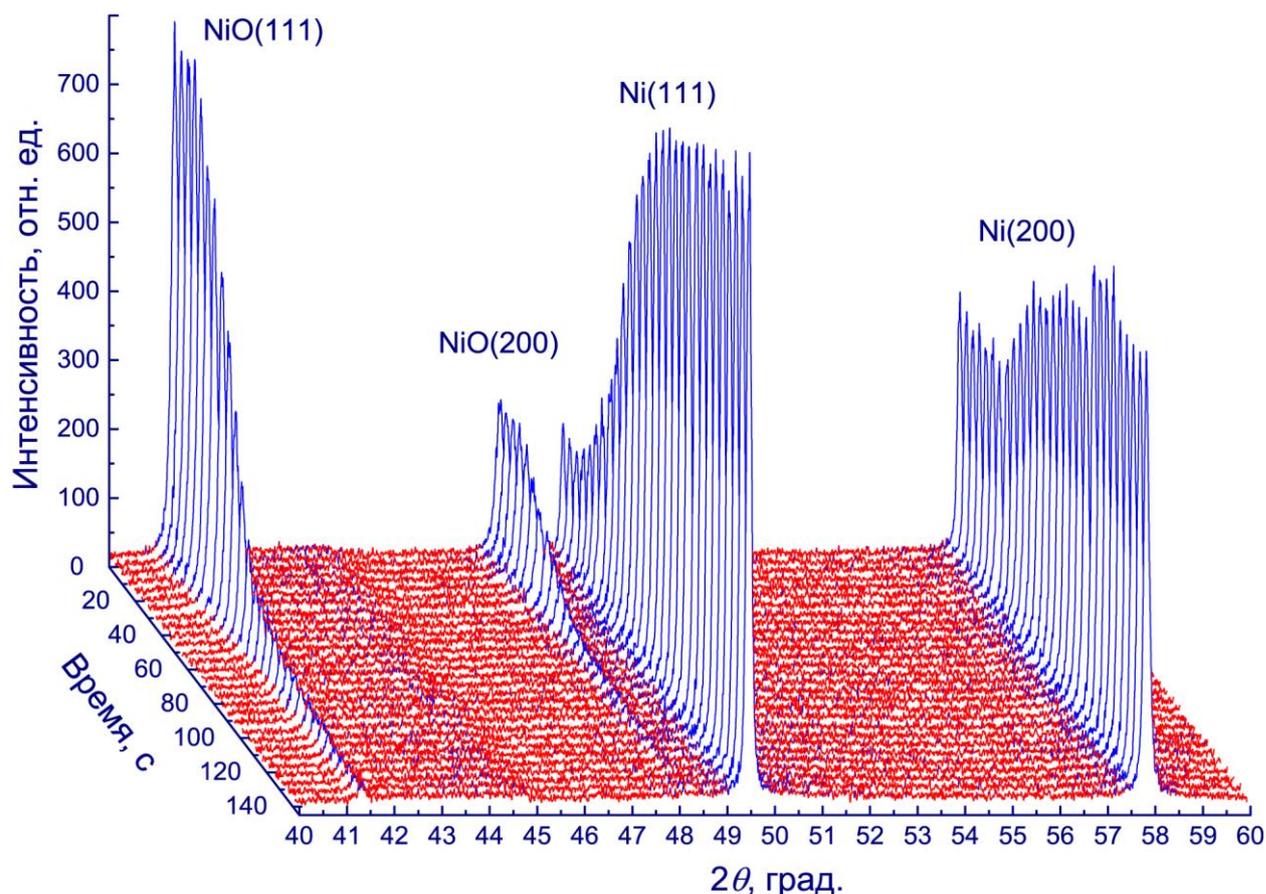
изменения температуры катализатора (область выделенная зеленым овалом на рис. 20), ясно указывают на то, что происходит восстановление оксида никеля.



**Рис. 20.** Изменение масс-спектрометрических сигналов и температуры никелевой фольги, полученные в процессе перехода системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью. Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами

На рисунке 21 представлены дифрактограммы поверхности никелевой фольги, полученные в процессе перехода системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью. До скачкообразного изменения температуры катализатора на дифрактограмме наблюдается четыре дифракционных пика. Пики в районе  $41.4^\circ$  и  $48.2^\circ$  относятся к дифракционной картине оксида никеля NiO с  $(h, k, l) = (1,1,1)$  и  $(2,0,0)$ . Пики в районе  $49.5^\circ$  и  $57.9^\circ$  относятся к дифракционной картине металлического никеля с  $(h, k, l) = (1,1,1)$  и  $(2,0,0)$ . В процессе перехода системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью происходит уменьшение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих оксиду никеля NiO, одновременно с этим происходит увеличение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих металлическому никелю. Следовательно, переход системы в

состояние с высокой активностью связан с восстановлением поверхностного оксида никеля NiO.

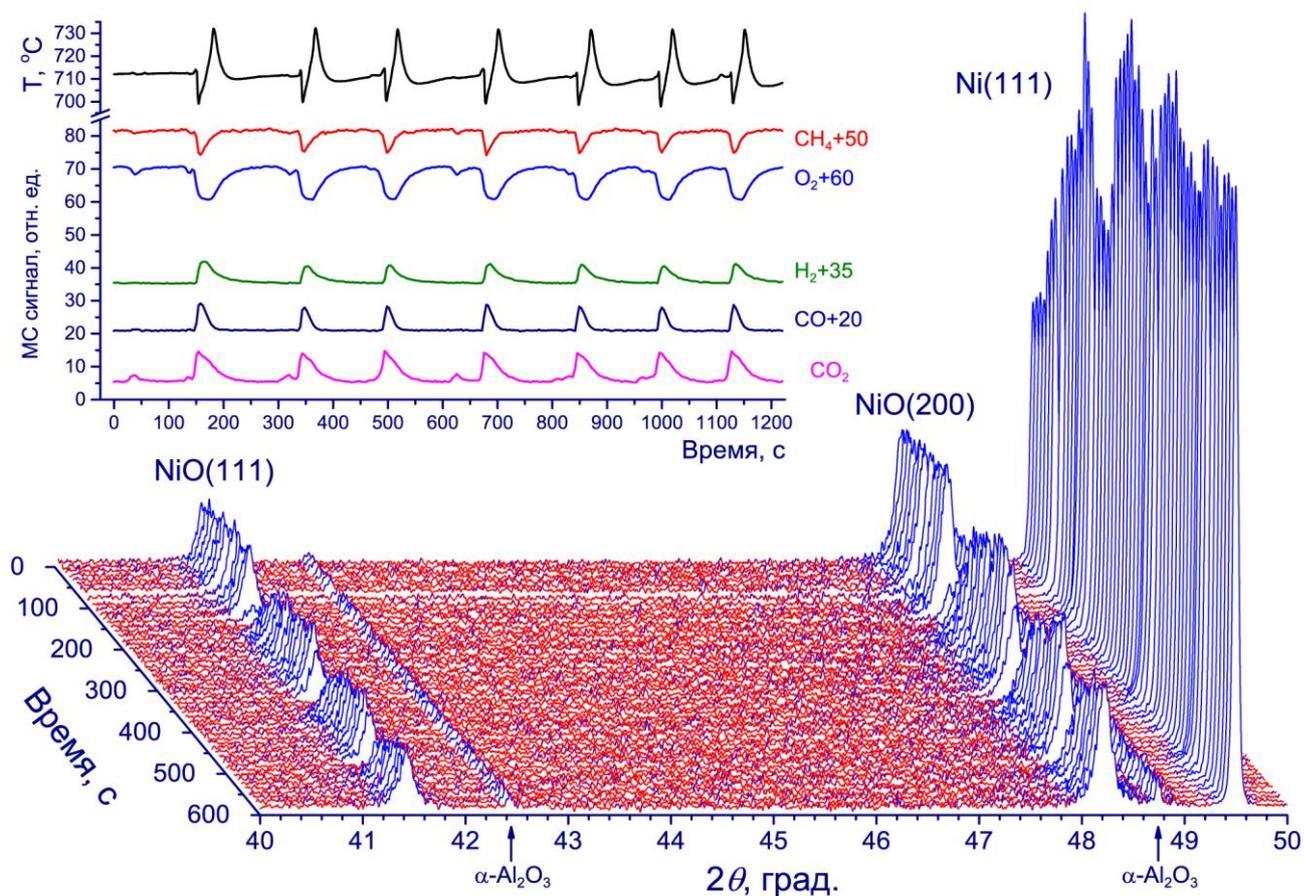


**Рис. 21.** Дифрактограммы поверхности никелевой фольги, полученные в процессе перехода системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью

Вторая часть *in situ* РФА экспериментов была посвящена исследованию изменения фазового состава катализатора непосредственно в ходе протекания осциллирующей реакции окисления метана. Для сокращения длительности экспериментов использовали предварительно активированную никелевую фольгу. При использовании активированного катализатора переход системы в осциллирующий режим происходит сразу же после нагрева до температуры 680–700°C. Реакционная смесь состояла из метана, кислорода и аргона, при этом скорость потока кислорода составляла 5 см<sup>3</sup>/мин, а суммарный поток газов – 100 см<sup>3</sup>/мин.

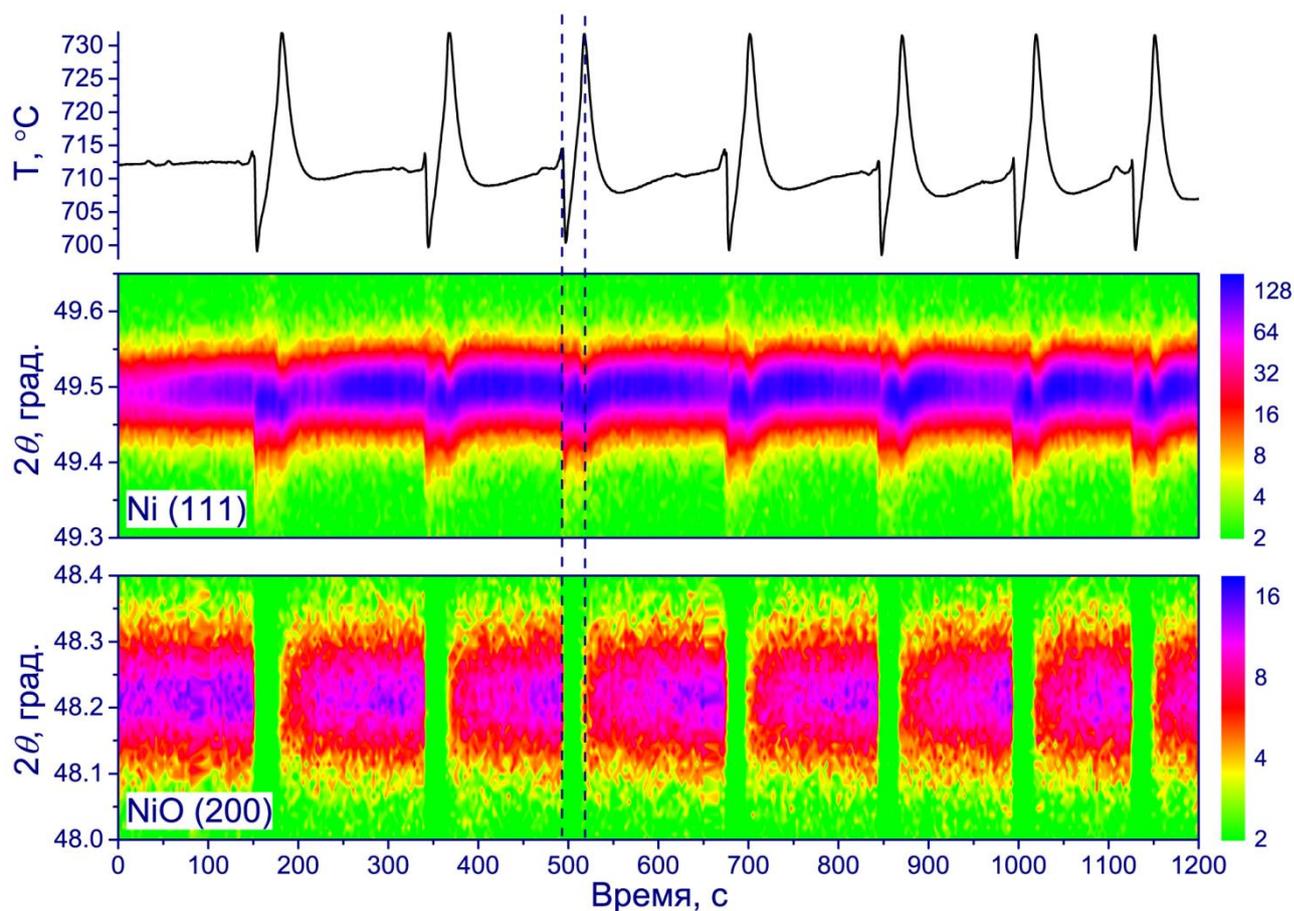
На рисунке 22 представлены дифрактограммы поверхности, полученные в различные моменты времени в ходе автоколебаний. Данные дифрактограммы были получены при молярном соотношении реагентов CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 4:1. На вставке также добавлены графики изменения температуры катализатора и масс-спектрометрических

сигналов реагентов и продуктов реакции, полученные одновременно с записью дифрактограмм.



**Рис. 22.** Дифрактограммы поверхности катализатора в ходе протекания реакции окисления метана, и соответствующие графики изменения температуры катализатора и масс-спектрометрических сигналов реагентов и продуктов реакции. Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами

На рисунке 22 видно, что в ходе автоколебаний происходит периодическое изменение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих металлическому никелю и оксиду никеля NiO. Интенсивность дифракционных пиков, соответствующих оксиду никеля, периодически уменьшается до нуля, т. е. происходит полное восстановление оксида никеля до металлического состояния. Через некоторое время наблюдается увеличение интенсивности дифракционных пиков NiO(111) и NiO(200), что указывает на формирование слоя оксида никеля на поверхности катализатора.



**Рис. 23.** Графики изменения интенсивности дифракционных пиков NiO(200) и Ni(111), и изменения температуры катализатора при окислении метана на никелевой фольге

На рисунке 23 представлены данные об изменении интенсивности дифракционных пиков NiO(200) и Ni(111), а также изменении температуры катализатора (все данные синхронизованы по времени). На графике ясно видно, что в момент перехода системы в состояние с высокой активностью происходит полное восстановление оксида никеля. И, наоборот, при переходе системы в состояние с низкой активностью на поверхности никелевой фольги формируется слой оксида никеля NiO. При этом интенсивность дифракционного пика Ni(111) изменяется в узком диапазоне, что, вероятно, связано с формированием тонкой пленки оксида никеля NiO. Действительно, как отмечалось выше, продолжительное функционирование катализатора в осциллирующем режиме приводит к значительному изменению морфологии приповерхностного объема катализатора, что способствует формированию более толстой пленки оксида никеля. В данном случае дифрактограммы были получены на активированном катализаторе, функционировавшем в осциллирующем режиме несколько часов, при этом длительность низкоактивного периода составила  $\approx 150$

секунд, что, вероятно, также недостаточно для формирования толстой пленки. В свою очередь, для катализатора, функционировавшим продолжительное время в осциллирующем режиме, наблюдается значительное изменение интенсивности дифракционных пиков. Так, например, на рисунке 24 видно, что дифракционные пики Ni(111) и Ni(200) практически полностью исчезают в период низкой активности системы, при этом длительность низкоактивного периода составила  $\approx 600$  секунд.

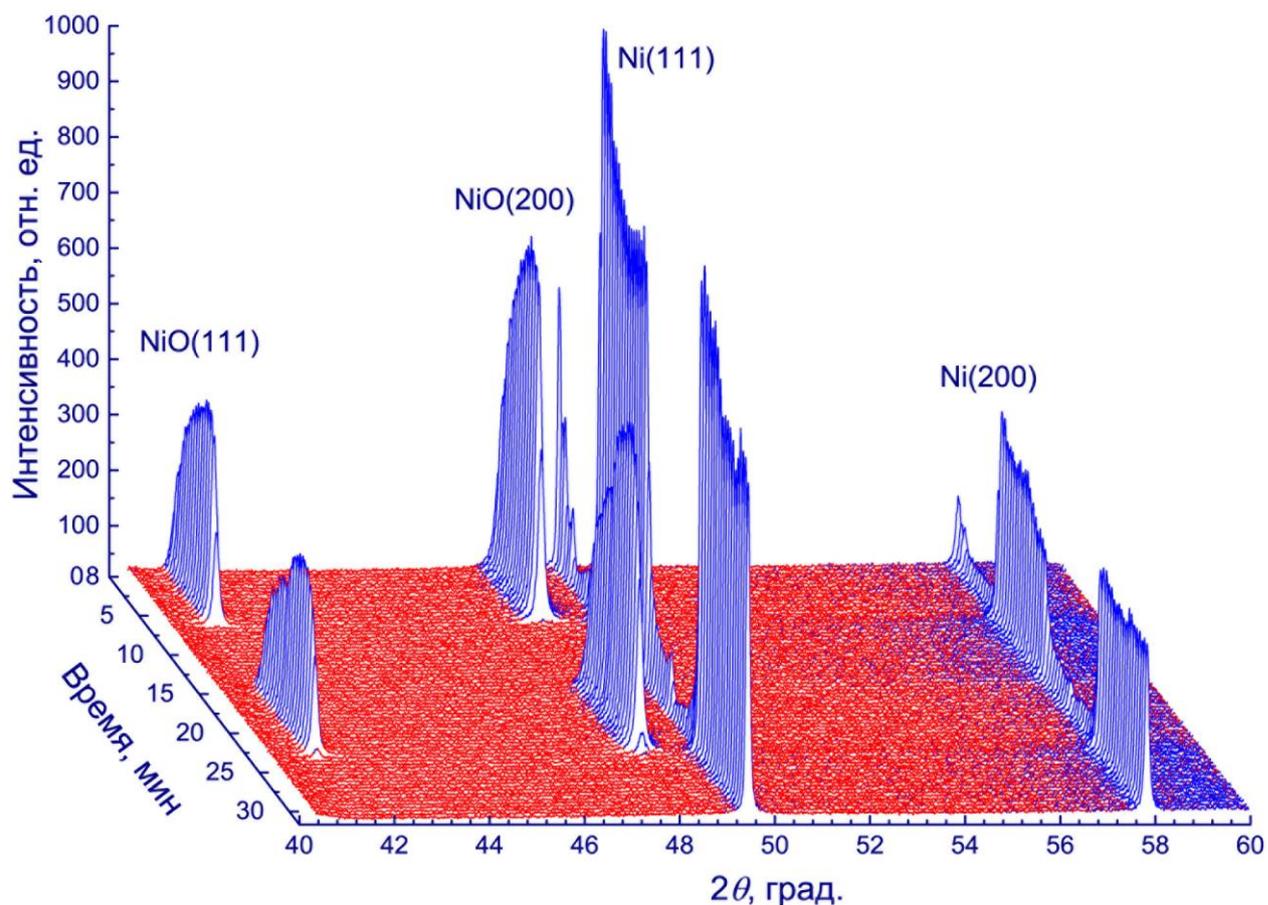


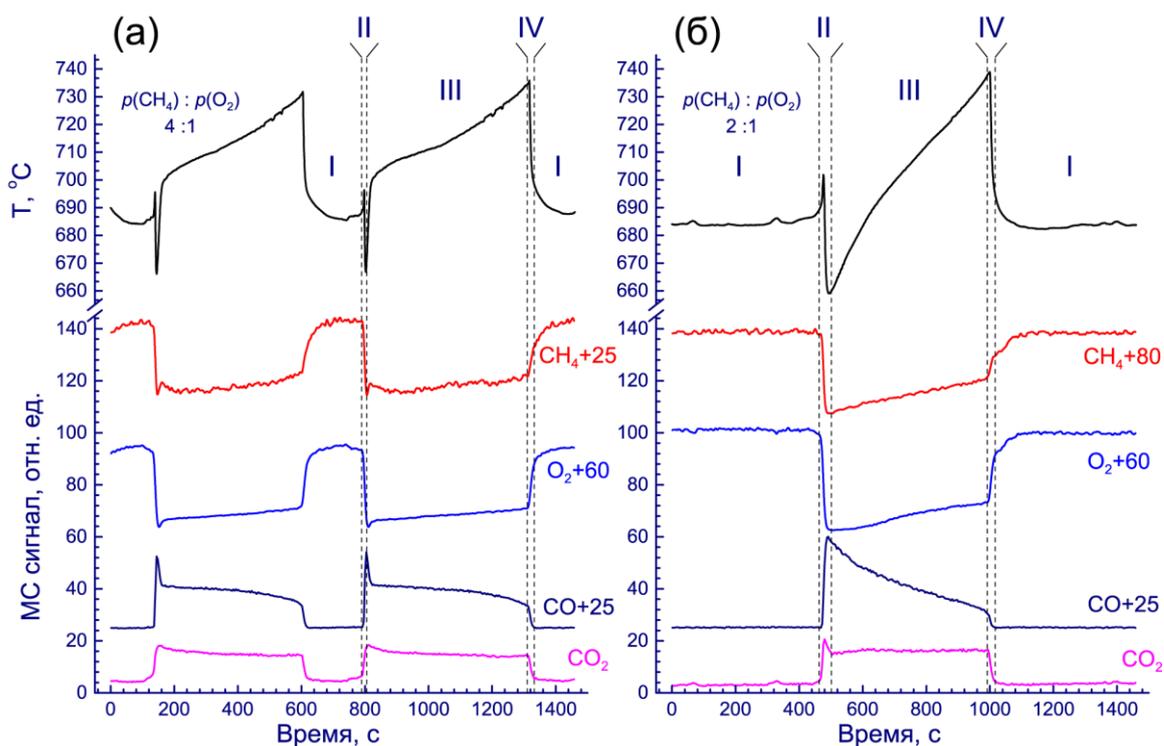
Рис. 24. Дифрактограммы поверхности катализатора в ходе протекания реакции окисления метана

Таким образом, *in situ* РФА данные ясно демонстрируют, что в течение периода низкой активности никелевая фольга покрыта пленкой оксида никеля NiO. Переход в состояние с высокой активностью сопровождается полным восстановлением оксида никеля до металлического состояния. Т. е., в процессе автоколебаниях происходит периодическое окисление-восстановление верхних слоев никелевой фольги. При этом системе в состоянии с высокой активностью соответствует никель в металлическом состоянии, а состояние с низкой активностью характеризуется наличием пленки оксида никеля на поверхности фольги. Также важно отметить, что на дифрактограммах не было обнаружено каких-либо пиков, которые можно было бы отнести к **карбиду никеля**.

Следует отметить, что это важное наблюдение, так как ранее в работе Бычкова с соавторами на основании метода ТГА и масс-спектрометрических данных было предположено образование карбида никеля [81].

### **3.4 Феноменологическая модель механизма возникновения автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе**

Как видно из рис. 18, профиль осцилляций температуры катализатора имеет сложную форму, что указывает на протекание как экзотермических, так и эндотермических процессов. На графике изменения температуры катализатора можно выделить, по меньшей мере, 4 участка, отмеченные как I-IV (рис. 25). Учитывая наблюдаемые продукты окисления метана, а также рассчитав тепловые эффекты реакций, протекание которых возможно в условиях эксперимента, можно определить природу осцилляций температуры катализатора. Так, на участке I система находится в состоянии с низкой активностью, при этом температура катализатора практически не изменяется и составляет  $\approx 680^\circ\text{C}$ . Тем не менее, на данной стадии наблюдаются ненулевые масс-спектрометрические сигналы от  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , что свидетельствует о протекании полного и парциального окисления метана. Однако (т. к. при этом наблюдается низкая конверсия метана) данные реакции протекают с низкой скоростью и не приводят к разогреву катализатора.



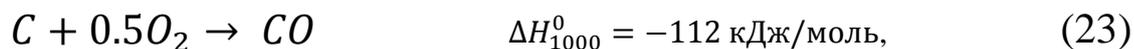
**Рис. 25.** Осцилляции, наблюдаемые в ходе окисления метана на никелевом катализаторе.

I-IV – участки графиков, соответствующие различным фазам осцилляций.

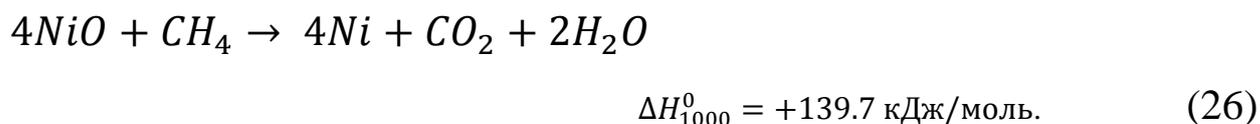
Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами

Участок II характеризуется сначала быстрым увеличением температуры, а затем быстрым ее падением. Вероятно, что на этом участке происходит сгорание углеродных отложений, образование которых в ходе реакции следует из кинетических данных (табл. 5) – расход метана на данной стадии выше, чем требуется для протекания реакции полного окисления, т. е. происходит частичное разложение метана на углерод и водород. Действительно, считается, что окисление метана на поверхности переходных металлов протекает по пиролизному механизму, в соответствии с которым молекула метана диссоциирует с образованием адсорбированных атомов углерода, которые в дальнейшем могут окисляться до CO и CO<sub>2</sub> [126, 127]. Образовавшийся углерод может также накапливаться на поверхности катализатора и приводить к ее блокировке. В частности этому способствует развитая пористая структура верхнего слоя никелевой фольги (рис. 17). Ранее методом термогравиметрического анализа было показано, что на поверхности никелевого катализатора, как в активном, так и в неактивном состоянии в ходе автоколебаний при окислении метана содержится значительное количество углерода [81]. По данным этой работы в состоянии с высокой активностью концентрация углерода составляет 0.30–0.35 мг/г (Ni), в состоянии с низкой

активностью – 0.22 мг/г (Ni). Более того, резкое уменьшение веса катализатора происходит несколько раньше резкого увеличения его активности [81]. Следовательно, острый пик на кривой изменения температуры катализатора, наблюдаемый одновременно с выделением CO и CO<sub>2</sub>, можно отнести к сгоранию углеродных отложений (участок II). Значительный тепловой эффект реакций (23) и (24) сгорания углерода в этом случае может вызывать наблюдаемое увеличение температуры катализатора. При высоком парциальном давлении метана накопившийся углерод сгорает преимущественно до CO – резкий пик на графике изменения масс-спектрометрического сигнала CO на участке II (рис. 25а). При уменьшении парциального давления метана накопившийся углерод преимущественно сгорает с образованием CO<sub>2</sub> – резкий пик на графике изменения масс-спектрометрического сигнала CO<sub>2</sub> на участке II (рис. 25б).

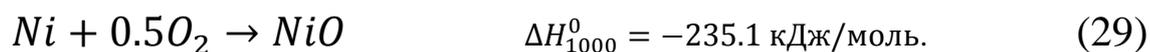


Последующее за этим резкое падение температуры катализатора, совпадающее с началом выделения продуктов окисления метана, указывает на протекание эндотермической реакции. В соответствии с термодинамическими оценками, практически единственными реакциями в данной системе с отрицательным тепловым эффектом являются реакции восстановления NiO:



Восстановление NiO приводит к переходу катализатора в состояние с высокой активностью. Как результат, на поверхности металлического никеля с высокой скоростью протекают экзотермические реакции полного (27) и парциального окисления метана (28), приводя к заметному, монотонному увеличению температуры катализатора (участок III).



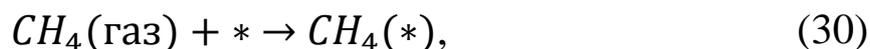


Как можно заметить, на данной стадии наблюдается постепенное уменьшение конверсии метана и кислорода. Данный эффект может быть вызван двумя процессами: блокировкой активных центров углеродными отложениями и постепенным окислением никеля. Следует отметить, что реакция окисления никеля (29) является также экзотермической, что не исключает образование оксида никеля на участке III. При достижении некоторого критического момента вся поверхность никелевой фольги покрывается слоем NiO и катализатор переходит в состояние с низкой активностью [90]. В результате на участке IV наблюдается экспоненциальное падение температуры катализатора, сопровождающееся увеличением парциального давления кислорода.

На участке I происходит накопление углерода, а также полное и парциальное окисление метана на окисленной поверхности катализатора, сопровождающееся частичным восстановлением оксида никеля. Можно предположить, что в результате образуются кислородные вакансии в структуре оксида NiO<sub>1-δ</sub>, который можно описать как твердый раствор Ni-NiO [128]. При достижении некоторого критического значения концентрации дефектов в структуре NiO происходит резкое ускорение реакции окисления углеродных отложений с последующим быстрым восстановлением никеля и переходом катализатора в состояние с высокой активностью (участок II). Не исключено, что, наоборот, на участке I образуется дефектный оксид NiO<sub>1+δ</sub>, содержащий катионные вакансии [129]. В этом случае также происходит инициация реакции окисления углеродных отложений с последующим образованием металлического никеля, что приводит к резкому увеличению скорости окисления метана.

Полученные экспериментальные результаты и предложенная модель протекания автоколебаний в реакции окисления метана согласуются с результатами математического моделирования. Недавно в работе Лашиной с соавторами [90] была предложена 18-стадийная микрокинетическая модель окисления метана и проведено математическое моделирование. Было показано, что данная модель предсказывает автоколебания при окислении метана на никелевом катализаторе в **изотермических** условиях, т. е. в данной работе осцилляции температуры катализатора не рассматривались. Уравнения (30)-(42) описывают адсорбцию метана и

последовательное дегидрирование метана, с образованием адсорбированного углерода и водорода:



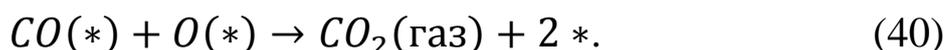
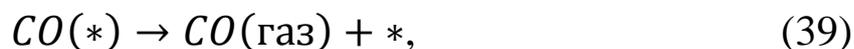
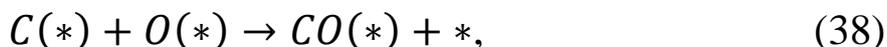
где \* – свободный адсорбционный центр;  $CH_4(*)$ ,  $CH_3(*)$ ,  $CH_2(*)$ ,  $CH(*)$  – неактивные поверхностные интермедиаты, образующиеся в процессе дегидрирования метана;  $C(*)$  и  $H(*)$  – адсорбированные атомы углерода и водорода. Атомы водорода могут рекомбинировать и десорбироваться в газовую фазу в виде молекулы  $H_2$ :



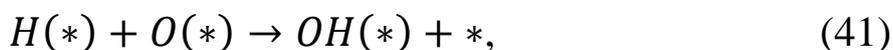
Молекула кислорода диссоциативно адсорбируется, образуя два хемосорбированных атома кислорода:



Адсорбированные кислород и углерод взаимодействуют, образуя адсорбированную молекулу CO (38), которая десорбируется в газовую фазу (39) или взаимодействует с адсорбированным кислородом с образованием молекулы  $CO_2$  (40):

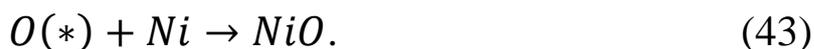


Адсорбированные кислород и водород взаимодействуют, сначала образуя адсорбированную гидроксильную группу (41), которая далее взаимодействует с еще одной адсорбированной молекулой водорода, образуя молекулу воды (42):

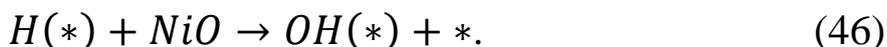
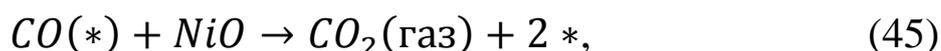
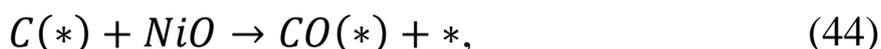




Фактически, стадии (30)-(42) описывают механизм прямого окисления метана на восстановленной металлической поверхности. Как упоминалось выше, данный механизм, называемый в литературе «пиролизным», был предложен Хикманом и Шмидтом [126, 127]. При математическом моделировании обнаруживается два стационарных решения: поверхность катализатора постепенно покрывается углеродом и катализатор дезактивируется, или стационарное окисление метана на металлической поверхности катализатора. Для математического описания процесса возникновения автоколебаний необходима дополнительная стадия, имеющая положительную обратную связь, такой стадией, например, может являться стадия, описывающая влияние реакционной среды на катализатор. В работе [90] в качестве стадии, имеющей положительную обратную связь, рассматривается стадия образования оксида никеля NiO, кислород в составе которого обладает существенно меньшей реакционной способностью по сравнению с хемосорбированным кислородом:



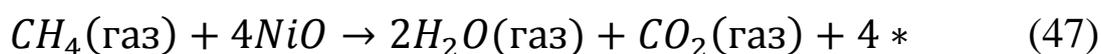
В рамках предложенного механизма авторы не рассматривают стадии адсорбции реагентов на окисленной поверхности. При этом оксид никеля может восстанавливаться при взаимодействии интермедиатов, адсорбированных на металлической поверхности:



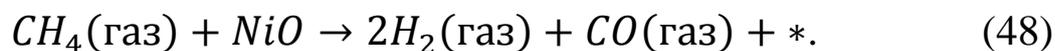
Одним из важных результатов диссертационной работы является прямое доказательство образования оксида никеля в ходе протекания автоколебаний. Как упоминалось выше, наличие данной фазы предполагалось только на основе результатов косвенных наблюдений. Данное наблюдение подтверждает предположение авторов работы [90] о механизме возникновения положительной обратной связи в рассматриваемой системе.

Тем не менее, предположение, что на окисленной поверхности реагенты не адсорбируются, приводит к тому, что постепенно поверхность катализатора полностью окисляется и катализатор дезактивируется. Однако, хорошо известно, что оксидные

катализаторы на основе никеля активны в реакции окисления метана и что никель восстанавливается в реакционных условиях [130]. Данный факт можно объяснить, если предположить, что окисление метана протекает по «ударному» механизму Или-Ридела, согласно которому поверхностный оксидный кислород взаимодействует с метаном газовой фазы. Действительно, при определенных условиях, данный механизм удовлетворительно описывает наблюдаемые экспериментальные результаты [131, 132]. В последующей работе Лашиной с соавторами [133] добавлена «ударная» стадия восстановления оксида никеля метаном газовой фазы (47), в основе данной работы положены экспериментальные данные, представленные в данной диссертации.



Результаты математического моделирования показали, что представленный 18-стадийный механизм достаточно хорошо воспроизводит экспериментально наблюдаемые осцилляции парциальных давлений реагентов и продуктов реакции, а также температуры катализатора. Тем не менее, для полного описания механизма протекания автоколебаний при окислении метана необходимо учитывать стадию восстановления оксида никеля метаном газовой фазы с образованием продуктов парциального окисления:



Действительно, в данной диссертации показано, что в состоянии с низкой активностью среди продуктов реакции наблюдаются продукты парциального окисления метана – CO и H<sub>2</sub>. А также стоит либо добавить стадию диссоциативной адсорбции метана и кислорода на окисленной поверхности, т. е. протекание реакции окисления метана по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда на оксиде никеля. Либо добавить стадии окисления метана на окисленной поверхности по механизму Марс-ван Кревелена.

Таким образом, экспериментальные данные, представленные в данной части диссертации, позволили сформулировать феноменологическую модель возникновения автоколебаний при окислении метана на никелевом катализаторе, а также подтвердить предположения, положенные в основу математической модели, описывающей возникновения автоколебаний при окислении метана.

## Глава 4. Исследование реакции окисления пропана на никелевом катализаторе, протекающей в осциллирующем режиме

Исследование осциллирующей реакции окисления пропана на никелевом катализаторе было разделено на несколько частей:

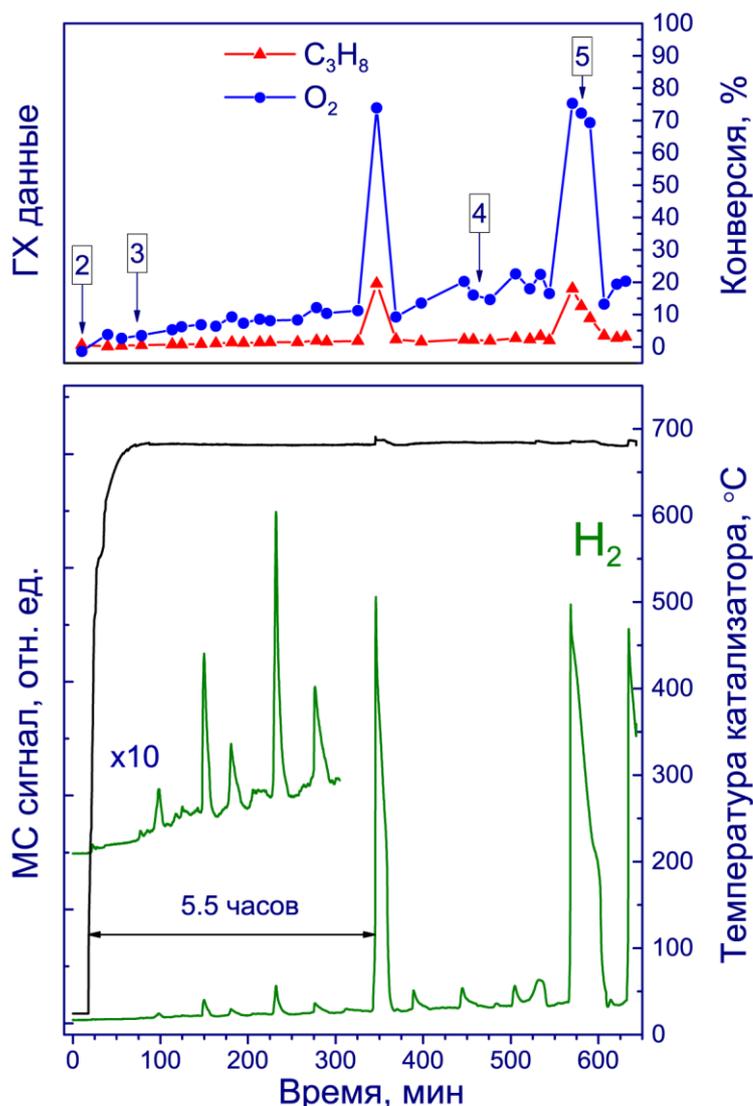
- Выявление причин возникновения индукционного периода, т. е. процесса перехода системы из стационарного режима окисления пропана в осциллирующий.
- Изучение кинетики реакции окисления пропана, протекающей в осциллирующем режиме, при различных молярных соотношениях реагентов.
- *In situ* исследование химического состояния поверхности катализатора непосредственно в процессе автоколебаний с помощью метода РФЭС при одновременном анализе состава газовой фазы методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

### 4.1 Индукционный период при окислении пропана

Окисление пропана на никелевой фольге изучалось в широком диапазоне молярных соотношений пропан/кислород при фиксированной скорости потока кислорода ( $0.65 \text{ см}^3/\text{мин}$ ), скорость потока пропана варьировалась в диапазоне  $0.65\text{--}9.8 \text{ см}^3/\text{мин}$  для обеспечения требуемого соотношения. Эксперименты по изучению кинетики были проведены непосредственно в ячейке высокого давления РФЭС спектрометра в центре BESSY-II при абсолютном давлении  $0.5 \text{ мбар}$ .

Как и в случае исследования окисления метана на никелевом катализаторе в первой серии экспериментов проводилось исследование процесса перехода системы из стационарного режима в осциллирующий, а также исследование изменения морфологии поверхности никелевой фольги вследствие протекания окисления пропана в осциллирующем режиме. Для исследования индукционного периода никелевая фольга, предварительно очищенная пучком ионов Ag, помещалась в ячейку высокого давления РФЭС спектрометра, в которую поступала реакционная смесь с молярным соотношением  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$  ( $P = 0.25 \text{ мбар}$ ), затем катализатор постепенно нагревали до температуры  $\approx 680^\circ\text{C}$ .

На рисунке 26 представлены графики изменения масс-спектрометрического сигнала, соответствующего водороду – продукту парциального окисления пропана, а также температуры катализатора. Дополнительно на верхней части рисунка 26 представлены графики изменения конверсии пропана и кислорода в течение индукционного периода; данные получены с помощью метода газовой хроматографии.



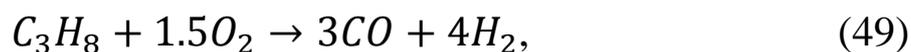
**Рис. 26.** Процесс перехода системы в осциллирующий режим; на верхней части рисунка приведен график изменения конверсии пропана и кислорода

На графике изменения масс-спектрометрического сигнала видно, что нерегулярные малоинтенсивные пики выхода водорода наблюдались спустя  $\approx 1.5$  часа после нагрева катализатора в смеси реагентов, при этом первый интенсивный пик выхода водорода, а также значительное увеличение конверсии пропана и кислорода наблюдались через  $\approx 5.5$  часов после нагрева. Спустя 9 часов наблюдался переход

системы в осциллирующий режим: наблюдались интенсивные пики выхода водорода и соответствующее этим пикам увеличение конверсии пропана и кислорода. Таким образом, длительность индукционного периода, необходимого для перехода системы в осциллирующий режим при данных условиях ( $T = 680^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.25$  мбар,  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$ ), составила  $\approx 9$  часов.

Проведенные исследования, а также литературные данные позволяют утверждать, что длительность индукционного периода, т. е. время, необходимое системе для перехода в осциллирующий режим, зависит от многих факторов: температура, состав и давление реакционной смеси, а также тип углеводорода (однако исследование данных зависимостей выходило за рамки диссертационной работы). Как отмечалось выше, при окислении **метана** длительность индукционного периода составила  $\approx 45$  минут ( $P = 1000$  мбар,  $T = 680^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 9:1$ ), однако при окислении **пропана** длительность индукционного периода значительно увеличивалась и составляла  $\approx 9$  часов ( $P = 0.25$  мбар,  $T = 680^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$ ). Существенная разница в длительности индукционных периодов, вероятно, связана с тем, что при низких давлениях значительно увеличивается время, необходимое на изменение морфологии поверхности никелевой фольги. Так, например, при активации никелевой фольги в реакционной смеси с молярным соотношением  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$  в проточном реакторе при температуре  $750^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 мбар длительность индукционного периода составляет  $\approx 1.5$  часа [24]. При увеличении давления до 5 мбар длительность индукционного периода уменьшается до  $\approx 30$  минут. Таким образом, увеличение давления и температуры приводит к значительному сокращению длительности индукционного периода, что позволяет уменьшить время, необходимое для проведения экспериментов. В дальнейшем при исследовании морфологии поверхности катализатора, кинетики реакции окисления пропана и при проведении *in situ* РФЭС экспериментов использовалась предварительно активированная никелевая фольга ( $P = 5$  мбар,  $T = 710\text{--}740^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$ ).

Согласно данным газовой хроматографии конверсия пропана в течение индукционного периода изменяется в диапазоне 1–23%. Основными продуктами реакции являются пропилен ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ),  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что свидетельствуют о том, что в системе протекает по крайней мере три каталитических реакции: парциальное (49) и полное (50) окисление пропана, а также дегидрирование пропана в пропилен (51):



В таблице 6 представлены значения конверсии пропана и кислорода, а также селективностей по основным продуктам реакции, измеренные в различные моменты времени в течение индукционного периода.

**Таблица 6.** Конверсия кислорода и пропана, а также селективность по углерод- и водородсодержащим продуктам реакции окисления пропана, измеренные в течение индукционного периода

Время*, мин	Конверсия, %		Селективность по углеродсодержащим продуктам, %			Селективность по водородсодержащим продуктам, %	
	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
10.2	0.6	0.6	43.9	40.3	15.8	0.1	99.9
39.8	5.6	0.1	20.6	42.2	37.2	0.1	99.9
113.6	7.1	0.7	34.5	40.9	24.6	5.2	94.8
146.6	8.6	0.9	41.9	38.1	20	5.9	94.1
163.4	8.1	1	38.2	42	19.8	4.8	95.2
256.7	10.1	1.5	45.4	38.7	16	7.1	92.9
325.4	12.9	1.8	53.3	33.1	13.6	10.6	89.4
<b>346.9</b>	<b>74.5</b>	<b>19.6</b>	<b>96.3</b>	<b>1</b>	<b>2.7</b>	<b>81.7</b>	<b>18.3</b>
368.9	11	2.3	59.4	27	13.5	5.9	94.1
476.4	16.3	1.9	58.3	30	11.7	10.1	89.9
<b>570.4</b>	<b>75.8</b>	<b>18.1</b>	<b>97.7</b>	<b>1</b>	<b>1.3</b>	<b>77</b>	<b>23</b>
<b>580.5</b>	<b>72.8</b>	<b>12.6</b>	<b>96.8</b>	<b>1.6</b>	<b>1.6</b>	<b>67.9</b>	<b>32.1</b>
621	20.9	2.8	67.9	21.5	10.6	8.1	91.9
<b>641.9</b>	<b>58.1</b>	<b>22.9</b>	<b>96.8</b>	<b>1.5</b>	<b>1.7</b>	<b>63.3</b>	<b>36.7</b>

*Примечание.* \* – время соответствует времени, отложенному по оси абсцисс на рисунке 26.

В состоянии с высокой активностью конверсия пропана составляет 18–23%, при этом селективность по CO достигает 96–98%, причем селективность по другим

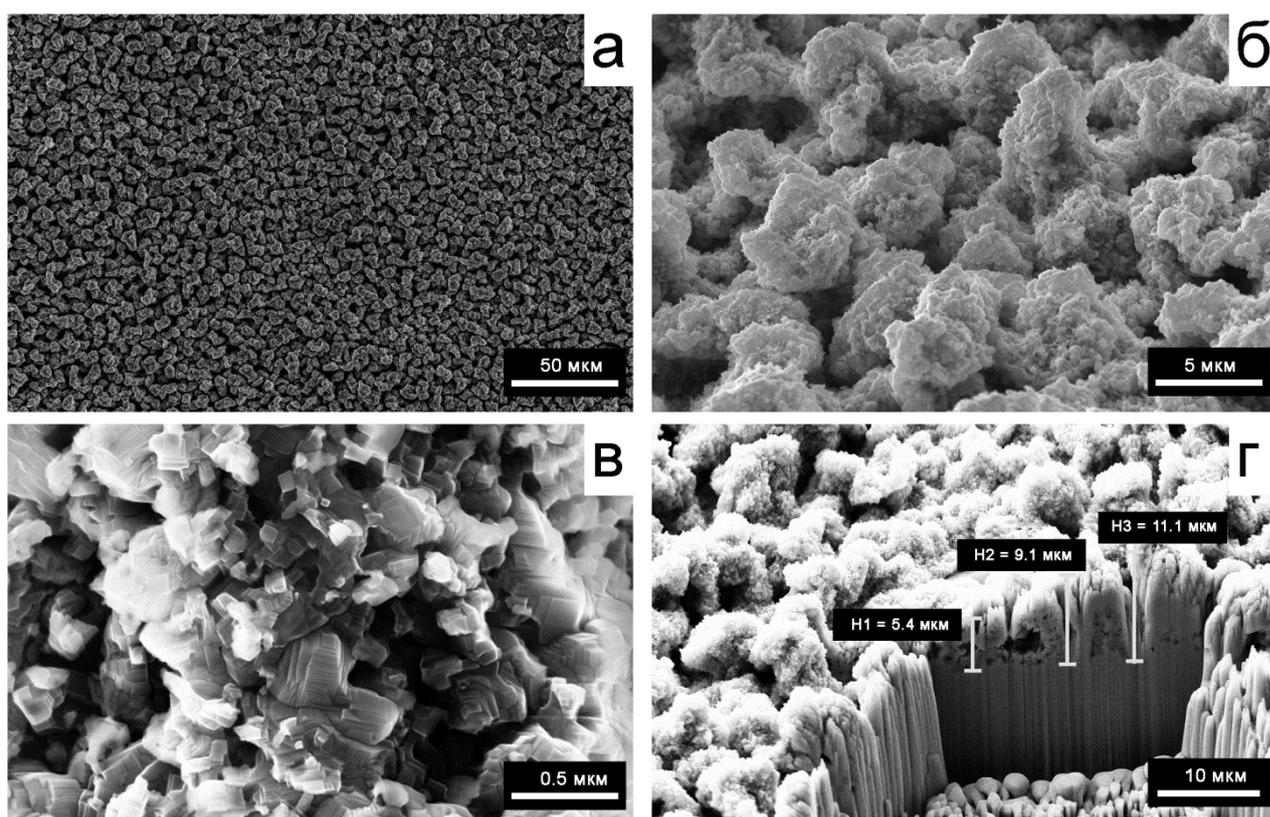
продуктам реакции,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$ , находится на уровне 1–3%. Селективность по  $\text{H}_2$  составляет 63–82%, что позволяет утверждать, что в состоянии с высокой активностью протекает преимущественно парциальное окисление пропана (49), при этом образовавшийся в ходе этой реакции водород частично окисляется до воды. Напротив, когда катализатор находится в состоянии с низкой активностью, конверсия пропана составляет 2–3%, селективность по  $\text{CO}$  снижается до уровня 60–75%, а селективность по  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  находится в диапазоне 8–14 и 16–30%, соответственно (табл. 6). Таким образом, в состоянии с низкой активностью на поверхности катализатора протекают все три реакции (49)–(51).

Стоит отметить, что после нагрева катализатора до температуры  $680^\circ\text{C}$  наблюдается постепенный рост конверсии пропана до  $\approx 3\%$ . Одновременно с этим также наблюдается постепенный рост фонового масс-спектрометрического сигнала от водорода. Логично предположить, что также как и в случае окисления метана на никелевом катализаторе в данном случае в течение индукционного периода происходит необратимая модификация поверхности катализатора. Действительно, проведенный с помощью метода сканирующей электронной микроскопии анализ никелевой фольги показал, что в реакционных условиях на ее поверхности формируется шероховатая структура с развитой поверхностью. Как упоминалось ранее, изначально, т. е. до обработки в реакционных условиях, поверхность никелевой фольги, используемой впоследствии в экспериментах, является гладкой и не содержит каких-либо значительных дефектов (рис. 38, приложение I).

На рисунке 27 приведены СЭМ-изображения поверхности никелевой фольги, которая была использована в качестве катализатора при окислении пропана ( $P = 5$  мбар,  $T = 740^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$ ) в осциллирующем режиме в течение 2 часов. На снимках, полученных с малым увеличением (рис. 27а, б) видно, что поверхность катализатора равномерно покрыта шероховатостями с характерным размером неровностей 5–10 мкм. В данном случае наросты на поверхности катализатора по форме напоминают «каменную насыпь» в отличие от «губкообразной» структуры поверхностного слоя, формирующейся при окислении метана на никелевом катализаторе. На снимке с высоким увеличением (рис. 27в) видно, что неровности имеют поликристаллическую структуру, состоящую из множества кристаллитов размером  $\approx 0.1\text{--}0.3$  мкм. Также

хорошо различимы упорядоченные ступени, террасы и кубическая структура кристаллитов. Последнее характерно для металлического никеля, имеющего ГЦК решетку.

На рисунке 27г представлено характерное СЭМ-изображение (образец наклонен на угол  $54^\circ$ ) вертикального среза образца никелевой фольги, полученного при вытравливании углубления пучком фокусированных ионов  $Ga^+$ . Данное изображение ясно демонстрирует, что изменение морфологии катализатора происходит не только в приповерхностной области, но также затрагивает и объем катализатора. На снимке отчетливо видно, что в ходе функционирования катализатора глубина коррозии составляет 5–10 мкм. Как упоминалось выше, данный эффект – образование шероховатой поверхности, связан с периодическим окислением-восстановлением приповерхностного объема никелевой фольги.



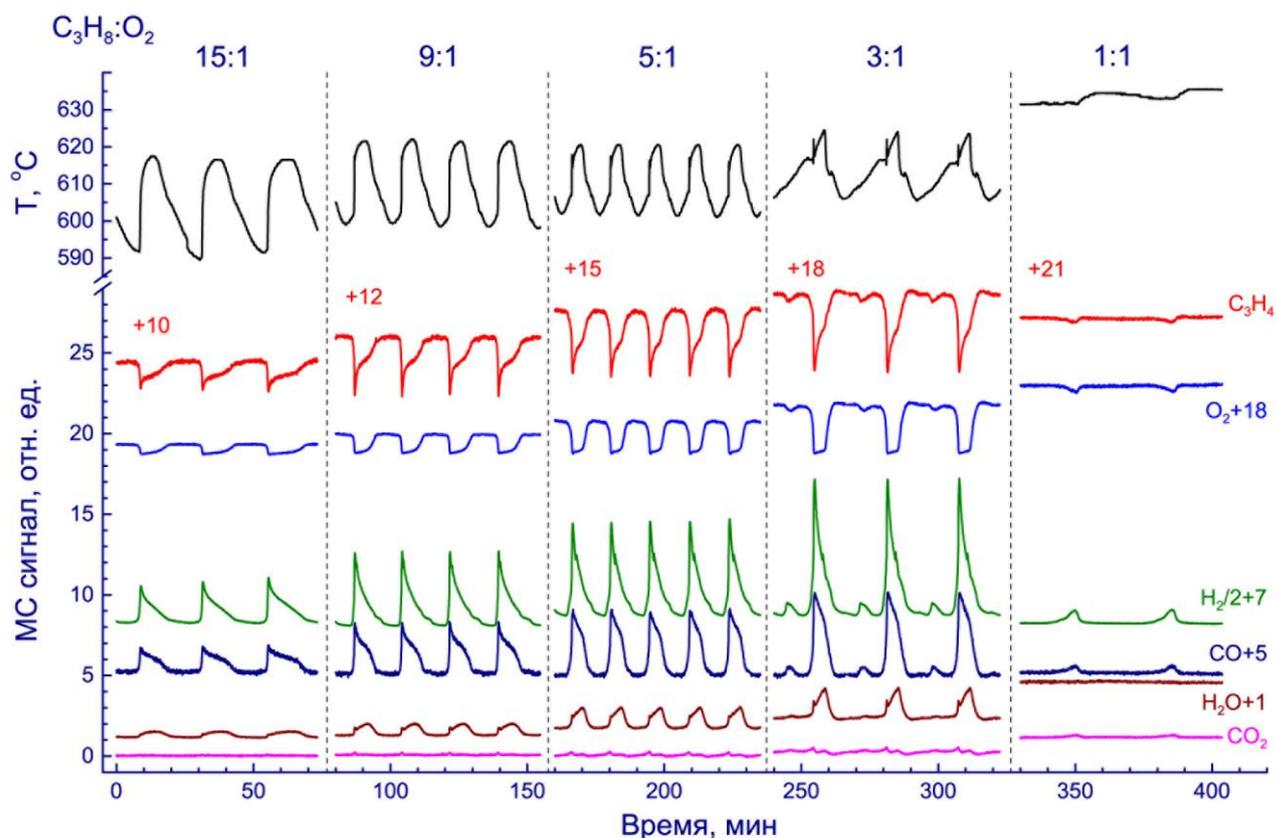
**Рис. 27.** Характерные СЭМ-изображения поверхности (а-в – планарный вид) и вертикального среза (г – образец наклонен на угол  $54^\circ$ ) образца никелевой фольги, демонстрирующие образование шероховатой структуры под воздействием реакционных условий при окислении пропана на никелевом катализаторе

## 4.2 Окисление пропана в осциллирующем режиме

Вторая часть экспериментов была посвящена исследованию кинетики осциллирующей реакции окисления пропана в зависимости от молярного соотношения  $C_3H_8:O_2$  в реакционной смеси. Эксперименты проводились непосредственно в камере РФЭС спектрометра при давлении 0.5 мбар и постоянной мощности лазера, используемого для нагрева никелевой фольги. В ходе экспериментов было установлено, что автоколебания возникают в избытке пропана в диапазоне молярных соотношений  $C_3H_8:O_2$  от 1:1 до 15:1. При этом автоколебания наблюдались не только в парциальном давлении продуктов и реагентов, но и в температуре катализатора. В соответствии с данными масс-спектрометрии основными продуктами являются  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ . Анализ пропилена в данном случае затруднен вследствие перекрывания сигнала от основного иона пропилена ( $C_3H_5^+$ ) ( $m/z = 41$  а.е.м./э.э.з.) и более интенсивного сигнала от осколочного иона пропана ( $C_3H_5^+$ ).

На рисунке 28 представлены типичные осцилляции масс-спектрометрических сигналов, соответствующих реагентам ( $C_3H_8$  и  $O_2$ ) и продуктам ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ ), а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления пропана. Видно, что, как и в случае окисления метана, в рассматриваемой системе осцилляции также имеют релаксационный вид, часть времени катализатор находится в состоянии с низкой активностью и периодически, самопроизвольно переходит в состояние с высокой активностью. При молярном соотношении  $C_3H_8:O_2 = 9:1$  конверсия пропана, например, осциллирует в диапазоне от 5 до 20%, а конверсия кислорода – в диапазоне от 30 до 80% (табл. 7). Температура катализатора осциллирует с той же частотой, что и масс-спектрометрические сигналы от реагентов и продуктов реакции (рис. 28). Важно отметить, что используемый для нагревания катализатора лазер работал в режиме постоянной мощности. Таким образом, температурные осцилляции с амплитудой порядка  $25^\circ C$  не являются результатом изменения подводимой мощности, а действительно вызваны химическими реакциями, протекающими на поверхности катализатора. На графике температурных осцилляций видно, что вслед за плавным ростом температуры, который происходит одновременно с расходом кислорода, наблюдается резкое увеличение температуры в момент начала интенсивного образования всех продуктов реакции. При этом наблюдается максимальная скорость образования  $CO$  и  $H_2$ , далее температура катализатора начинает медленно

увеличиваться, при этом максимальное значение температуры соответствует максимальной скорости образования воды.



**Рис. 28.** Устойчивые осцилляции масс-спектрометрических сигналов продуктов и реагентов реакции, и температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления пропана на никелевом катализаторе при различном молярном соотношении  $C_3H_8:O_2$ . Масс-спектрометрические сигналы реагентов и продуктов реакции вертикально сдвинуты на величины, обозначенные цифрами

В таблице 7 представлены значения расхода пропана и кислорода в процессе реакции, которые посчитаны исходя из данных о конверсии реагентов и скорости их поступления. Видно, что в диапазоне молярных соотношений от 15:1 до 3:1 в состоянии с высокой активностью скорость расходования пропана в два раза выше скорости расходования кислорода. Увеличение давления пропана приводит к уменьшению конверсии кислорода, что указывает на то, что поверхность катализатора частично блокируется углеродом в условиях дефицита кислорода.

При уменьшении молярного соотношения  $C_3H_8:O_2$ , т. е. при увеличении концентрации кислорода в реакционной смеси, наблюдается увеличение амплитуды осцилляций масс-спектрометрических сигналов  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ . На рисунке 28 видно, что при молярных соотношениях = 15:1 и 9:1 (низкая концентрация кислорода в

реакционной смеси) в состоянии с низкой активностью концентрации образующихся  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  ниже предела чувствительности масс-спектрометра. Тем не менее, согласно данным газовой хроматографии, например, при молярном соотношении  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$ , все же протекает окисление и дегидрирование с конверсией пропана 2–3% (табл. 6). При увеличении концентрации кислорода в реакционной смеси наблюдается постепенный рост масс-спектрометрических сигналов от  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , образующихся в состоянии с низкой активностью. Другими словами, увеличение концентрации кислорода в реакционной смеси приводит к тому, что в состоянии с низкой активностью преимущественно протекает полное окисление пропана до  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Действительно, при молярном соотношении  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 1:1$  на графике изменения масс-спектрометрических сигналов видно, что основными продуктами являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , при переходе катализатора в состояние с высокой активностью наблюдается незначительное выделение продуктов парциального окисления пропана –  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ .

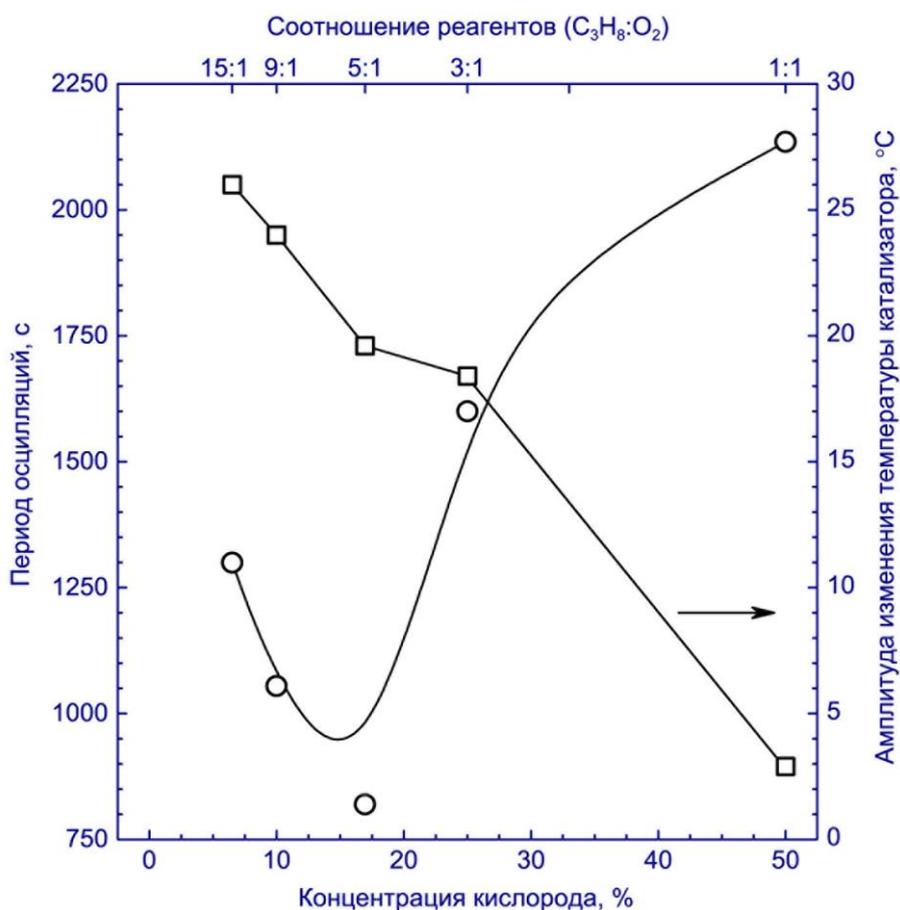
**Таблица 7.** Конверсия реагентов и расходы пропана и кислорода при различных молярных соотношениях пропан-кислород.

Молярное соотношение $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$	Конверсия, %				Расход реагентов, $\text{cm}^3/\text{мин}$			
	Высокая активность		Низкая активность		Высокая активность		Низкая активность	
	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{O}_2$
15:1	11	75	2	33	1.02	0.49	0.15	0.21
9:1	19	81	5	31	1.08	0.53	0.30	0.20
5:1	36	87	12	34	1.16	0.56	0.39	0.22
3:1	55	92	20	35	1.03	0.60	0.38	0.23
1:1	26	56	24	52	0.17	0.37	0.15	0.34

Также можно отметить, что с увеличением концентрации кислорода в реакционной среде увеличивается средняя температура катализатора. Причиной этого, во-первых, является то, что увеличиваются конверсии пропана и кислорода в состоянии с высокой активностью катализатора, что приводит к увеличению количества выделенного тепла и, соответственно, к увеличению максимальной температуры катализатора. Вторая причина – увеличение конверсии пропана и кислорода в состоянии

с низкой активности катализатора за счет протекания полного окисления пропана, что также приводит к увеличению минимальной температуры катализатора. Таким образом, средняя температура катализатора увеличивается на  $\approx 20^\circ\text{C}$ .

На рисунке 29 представлены графики изменения периода осцилляций и амплитуды температурных осцилляций в зависимости от концентрации кислорода в реакционной смеси. Видно, что при увеличении концентрации кислорода период осцилляций сначала уменьшается, достигая минимального значения при концентрации кислорода  $\approx 15\%$ , при дальнейшем увеличении концентрации кислорода период увеличивается. В работе Гладкого с соавторами [25] приводилась похожая зависимость, эксперименты были проведены при давлении 1 мбар и температуре газовой фазы  $700^\circ\text{C}$ . Амплитуда осцилляций температуры катализатора уменьшается с увеличением концентрации кислорода, это связано с тем, что уменьшается разница между расходом пропана в периоды высокой и низкой активности.



**Рис. 29.** График изменения периода осцилляций и амплитуды осцилляций температуры катализатора в зависимости от концентрации кислорода в реакционной смеси

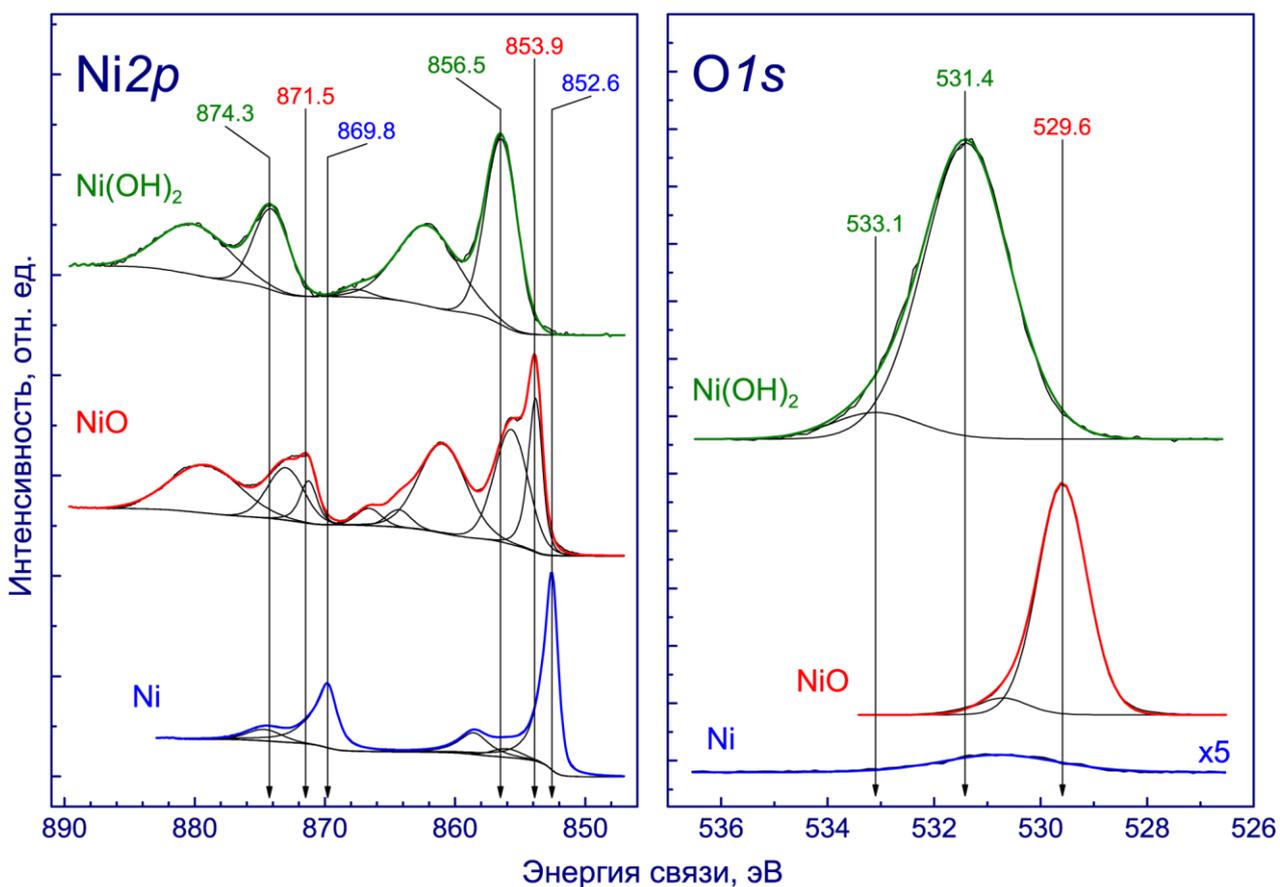
### 4.3 Модельные образцы Ni, NiO и Ni(OH)<sub>2</sub>

Для правильной интерпретации  $O1s$  и  $Ni2p$  спектров катализатора, полученных в ходе проведения *in situ* РФЭС экспериментов, были приготовлены и охарактеризованы с помощью метода РФЭС модельные соединения никеля (металлический никель, оксид никеля NiO и гидроксид никеля Ni(OH)<sub>2</sub>). Как известно, исходная поверхность металлических фольг покрыта слоем естественного окисла, образовавшегося в ходе контакта с атмосферой воздуха, а также углеродсодержащими отложениями. Поэтому важной частью получения спектров металлических поверхностей является очистка от оксидной пленки и других поверхностных примесей. В данной работе для удаления оксида и углеродных примесей с поверхности фольги было использовано ионное травление длительностью 15 минут, проведенное непосредственно в камере спектрометра. Ионное травление производилось пучком ионов  $Ar^+$  с энергией 2.4 кэВ. Плотность тока ионов при этом составляла  $\approx 10$  мкА/см<sup>2</sup>. Данной обработки оказалось достаточно для удаления слоя углеродных примесей и поверхностного оксида никеля. Тем не менее, по данным РФЭС в приповерхностных слоях никеля оставалось заметное количество растворенного кислорода. Для его удаления фольга нагревалась до температуры  $\approx 600^\circ\text{C}$  в вакууме, затем подвергалась повторному ионному травлению в течение 5 минут при комнатной температуре. Данный процесс был повторен несколько раз. В результате концентрация растворенного кислорода соответствовала атомному соотношению  $[O]/[Ni] < 0.02$ .

Для получения пленки стехиометрического NiO образец очищенной никелевой фольги был перемещен в ячейку высокого давления, непосредственно связанную с камерой анализатора спектрометра, и окислен в атмосфере кислорода. Т. к. ячейка и камера анализатора спектрометра соединены, то перемещение образца происходило в отсутствие контакта приготовленного оксида никеля с атмосферой. Это, несомненно, важно, т. к. при попадании паров воды поверхность оксида никеля может легко гидратироваться. Формирование слоя NiO проводилось путем нагрева фольги до  $300^\circ\text{C}$  в кислороде при давлении 1.2 атм. в течение 10 минут. После окисления образец был охлажден до комнатной температуры в атмосфере кислорода. Затем ячейка откачивалась, и окисленная никелевая фольга была перемещена в камеру анализатора спектрометра для записи  $Ni2p$  и  $O1s$  спектров поверхности.

Для синтеза гидроксида никеля использовали хлорид никеля  $\text{NiCl}_2$ , который смешивали с концентрированной щелочью  $\text{Na}(\text{OH})_2$ . Затем выпавший в осадок  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  высушивали на воздухе при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. После синтеза гидроксида никеля также были получены  $\text{Ni}2p$  и  $\text{O}1s$  спектры поверхности. Анализ полученных данных показал, что атомное соотношение  $[\text{O}]/[\text{Ni}]$  для оксида никеля составило 0.92, а для гидроксида никеля – 1.98, данные значения близки к стехиометрическим.

На рисунке 30 представлены  $\text{Ni}2p$  спектры модельных соединений никеля – очищенная никелевая фольга, оксид никеля  $\text{NiO}$  и гидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Как известно, спектр  $\text{Ni}2p$  представляет собой дублет  $\text{Ni}2p_{3/2}$ - $\text{Ni}2p_{1/2}$ , интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 2:1. Величина спин-орбитального расщепления (разница значений энергии связи  $\text{Ni}2p_{1/2}$  и  $\text{Ni}2p_{3/2}$ ) для никеля в металлическом состоянии составляет 17.2 эВ, при этом для никеля в окисленном состоянии  $\text{Ni}^{2+}$  – 17.5 и 17.6 эВ для оксида и гидроксида никеля соответственно, что согласуется с литературными данными [134, 135]. В спектре  $\text{Ni}2p$  металлического никеля наблюдается два острых пика в районе 852.6 и 869.8 эВ, которые соответствуют основным пикам  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и  $\text{Ni}2p_{1/2}$ ; дополнительные пики в районе 856.0, 858.6 и 874.7 эВ соответствуют пикам плазмонных потерь [134]. Спектры  $\text{Ni}2p$  и  $\text{O}1s$  поверхности металлической никелевой фольги были откалиброваны по уровню Ферми ( $E_F = 0.0$  эВ).



**Рис. 30.** Ni<sub>2p</sub> и O<sub>1s</sub> спектры поверхности очищенной никелевой фольги, оксида никеля NiO и гидроксида никеля Ni(OH)<sub>2</sub>. Спектры O<sub>1s</sub> кислорода нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров Ni<sub>2p</sub>

Спектры никеля в окисленном состоянии Ni<sup>2+</sup> имеют более сложную структуру, по сравнению со спектром никеля в металлическом состоянии. Так, спектр Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> представляет собой дублет (853.9 и 855.8 эВ), интенсивный «shake-up» сателлит в районе 861.0 эВ и малоинтенсивные «shake-up» сателлиты в районе 864.3 и 866.6 эВ. Наличие дублета в спектре Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> и интенсивного «shake-up» сателлита, а также величина спин-орбитального расщепления (17.5 эВ) позволяет утверждать, что данный спектр соответствует спектру никеля в составе оксида NiO [107, 134]. В свою очередь в спектре Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> гидроксида никеля дублет не разрешается и описывается одним пиком с энергией связи 856.5 эВ. Также в спектре Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> гидроксида никеля наблюдается интенсивный «shake-up» сателлит в районе 862.1 эВ и малоинтенсивный «shake-up» сателлит в районе 867.6 эВ. Форма спектра Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> и наличие интенсивного «shake-up» сателлита, а также величина спин-орбитального расщепления (17.6 эВ) позволяет утверждать, что данный спектр соответствует спектру никеля в составе гидроксида

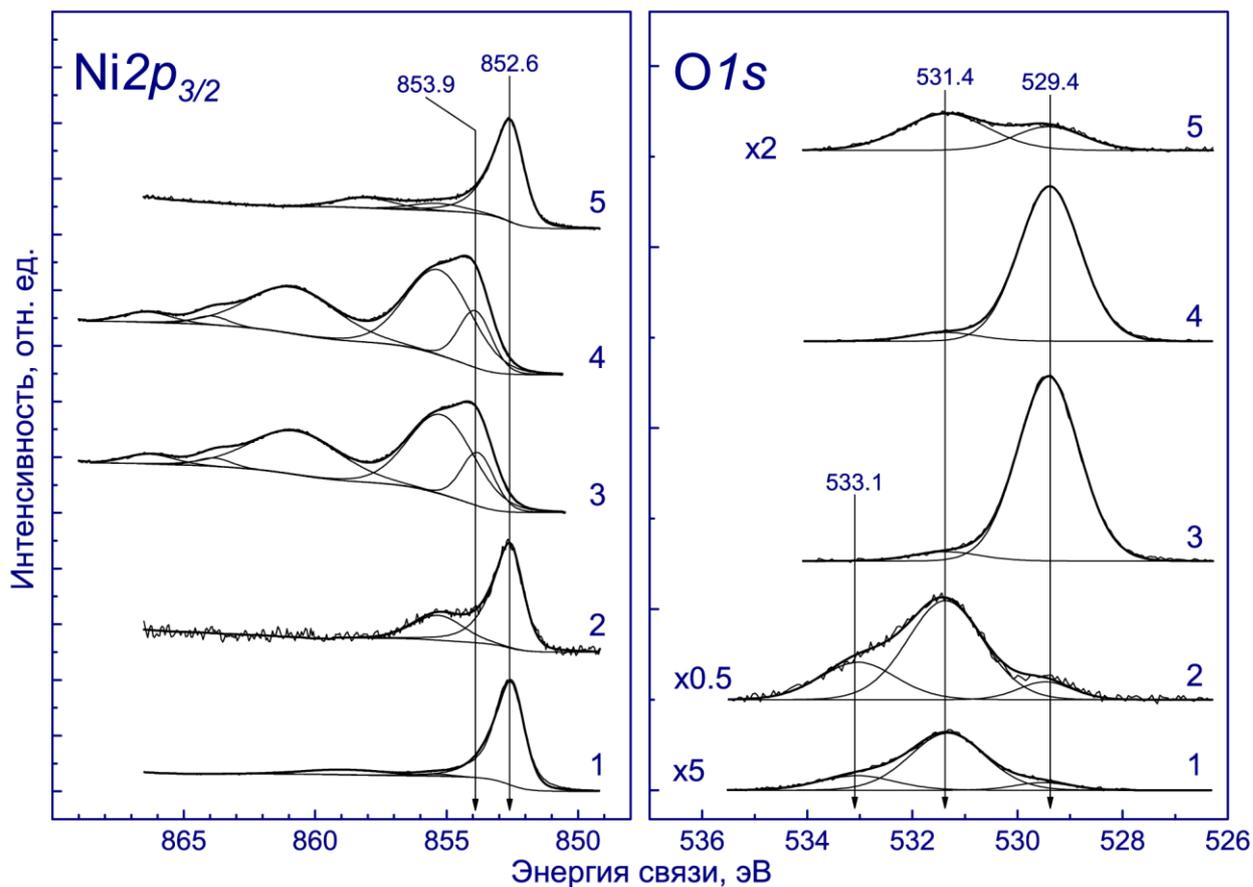
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Спектры  $\text{Ni}2p$  и  $\text{O}1s$  оксида и гидроксида никеля были откалиброваны по пику  $\text{C}1s$  углерода, входящего в состав поверхностных примесей ( $E_{\text{св}} = 284.8$  эВ).

На рисунке 30 также представлены спектры  $\text{O}1s$  исследованных модельных соединений никеля. Спектр  $\text{O}1s$  металлического никеля описывается одним пиком с энергией связи в районе 530.7 эВ, при этом атомное соотношение  $[\text{O}]/[\text{Ni}] < 0.02$ . Вероятно, данный пик относится к адсорбированному на поверхности кислороду или кислороду, растворенному в объеме фольги. В литературе для адсорбированного кислорода на поверхности никеля и  $\text{NiO}$  приводятся значения энергии связи в районе 530.4 эВ [136]. Спектр  $\text{O}1s$  оксида никеля описывается двумя пиками: интенсивный с энергией связи в районе 529.6 эВ и малоинтенсивный пик с энергией связи в районе 530.7 эВ, при этом атомное соотношение  $[\text{O}]/[\text{Ni}]$  близко к стехиометрическому и составляет 0.92. Первый интенсивный пик соответствует кислороду в составе оксида никеля  $\text{NiO}$ , второй малоинтенсивный пик (как и в случае металлического никеля) – кислороду, адсорбированному на поверхности или растворенному в объеме. Спектр  $\text{O}1s$  гидроксида никеля также описывается двумя пиками: интенсивный пик с энергией связи в районе 530.4 эВ и малоинтенсивный пик с энергией связи в районе 533.1 эВ, при этом атомное соотношение  $[\text{O}]/[\text{Ni}]$  близко к стехиометрическому и составляет 1.98. Первый пик, несомненно, соответствует кислороду в составе оксида никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Высокое значение энергии связи второго пика характерно для кислорода, входящего в состав воды, адсорбированной на поверхности. Согласно литературным данным энергии связи основного пика в  $\text{O}1s$  спектре массивного оксида никеля  $\text{NiO}$  и гидроксида никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  находятся в диапазоне 529.5–530.2 и 531.2–531.6 эВ соответственно [137, 138, 136].

#### **4.4 Исследование реакции окисления пропана, протекающей в осциллирующем режиме, с помощью метода РФЭС в режиме *in situ***

Как отмечено выше, эксперименты по исследованию окисления пропана на никелевом катализаторе проводились непосредственно в ячейке РФЭС спектрометра, что позволило получить и проанализировать спектры  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и  $\text{O}1s$  поверхности никелевой фольги, как в течение индукционного периода, так и во время протекания реакции в осциллирующем режиме. На рисунке 31 представлены  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и  $\text{O}1s$  спектры поверхности никелевой фольги, записанные в различных условиях. Так спектры 1

получены в условиях СВВ при комнатной температуре после очистки поверхности пучком ионов  $Ar^+$ , спектры 2-5 получены в различные моменты индукционного периода, отмеченные на рисунке 26 соответствующими цифрами.



**Рис. 31.**  $Ni2p_{3/2}$  и  $O1s$  спектры, полученные в условиях СВВ после очистки никелевой фольги ионами  $Ar^+$  (1), в реакционной смеси при комнатной температуре (2), после нагрева катализатора до  $680^{\circ}C$  в реакционной среде (3), в моменты низкой (4) и высокой (5) конверсии пропана после перехода катализатора в осциллирующий режим

На  $Ni2p_{3/2}$  спектре поверхности, записанном в условиях СВВ, наблюдается узкий интенсивный пик с энергией связи в районе 852.6 эВ, а также два сателлитных пика в области больших энергий связи. Значение энергии связи, а также форма спектров (наличие пиков плазмонных потерь в области больших энергий связи), вне всяких сомнений указывают на то, что данный спектр соответствует никелю в металлическом состоянии. В  $O1s$  спектре поверхности, полученном при тех же условиях, наблюдается три малоинтенсивных пика в районе 529.5, 531.3 и 533.1 эВ. Первый пик может быть отнесен к кислороду, связанному с атомами никеля (незначительное количество поверхностного оксида), второй – к кислороду в составе углеродных примесей или

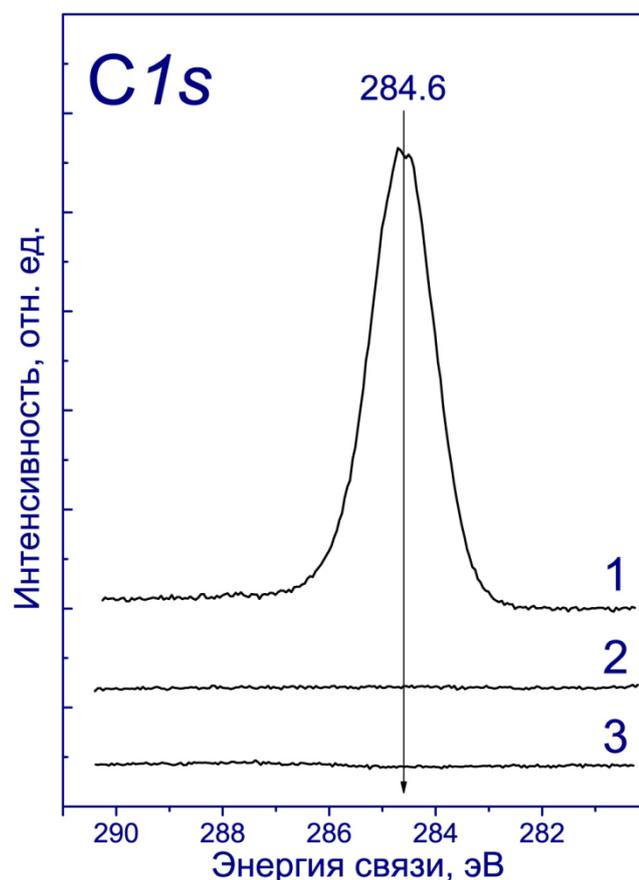
гидроксильных групп. Действительно, в  $O1s$  спектре гидроксида никеля наблюдается интенсивный пик в области 531.4 эВ (рис. 30). Третий пик, вероятно, относится к молекулам воды, адсорбированным на поверхности. После подачи в ячейку реакционной смеси с молярным соотношением  $C_3H_8:O_2 = 9:1$  ( $P = 0.25$  мбар) интенсивность  $O1s$  спектра значительно увеличивается, тем не менее, спектр описывается теми же пиками с той же относительной интенсивностью. В то же время форма  $Ni2p_{3/2}$  спектра значительно изменяется: в нем появляется дополнительный пик в районе 855.3 эВ, который может быть отнесен к атомам никеля, взаимодействующим с поверхностными адсорбатами. В  $C1s$  спектре поверхности, полученном в условиях СВВ при комнатной температуре после очистки поверхности пучком ионов  $Ag^+$ , наблюдается узкий пик в области 284.6 эВ (рис. 32). Данное значение энергии связи характерно для атомов углерода, образующих связь C-C, входящих в состав поверхностных углеродных примесей.

После нагрева фольги в реакционной смеси наблюдается значительное изменение спектров. Так  $Ni2p_{3/2}$  спектр сдвигается в область больших энергий связи (853.9 эВ), при этом в структуре спектра появляются дополнительные пики (рис. 31). Высокое значение энергии связи, а также форма спектра указывают на то, что в данном случае никель находится в окисленном состоянии  $Ni^{2+}$ . Более того, сравнение данного спектра с  $Ni2p$  спектрами модельных соединений никеля (рис. 30) указывает на то, что в данном случае поверхность катализатора покрыта слоем оксида никеля. Действительно, в  $O1s$  спектре также наблюдается интенсивный пик с энергией связи в районе 529.4 эВ, который относится к кислороду в структуре  $NiO$ . Второй малоинтенсивный пик в области больших энергий связи (531.4 эВ) может быть отнесен к кислороду в составе гидроксильных групп.

$Ni2p_{3/2}$  и  $O1s$  спектры поверхности – спектры 4 и 5 – были получены после того, как в системе почти завершился индукционный период и наблюдался первый интенсивный пик выхода водорода (рис. 26), при этом спектры 4 были получены в состоянии с низкой активностью, а спектры 5 – в состоянии с высокой активностью. Анализ данных спектров позволяет утверждать, что в период низкой конверсии пропана никель находится в окисленном состоянии  $Ni^{2+}$ , а в период высокой конверсии пропана – в металлическом состоянии. Действительно,  $Ni2p_{3/2}$  и  $O1s$  спектры, полученные в

состоянии с низкой активностью, имеют такую же структуру, форму и значение энергий связи, что и спектры, записанные после нагрева никелевой фольги в реакционной смеси. В свою очередь,  $Ni2p_{3/2}$  спектр поверхности, полученный в состоянии с высокой активностью, описывается интенсивным пиком в районе 852.6 эВ и дополнительными малоинтенсивными пиками в районе 855.5 и 858.2 эВ. Узкий интенсивный пик в районе 852.6 эВ соответствует никелю в металлическом состоянии, сателлитные пики – пикам плазмонных потерь (поверхностный и объемный плазмон). Стоит отметить, что в данном случае интенсивность сателлитных пиков меньше, чем в спектре чистой никелевой фольги (рис. 30). Это связано с тем, что пики плазмонных потерь чувствительны к состоянию поверхности, в данном случае наличие поверхностных адсорбатов, а также развитая морфология приповерхностного слоя катализатора приводят к уменьшению интенсивности пиков плазмонных потерь.

Следует отметить, что количество карбида никеля, который характеризуется близкой энергией  $Ni2p_{3/2}$ , пренебрежимо мало. Действительно в  $CI_s$  спектрах, полученных одновременно с  $Ni2p_{3/2}$  и  $O1s$  спектрами, не наблюдается пиков в районе 282–283 эВ, относящихся к углероду в составе карбидов металлов. Более того, в  $CI_s$  спектрах, полученных в состоянии с низкой и высокой активностью катализатора, не наблюдается никаких пиков в диапазоне 281–290 эВ (рис. 32).

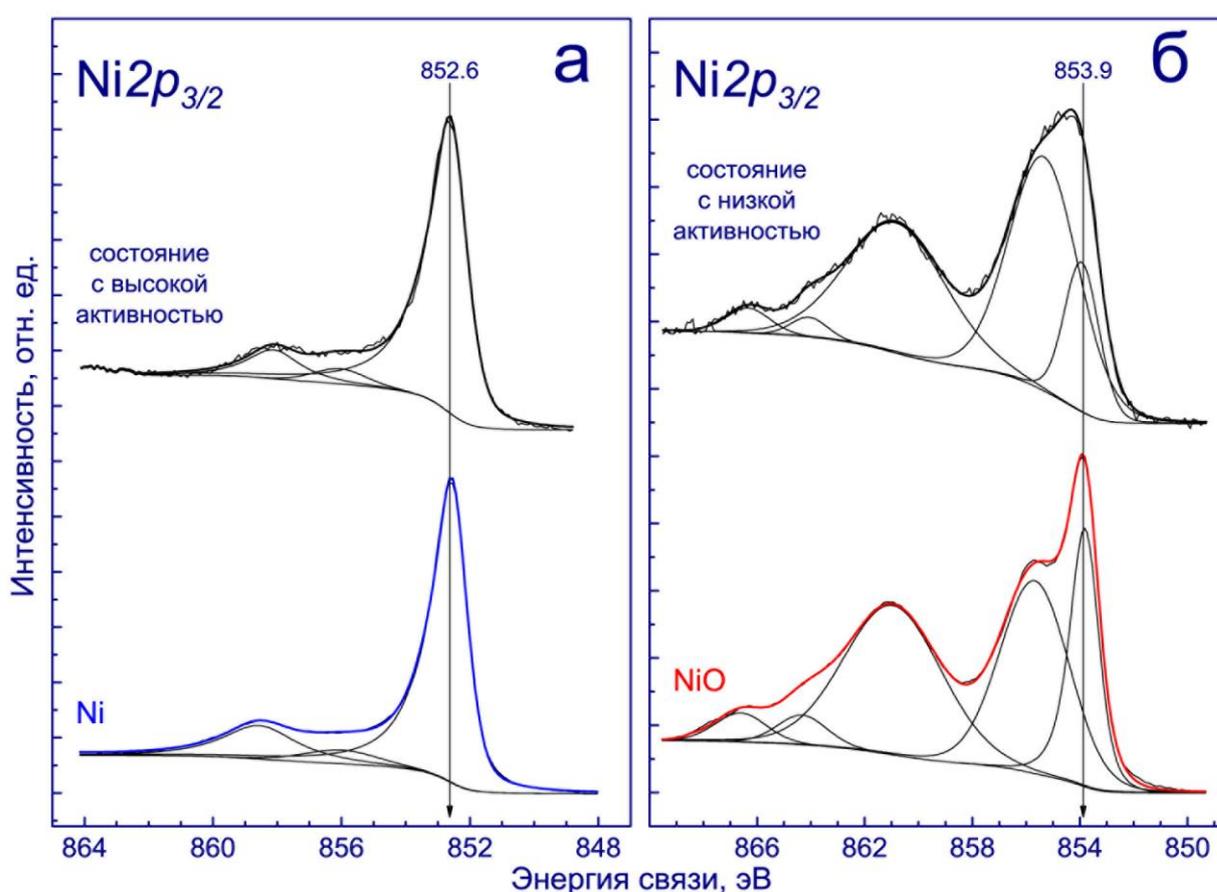


**Рис. 32.** *C1s* спектры никелевой фольги, полученные в СВВ условиях после очистки никелевой фольги ионами  $\text{Ag}^+$  (1), а также в состоянии с низкой (2) и высокой (3) активностью катализатора

Спектр *O1s*, полученный в состоянии с высокой активностью, состоит из двух малоинтенсивных пиков в районе 529.4 и 531.4 эВ. Наличие пика в районе 529.4 эВ, вероятно, связано с наличием незначительного количества оксида никеля, однако, принимая во внимание, что в  $\text{Ni}2p_{3/2}$  спектре не наблюдается пиков, относящихся к никелю в окисленном состоянии, можно сделать вывод, что концентрация  $\text{NiO}$  не превышает 10%. Пик в районе 531.4 эВ, вероятно, относится к кислороду в составе гидроксильных групп.

Как упоминалось выше, после завершения индукционного периода в системе наблюдаются стабильные периодические осцилляции, длительность периода которых составляет  $\approx 1000\text{--}2000$  секунд. Благодаря большому периоду и регулярному характеру автоколебаний было возможно записывать несколько  $\text{Ni}2p_{3/2}$  или *O1s* спектров подряд, усреднение которых, в свою очередь, позволило улучшить соотношение сигнал-шум. На рисунке 33 представлены  $\text{Ni}2p_{3/2}$  спектры, записанные в состояниях с высокой (а) и низкой (б) активностью. Данные спектры были получены при протекании реакции в

осциллирующем режиме при следующих условиях:  $T = 680^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.5$  мбар,  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 9:1$ . Также для сравнения приведены  $\text{Ni}2p_{3/2}$  спектры поверхности очищенной никелевой фольги (а) и массивного оксида никеля (б). Как видно из рисунка 33а  $\text{Ni}2p_{3/2}$  спектры поверхности очищенной никелевой фольги и поверхности катализатора в состоянии с высокой активностью совпадают с хорошей точностью: на обоих спектрах присутствует острый пик с энергией связи в районе 852.6 эВ, соответствующий никелю в металлическом состоянии, и два пика плазмонных потерь. Следовательно, как и в случае индукционного периода, так и после его завершения в период высокой активности на поверхности никелевой фольги никель находится в металлическом состоянии.



**Рис. 33.**  $\text{Ni}2p_{3/2}$  спектры поверхности никелевой фольги, записанные в состоянии с высокой (а) и низкой (б) активностью. Также представлены  $\text{Ni}2p_{3/2}$  спектры модельных соединений никеля: никель в металлическом состоянии (а) и  $\text{NiO}$  (б)

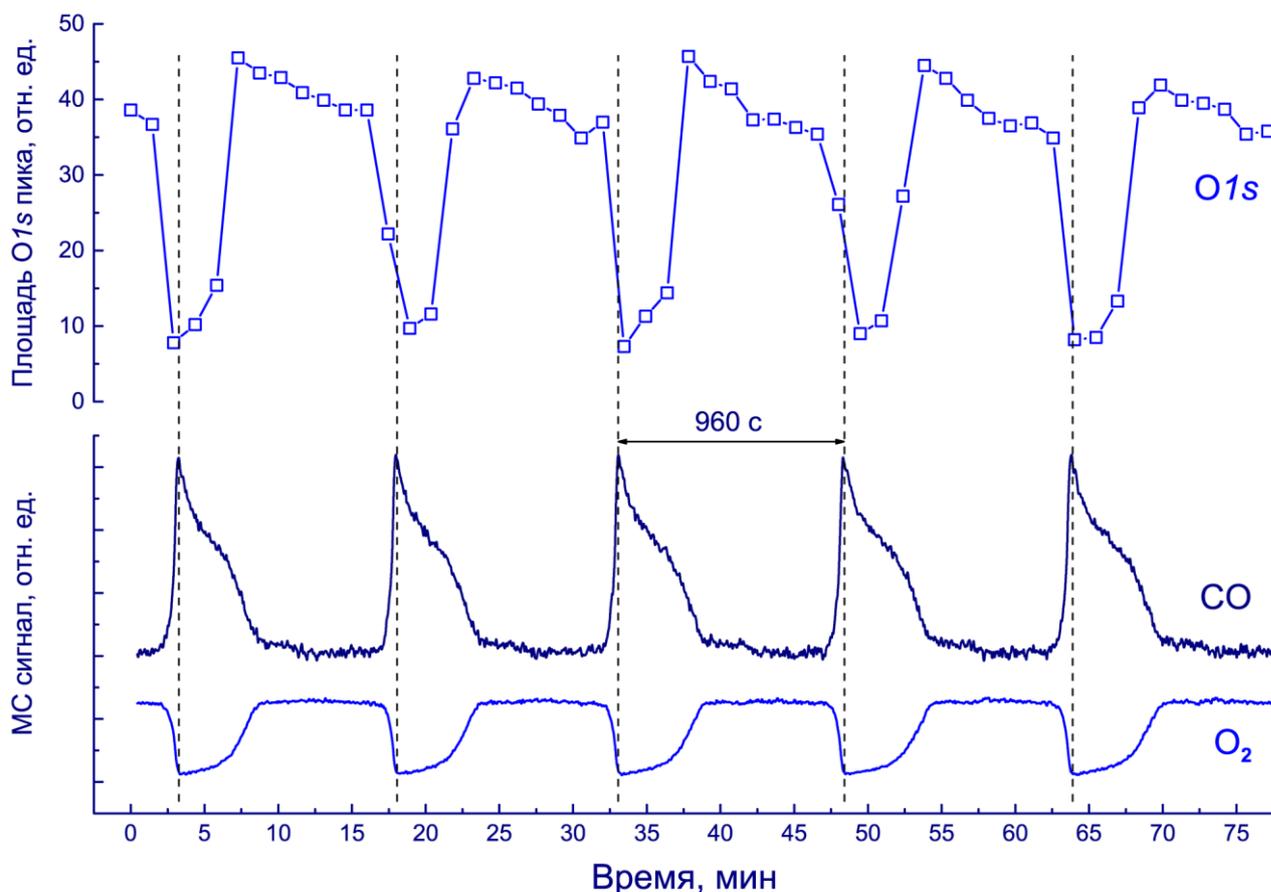
Схожая картина наблюдается при анализе  $\text{Ni}2p_{3/2}$  спектров поверхности катализатора, полученных в состоянии с низкой активностью: в данном случае, как и в течение индукционного периода, состояние с низкой активностью характеризуется тем, что никель находится в окисленном состоянии  $\text{Ni}^{2+}$ . Сравнение спектра поверхности

оксида никеля NiO и спектра поверхности катализатора в период низкой активности (рис. 33б) показывает, что хотя данные спектры характеризуются близким значением энергии связи в районе 853.9 эВ и идентичным набором пиков, существует различие в относительной интенсивности пиков в данных спектрах. Данные различия указывают на то, что в состоянии с низкой активностью никель находится в состоянии близком к NiO, но, вероятно, при этом не обладает дальним порядком. На это также указывает уширение пиков в спектре *O1s* (спектр 4, рис. 31) по сравнению с пиками в спектре *O1s* модельного соединения NiO (рис. 30). Вероятно, в состоянии с низкой активностью на поверхности катализатора формируется дефектный оксид никеля, процесс восстановления которого протекает быстрее, чем восстановление бездефектного оксида никеля. Ускорению процесса восстановления оксида никеля, а также значительному увеличению количества активных центров при окислении пропана способствует развитая морфология поверхности катализатора, обладающая большим количеством различных граней, ступеней и межзеренных границ.

Стоит отметить, что формы спектров  $Ni2p_{3/2}$  в состояниях с низкой и высокой активностью системы в течение индукционного периода и при переходе системы в осциллирующий режим идентичны, это означает, что процессы, протекающие на поверхности катализатора в течение индукционного периода и после его завершения, приводящие к периодическому переходу системы из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью и обратно, имеют одну и ту же природу.

Как отмечалось выше, большой период осцилляций позволял получать несколько РФЭС спектров поверхности, соответствующих состояниям с низкой и высокой активностью, а также соответствующих моментам перехода системы между этими состояниями. На рисунке 34 представлены графики изменения интегральной интенсивности *O1s* спектра поверхности катализатора и масс-спектрометрических сигналов CO и кислорода (данные синхронизированы по времени). Видно, что интегральная интенсивность *O1s* спектров уменьшается до минимального значения, когда система переходит из состояния с низкой активностью в состояние с высокой активностью, при этом концентрация кислорода в газовой фазе также достигает минимального значения, а CO, наоборот, максимального. При обратном переходе системы в состояние с низкой активностью интегральная интенсивность *O1s* спектров

увеличивается до максимального значения, концентрация кислорода в газовой фазе также увеличивается.



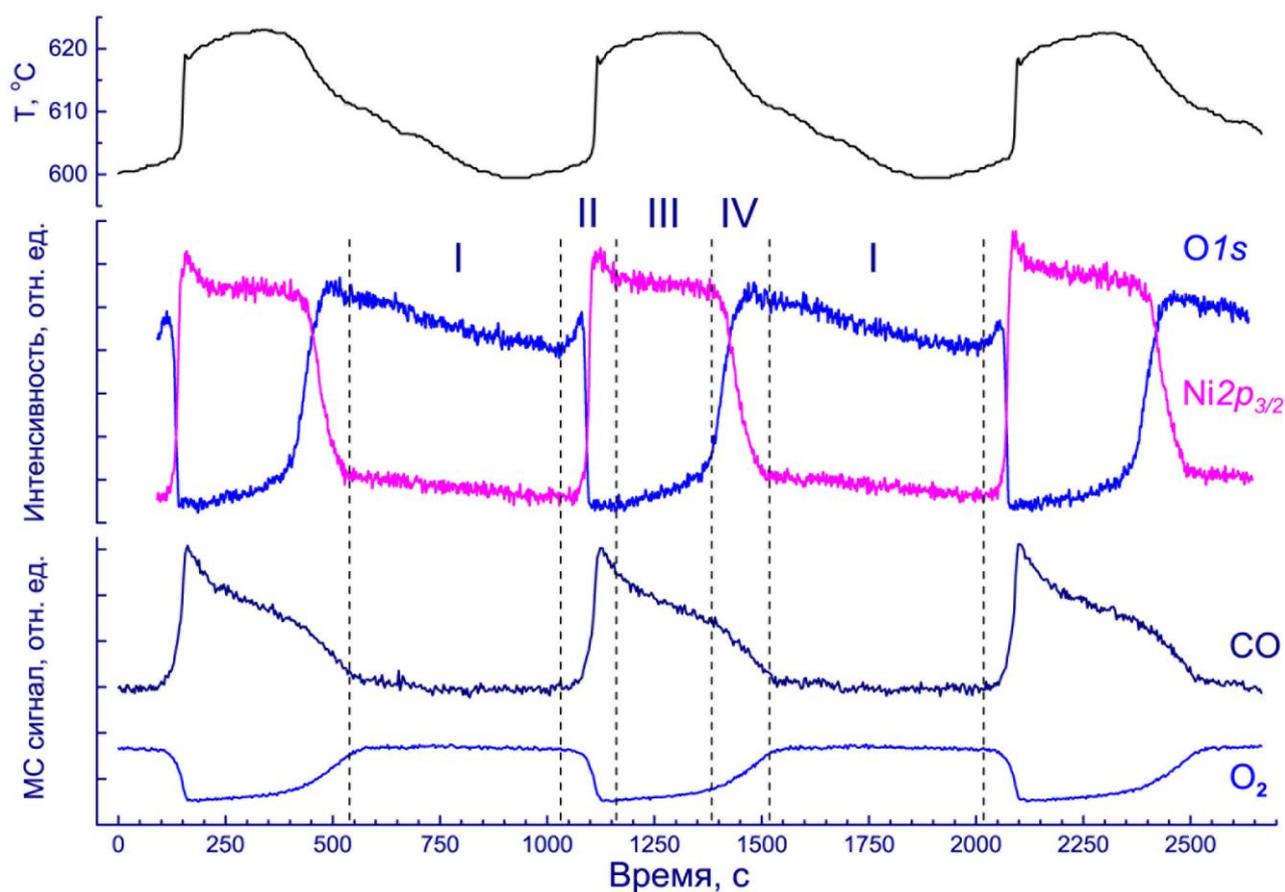
**Рис. 34.** График изменения интегральной интенсивности O1s спектра поверхности никелевой фольги, и графики изменения масс-спектрометрических сигналов CO и кислорода

Таким образом, *in situ* РФЭС спектры ясно свидетельствуют о том, что в течение периода низкой активности никелевая фольга покрыта пленкой оксида никеля NiO. Не исключено наличие небольшого количества Ni(OH)<sub>2</sub>. Переход в состояние с высокой активностью сопровождается восстановлением оксида никеля до металлического состояния. Другими словами, это означает, что при автоколебаниях происходит периодическое окисление-восстановление верхних слоев никелевой фольги. При этом системе в высокоактивном состоянии соответствует никель в металлическом состоянии, а состояние с низкой активностью характеризуется наличием пленки оксида никеля на поверхности фольги. Также важно отметить, что в спектрах Ni2p<sub>3/2</sub>, относящихся к системе в состоянии с низкой активностью, не было обнаружено каких-либо пиков, отвечающих металлическому никелю или карбиду никеля.

#### **4.5 Феноменологическая модель механизма возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе**

Основываясь на представленных выше результатах, можно заключить, что автоколебания при окислении пропана на никелевом катализаторе являются следствием химических изменений поверхности катализатора. По этой причине автоколебания не могут быть объяснены в терминах реконструкционной модели Эртла и Имбила [50, 51]. Кроме того, в *С1s* спектрах не наблюдался пик в районе 282 эВ, который мог бы быть отнесен к углероду в составе карбида никеля, в то же время в *С1s* спектрах не были обнаружены какие-либо пики, которые могли бы быть отнесены к углероду в различном химическом окружении. Оба эти факта указывают на то, что в данном случае также неприменима и углеродная модель Коллинса [49].

Вероятно, в данной системе также реализуется окислительно-восстановительный механизм. При этом осцилляции температуры катализатора являются следствием протекания на поверхности катализатора реакций. Действительно, резкое увеличение температуры, которое происходит одновременно с уменьшением сигнала от кислорода и увеличением сигналов от продуктов реакции, свидетельствует о том, что, по крайней мере, одна реакция в системе является экзотермической. Основные реакции, продукты которых были зарегистрированы в ходе наших экспериментов, – это парциальное окисление пропана в синтез-газ и полное окисление пропана до  $\text{CO}_2$  и воды, обе эти реакции являются экзотермическими. Уменьшение температуры катализатора после прохождения максимального значения связано с переходом катализатора в состояние с низкой активностью, при этом происходит значительное уменьшение скоростей всех поверхностных реакций.

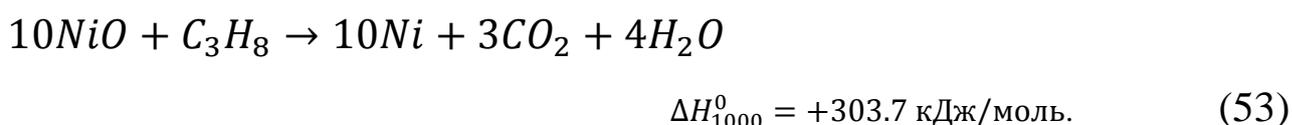
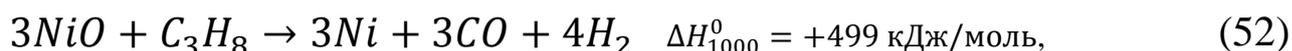


**Рис. 35.** Осцилляции масс-спектрометрических сигналов CO и O<sub>2</sub> и температуры катализатора, и график изменения интенсивности спектров O1s и Ni2p<sub>3/2</sub> в зависимости от времени

На рисунке 35 представлены осцилляции температуры катализатора и масс-спектрометрических сигналов CO и O<sub>2</sub>, а также графики изменения интенсивности РФЭС сигналов при окислении пропана на никелевом катализаторе (данные синхронизованы по времени). Интенсивность РФЭС сигналов была записана в режиме детектирования электронов с заданной кинетической энергией, другими словами, в зависимости от времени фиксировалась интенсивность РФЭС сигнала, отвечающего определенной энергии связи. Для определения изменения концентрации кислорода, входящего в состав оксида никеля NiO, измеряли интенсивность РФЭС сигнала, соответствующего энергии связи 529.5 эВ. Для определения изменения концентрации металлического никеля измеряли интенсивность РФЭС сигнала, соответствующего энергии связи 852.6 эВ. Таким образом, представленные графики качественно отражают изменение количества никеля в металлическом состоянии и кислорода в составе NiO в приповерхностной области. На данных графиках можно выявить, по меньшей мере, четыре различных участка, обозначенные на рисунке 35, как I-IV.

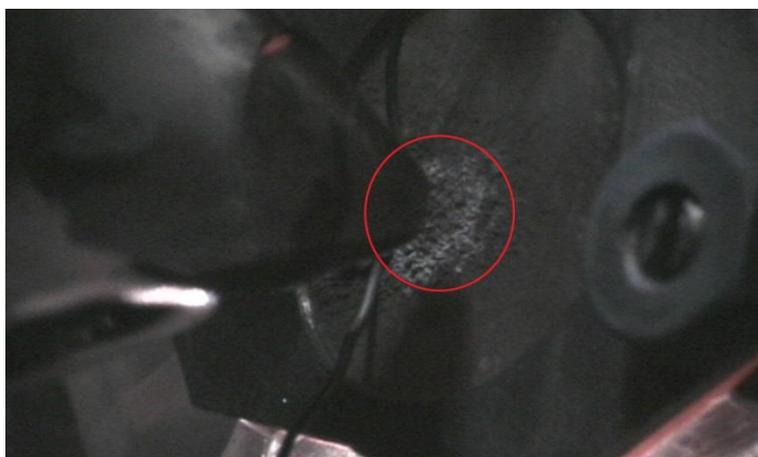
Так, на участке I катализатор находится в состоянии с низкой активностью, при этом температура катализатора постепенно уменьшается с 610 до 600°C. Как упоминалось выше, на данной стадии с **низкой скоростью** протекают полное и парциальное окисление пропана и дегидрирование пропана до пропилена. При этом согласно данным метода ГХ основной реакцией является парциальное окисление пропана. Однако с увеличением концентрации кислорода основной реакцией становится полное окисление пропана.

На участке II наблюдается **незначительный рост** сигнала от кислорода, с последующим резким снижением интенсивности до минимального значения. Одновременно с уменьшением сигнала от кислорода наблюдается резкое увеличение сигнала от металлического никеля, оба эти факта указывают на восстановление оксида никеля. Вероятно, процесс восстановления оксида никеля до металла связан с формированием промежуточной фазы  $NiO_{1+x}$ , что подтверждается ростом  $O1s$  сигнала непосредственно перед восстановлением оксида никеля. К сожалению, процесс восстановления оксида никеля протекает с достаточно высокой скоростью, что не позволяет получить спектр  $Ni2p_{3/2}$  для его детального анализа. Реакции восстановления никеля (52) и (53) обладают отрицательным тепловым эффектом, тем не менее, не наблюдается резкого уменьшения температуры катализатора, которое наблюдалось при восстановлении оксида никеля при окислении метана:



Вероятно, данный факт объясняется неоднородным процессом восстановления поверхностного оксида. Действительно, на рисунке 36 видно, что восстановление катализатора начинается в центре образца (светлое пятно, выделенное красной окружностью), в то время как большая часть катализатора покрыта поверхностным оксидом. Восстановление катализатора из центральной области объясняется тем, что с обратной стороны фольга нагревается ИК-лазером. На восстановленной поверхности катализатора начинают протекать полное и парциальное окисление пропана, в то время как другая часть поверхности катализатора только восстанавливается. Таким образом, суммарный тепловой эффект реакций, протекающих в процессе восстановления

катализатора, близок к нулю, что не приводит к значительному изменению температуры катализатора. Только после полного восстановления поверхностного оксида наблюдается резкое увеличение температуры катализатора. При этом в момент полного восстановления никеля наблюдается максимальная скорость образования продуктов полного и парциального окисления, а также увеличение температуры катализатора.



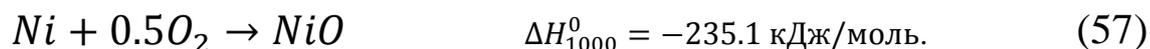
**Рис. 36.** Фотография поверхности никелевой фольги, сделанная в начальный момент восстановления катализатора. Светлая область, выделанная на фотографии, соответствует восстановленной поверхности катализатора

Восстановление NiO приводит к переходу катализатора в состояние с высокой активностью. Как результат на поверхности металлического никеля с высокой скоростью протекают экзотермические реакции полного (54) и парциального окисления метана (55), а также дегидрирование пропана до пропилена (56). Протекание данных реакций приводит к постепенному увеличению температуры катализатора (участок III).



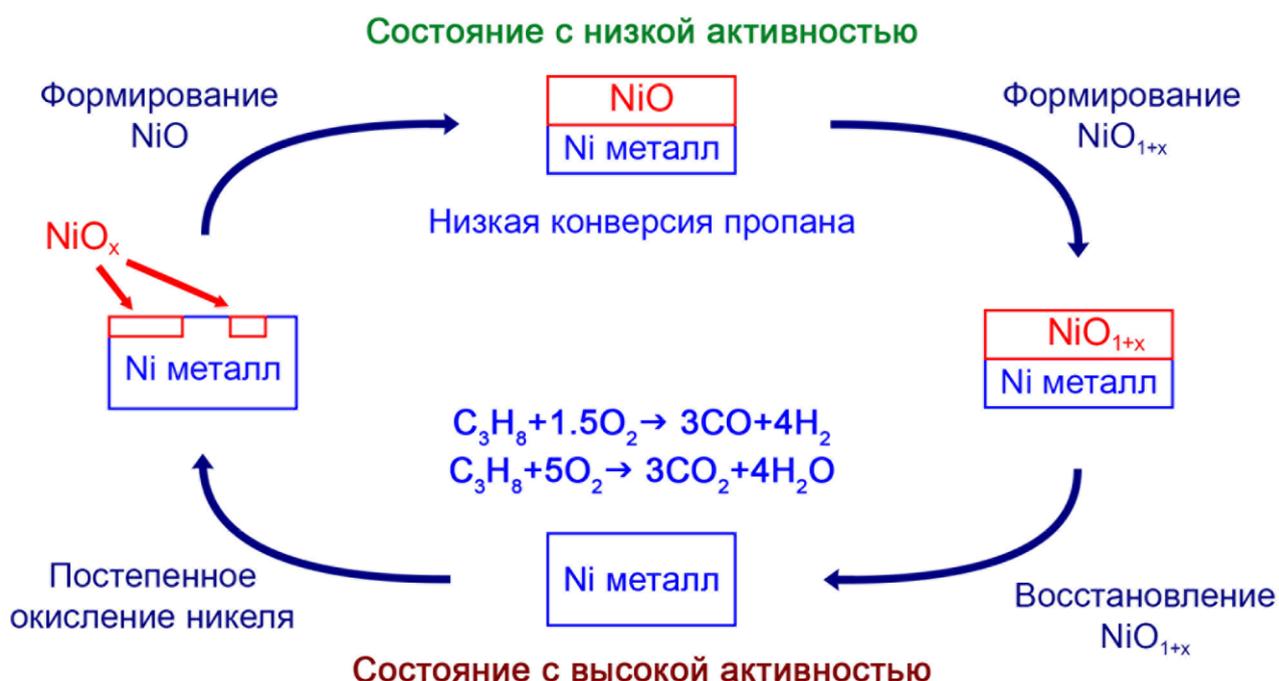
Как можно заметить, на данной стадии наблюдается постепенное уменьшение конверсии пропана и кислорода. Данный эффект может быть вызван постепенным уменьшением концентрации активных центров, вследствие, например, окисления никеля. Следует отметить, что реакция окисления никеля (57) является также экзотермической, что не исключает образование оксида никеля на данном участке. Действительно, на участке III наблюдается незначительное уменьшение интенсивности сигнала металлического никеля при одновременном увеличении  $O1s$  сигнала, что может

быть связано с образованием фазы оксида никеля или фазы – металлический никель с растворенным кислородом.



Постепенно поверхность никелевой фольги полностью покрывается слоем NiO, и катализатор переходит в состояние с низкой активностью – участок IV. В результате на участке I наблюдается постепенное уменьшение температуры катализатора, сопровождающееся увеличением парциального давления кислорода.

Можно предположить, что автоколебания окисления пропана связаны с формированием некоторых промежуточных фаз: фаза NiO<sub>x</sub>, представляющая собой частично окисленный никель и/или металлический никель с растворенным в объеме кислородом, и фазой высокодефектного оксида никеля NiO<sub>1+x</sub>, содержащей большое количество вакансий по никелю. На рисунке 37 представлена модель возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевой фольге.



**Рис. 37.** Предполагаемая модель возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе

В начале цикла катализатор находится в состоянии с низкой активностью, что соответствует низкой конверсии пропана, при этом никелевая фольга покрыта пленкой оксида никеля NiO. Тем не менее, в этот период происходит адсорбция и диффузия

кислорода в объеме оксида, что приводит к медленному увеличению толщины пленки. Скорость диффузии обратно пропорциональна толщине пленки, и соответственно, рост окисной пленки замедляется. В результате происходит формирование фазы  $\text{NiO}_{1+x}$ , которую, например, можно описать как твердый раствор кислорода в  $\text{NiO}$ . Вероятно, при данных температурах эта фаза является термодинамически неустойчивой (как например, оксид никеля  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , который разлагается при температурах  $\approx 600^\circ\text{C}$ ). По этой причине время жизни этой фазы составляет порядка 30 секунд, что не позволяет записать РФЭ-спектр поверхности при наличии этой фазы. Распад фазы  $\text{NiO}_{1+x}$  сопровождается образованием металлического никеля, что в свою очередь вызывает автокаталитическое ускорение всех реакций, включая восстановление оксида никеля. На поверхности катализатора в этот период протекает как парциальное, так и полное окисление пропана, а также окисление образовавшегося водорода до воды. Эти реакции протекают с высокой скоростью, что приводит к резкому повышению температуры катализатора. Данное состояние также является короткоживущим ( $\approx 25$  секунд), т. к. начинается процесс диффузии кислорода в объем металла, и, как следствие, активность катализатора постепенно уменьшается. Происходит формирование фазы  $\text{NiO}_x$ , скорость реакций постепенно уменьшается, тем не менее, наблюдается плавный рост температуры катализатора до максимального значения. Помимо этого происходит дальнейшая диффузия кислорода в объем, т. к. фаза  $\text{NiO}_x$  является метастабильной фазой, которая при некотором критическом содержании в ней кислорода формирует поверхностный слой оксида никеля  $\text{NiO}$ . В период формирования  $\text{NiO}$  происходит быстрое замедление всех поверхностных реакций, что вызывает уменьшение температуры катализатора. Далее система переходит в состояние с низкой активностью, таким образом, завершается цикл автоколебаний.

Таким образом, экспериментальные данные, представленные в данной части диссертации, позволили сформулировать феноменологическую модель возникновения автоколебаний при окислении пропана на никелевом катализаторе.

## Основные результаты и выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование автоколебаний в реакции каталитического окисления пропана на никелевой фольге. Показано, что регулярные автоколебания релаксационного типа наблюдаются при давлении реакционной смеси 0.5 мбар и температуре  $\approx 600\text{--}630^\circ\text{C}$  в недостатке кислорода при молярных соотношениях  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$  в диапазоне от 1:1 до 15:1. Осцилляции парциального давления продуктов и реагентов в газовой фазе сопровождаются осцилляциями температуры катализатора, амплитуда которых достигает  $25^\circ\text{C}$ .
2. Методом сканирующей электронной микроскопии впервые показано, что перед возникновением устойчивых автоколебаний происходит необратимая модификация поверхности катализатора, в результате которой на поверхности образуется пористый слой толщиной  $\approx 5\text{--}10$  мкм. Формирование пористого слоя в приповерхностной области приводит к увеличению эффективной поверхности катализатора в  $\approx 80$  раз.
3. С помощью метода РФЭС в режиме *in situ* впервые показано, что осцилляции скорости окисления пропана определяются периодическим переходом никеля из окисленного в металлическое состояние и обратно. Высокую активность проявляет никель в металлическом состоянии, в то время как переход в состояние с низкой активностью сопровождается образованием на поверхности катализатора слоя оксида NiO толщиной не менее 3 нм. Основным маршрутом реакции на металлической поверхности является парциальное окисление пропана в CO и  $\text{H}_2$ . Предложена феноменологическая модель возникновения автоколебаний в реакции окисления пропана на никелевом катализаторе.
4. В результате систематического исследования окисления метана на никелевой фольге при атмосферном давлении было показано, что регулярные автоколебания релаксационного типа наблюдаются при температуре  $\approx 680\text{--}690^\circ\text{C}$  в недостатке кислорода в диапазоне молярных соотношений  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  от 1.5:1 до 19:1. Осцилляции парциального давления продуктов и реагентов в

газовой фазе сопровождаются осцилляциями температуры катализатора, амплитуда которых может достигать 80°C.

5. Как и в случае окисления пропана, перед возникновением устойчивых автоколебаний в реакции окисления метана происходит необратимая модификация поверхности катализатора, в результате которой на поверхности образуется пористый слой толщиной  $\approx 5\text{--}10$  мкм.
6. Впервые методом рентгеновской дифракции в режиме *in situ* показано, что автоколебания при окислении метана на никелевом катализаторе определяются периодическим переходом никеля из окисленного в металлическое состояние и обратно. Состоянию с высокой активностью соответствует никель в металлическом состоянии, переход в состояние с низкой активностью сопровождается образованием оксида NiO. Предложена феноменологическая модель возникновения автоколебаний в реакции окисления метана на никелевом катализаторе.
7. С помощью *in situ* методов удалось подтвердить предлагаемый ранее механизм возникновения автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе, в основе которого лежит периодическое окисление-восстановление поверхности катализатора.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

Результаты данной работы могут быть использованы для построения детальных механизмов реакций окисления углеводородов на катализаторах на основе металлов 8, 9 и 10 групп Периодической системы. Полученные экспериментальные данные, позволяют понять механизмы обратной связи при возникновении автоколебаний в реакции каталитического окисления легких алканов; знания о механизмах обратной связи необходимы при дальнейшем математическом моделировании автоколебаний.

В перспективе полученные результаты будут способствовать развитию и удешевлению способов глубокой переработки природных углеводородов, а именно сопутствующих газов (метан, этан, пропан) в синтез-газ.

## Список литературы

- [1] Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И., *Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа*, Наука, Новосибирск, 1984, С. 221.
- [2] Ertl G. in *Oscillatory Catalytic Reactions at Single-Crystal Surfaces*, V. 37 (Eds.: H. P. D.D. Eley and B. W. Paul), Academic Press, 1990, P. 213-277.
- [3] Schüth F., Henry B.E., Schmidt L.D. *Oscillatory Reactions in Heterogeneous Catalysis // Adv. Catal.* – 1993 – V. 39 – P. 51-127.
- [4] Slinko M.M., Jaeger N.I. in *Oscillating heterogeneous catalytic systems*, V. 86 (Eds.: B. Delmon and J. T. Yates), Elsevier, 1994, P. 1-387.
- [5] Imbihl R., Ertl G. *Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis // Chem. Rev.* – 1995 – V. 95 – P. 697-733.
- [6] Zhdanov V.P., Kasemo B. *Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles // Surf. Sci. Rep.* – 2000 – V. 39 – P. 25-104.
- [7] Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и её механизм // Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г – 1959 – С. 145.
- [8] Жаботинский А.М., *Концентрационные автоколебания*, Наука, Москва, 1974, С. 179.
- [9] Hugo P., Jakubith M. *Dynamisches Verhalten und Kinetik der Kohlenmonoxid-Oxidation am Platin-Katalysator // Chem. Ing. Tech.* – 1972 – V. 44 – P. 383-387.
- [10] Beusch H., Fieguth P., Wicke E. *Thermisch und kinetisch verursachte Instabilitäten im Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkörner // Chem. Ing. Tech.* – 1972 – V. 44 – P. 445-451.
- [11] Беляев В.Д., Слинько М.М., Тимошенко В.И., Слинько М.Г. О возникновении автоколебаний в реакции окисления водорода на никеле // *Кин. Кат.* – 1973 – Т. 14 – С. 810-813.
- [12] Matros Y.S. in *Catalytic processes under unsteady-state conditions*, V. 43 (Eds.: B. Delmon and J. T. Yates), Elsevier, 1989, P. 1-403.
- [13] Matros Y.S. *Performance of catalytic processes under unsteady conditions // Chem. Eng. Sci.* – 1990 – V. 45 – P. 2097-2102.
- [14] Bounechada D., Groppi G., Forzatti P., Kallinen K., Kinnunen T. *Enhanced Methane Conversion Under Periodic Operation Over a Pd/Rh Based TWC in the Exhausts from NGVs // Top. Catal.* – 2013 – V. 56 – P. 372-377.
- [15] Zhang X., Mingos D.M.P., Hayward D.O. *Rate oscillations during partial oxidation of methane over chromel–alumel thermocouples // Catal. Lett.* – 2001 – V. 72 – P. 147-152.

- [16] Tulenin Y.P., Sinev M.Y., Savkin V.V., Korchak V.N. Dynamic behaviour of Ni-containing catalysts during partial oxidation of methane to synthesis gas // *Catal. Today* – 2004 – V. 91-92 – P. 155-159.
- [17] Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P. Oscillatory behavior during the partial oxidation of methane over nickel foils // *Catal. Lett.* – 2002 – V. 83 – P. 149-155.
- [18] Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P. Further studies on oscillations over nickel wires during the partial oxidation of methane // *Catal. Lett.* – 2003 – V. 86 – P. 235-243.
- [19] Zhang X., Lee C.S.M., Mingos D.M.P., Hayward D.O. Oscillatory behaviour during the partial oxidation of methane over cobalt wires and foils // *Appl. Catal. A* – 2003 – V. 248 – P. 129-142.
- [20] Liu Y., Fang W.P., Weng W.Z., Wan H.L. Oscillations of partial oxidation of methane over H-ZSM-5 supported rhodium catalyst // *J. Mol. Catal. A* – 2005 – V. 239 – P. 193-200.
- [21] Li J.-M., Huang F.-Y., Weng W.-Z., Pei X.-Q., Luo C.-R., Lin H.-Q., Huang C.-J., Wan H.-L. Effect of Rh loading on the performance of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for methane partial oxidation to synthesis gas // *Catal. Today* – 2008 – V. 131 – P. 179-187.
- [22] Zhang X., Lee C.S.M., Mingos D.M.P., Hayward D.O. Oscillatory behaviour during the oxidation of methane over palladium metal catalysts // *Appl. Catal. A* – 2003 – V. 240 – P. 183-197.
- [23] Wang M., Weng W., Zheng H., Yi X., Huang C., Wan H. Oscillations during partial oxidation of methane to synthesis gas over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *J. Nat. Gas Chem.* – 2009 – V. 18 – P. 300-305.
- [24] Gladky A.Y., Ermolaev V.K., Parmon V.N. Oscillations During Catalytic Oxidation of Propane over a Nickel Wire // *Catal. Lett.* – 2001 – V. 77 – P. 103-106.
- [25] Гладкий А.Ю., Каичев В.В., Ермолаев В.К., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. Окисление пропана на никеле в режиме автоколебаний // *Кин. Кат.* – 2005 – Т. 46 – С. 269-277.
- [26] Kokkofitis C., Stoukides M. Rate and oxygen activity oscillations during propane oxidation on Pt/YSZ // *J. Catal.* – 2006 – V. 243 – P. 428-437.
- [27] Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N. Oscillatory Behaviour during C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> Hydrocarbon Oxidation over Palladium Catalysts // *Catal. Lett.* – 2011 – V. 141 – P. 602-607.
- [28] Field R.J., Körös E., Noyes R.M. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972 – V. 94 – P. 8649-8664.
- [29] Gyorgyi L., Turanyi T., Field R.J. Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction // *J. Phys. Chem.* – 1990 – V. 94 – P. 7162-7170.

- [30] Zaikin A.N., Zhabotinsky A.M. Concentration Wave Propagation in Two-dimensional Liquid-phase Self-oscillating System // *Nature* – 1970 – V. 225 – P. 535-537.
- [31] Winfree A.T. Spiral Waves of Chemical Activity // *Science* – 1972 – V. 175 – P. 634-636.
- [32] Fechner M.G.T. Über Umkehrungen der Polarität in der einfachen Kette // *Schweigger J. für Chemie Physik* – 1828 – V. 53 – P. 129-151.
- [33] Hugo P. Stabilität und Zeitverhalten von Durchfluß-Kreislauf-Reaktoren // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* – 1970 – V. 74 – P. 121-127.
- [34] Slinko M.M. Appendix - Oscillatory Heterogeneous Catalytic Systems // *Catal. Today* – 2005 – V. 105 – P. I-II.
- [35] Razon L.F., Schmitz R.A. Intrinsically Unstable Behavior during the Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum // *Catal. Rev. - Sci. Eng.* – 1986 – V. 28 – P. 89-164.
- [36] Imbihl R. Oscillatory reactions on single crystal surfaces // *Prog. Surf. Sci.* – 1993 – V. 44 – P. 185-343.
- [37] Jakubith S., Rotermund H.H., Engel W., von Oertzen A., Ertl G. Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence // *Phys. Rev. Lett.* – 1990 – V. 65 – P. 3013-3016.
- [38] Nettesheim S., von Oertzen A., Rotermund H.H., Ertl G. Reaction diffusion patterns in the catalytic CO-oxidation on Pt(110): Front propagation and spiral waves // *J. Chem. Phys.* – 1993 – V. 98 – P. 9977-9985.
- [39] Razón L.F., Chang S.-M., Schmitz R.A. Chaos during the oxidation of carbon monoxide on platinum - experiments and analysis // *Chem. Eng. Sci.* – 1986 – V. 41 – P. 1561-1576.
- [40] Engel T., Ertl G. in *Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals*, V. 28 (Eds.: H. P. D.D. Eley and B. W. Paul), Academic Press, 1979, P. 1-78.
- [41] Bykov V.I., Chumakov G.A., Elokhin V.I., Yablonskii G.S. Dynamic properties of a heterogeneous catalytic reaction with several steady states // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1976 – V. 4 – P. 397-403.
- [42] Bykov V.I., Yablonskii G.S., Elokhin V.I. Steady state multiplicity of the kinetic model of CO oxidation reaction // *Surf. Sci.* – 1981 – V. 107 – P. L334-L338.
- [43] Sault A.G., Goodman D.W. in *Model Studies of Surface Catalyzed Reactions*, V. 76 (John Wiley & Sons, Inc., 1989, P. 153-210.
- [44] Golchet A., White J.M. Rates and coverages in the low pressure Pt-catalyzed oxidation of carbon monoxide // *J. Catal.* – 1978 – V. 53 – P. 266-279.
- [45] Wicke E., Kummann P., Keil W., Schiefler J. Unstable and Oscillatory Behaviour in Heterogeneous Catalysis // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* – 1980 – V. 84 – P. 315-323.

- [46] Turner J.E., Sales B.C., Maple M.B. Oscillatory oxidation of CO over a Pt catalyst // Surf. Sci. – 1981 – V. 103 – P. 54-74.
- [47] Sales B.C., Turner J.E., Maple M.B. Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: Theory // Surf. Sci. – 1982 – V. 114 – P. 381-394.
- [48] Burrows V.A., Sundaresan S., Chabal Y.J., Christman S.B. Studies on self-sustained reaction-rate oscillations: II. The role of carbon and oxides in the oscillatory oxidation of carbon monoxide on platinum // Surf. Sci. – 1987 – V. 180 – P. 110-135.
- [49] Collins N.A., Sundaresan S., Chabal Y.J. Studies on self-sustained reaction-rate oscillations: III. The carbon model // Surf. Sci. – 1987 – V. 180 – P. 136-152.
- [50] Imbihl R., Cox M.P., Ertl G. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Experiments // J. Chem. Phys. – 1986 – V. 84 – P. 3519-3534.
- [51] Eiswirth M., Ertl G. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on a Pt(110) surface // Surf. Sci. – 1986 – V. 177 – P. 90-100.
- [52] Ladas S., Imbihl R., Ertl G. Kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pd(110): The role of subsurface oxygen // Surf. Sci. – 1989 – V. 219 – P. 88-106.
- [53] Bonzel H.P., Franken A.M., Pirug G. The segregation and oxidation of silicon on Pt(111), OR: The question of the “platinum oxide” // Surf. Sci. – 1981 – V. 104 – P. 625-642.
- [54] Yeates R.C., Turner J.E., Gellman A.J., Somorjai G.A. The oscillatory behavior of the CO oxidation reaction at atmospheric pressure over platinum single crystals: Surface analysis and pressure dependent mechanisms // Surf. Sci. – 1985 – V. 149 – P. 175-190.
- [55] Lindstrom T.H., Tsotsis T.T. Reaction rate oscillations during CO oxidation over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; experimental observations and mechanistic causes // Surf. Sci. – 1985 – V. 150 – P. 487-502.
- [56] Keck K.E., Kasemo B. Formation of Pt-Si-O overlayers on polycrystalline Pt, and its influence on the catalytic activity // Surf. Sci. – 1986 – V. 167 – P. 313-330.
- [57] Behm R.J., Thiel P.A., Norton P.R., Ertl G. The interaction of CO and Pt(100) // J. Chem. Phys. – 1983 – V. 78 – P. 7437-7458.
- [58] Ehsasi M., Scidel C., Ruppender H., Drachsel W., Block J.H., Christmann K. Kinetic oscillations in the rate of CO oxidation on Pd(110) // Surf. Sci. – 1989 – V. 210 – P. L198-L208.
- [59] Vishnevskii A.L., Savchenko V.I. Self-oscillations in the rate of CO oxidation on Pt(110) // React. Kinet. Catal. Lett. – 1989 – V. 38 – P. 167-173.
- [60] Gorodetskii V., Drachsel W., Block J.H. Imaging the oscillating CO-oxidation on Pt-surfaces with field ion microscopy // Catal. Lett. – 1993 – V. 19 – P. 223-231.

- [61] Vishnevskii A.L., Elokhin V.I., Kutsovskaya M.L. Dynamic model of self-oscillatory evolution in carbon monoxide oxidation over Pt(110) // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1993 – V. 51 – P. 211-217.
- [62] Gorodetskii V., Drachsel W., Block J.H. The surface specificity of the oscillating CO oxidation on platinum investigated by field ion microscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 1994 – V. 76-77 – P. 122-128.
- [63] Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Gulyaev R.V., Ivanova A.S., Zaikovskii V.I., Kuznetsov P.A., Boronin A.I. Structural and chemical states of palladium in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under self-sustained oscillations in reaction of CO oxidation // *Appl. Catal. A* – 2011 – V. 401 – P. 83-97.
- [64] Lashina E.A., Slavinskaya E.M., Chumakova N.A., Stonkus O.A., Gulyaev R.V., Stadnichenko A.I., Chumakov G.A., Boronin A.I., Demidenko G.V. Self-sustained oscillations in CO oxidation reaction on PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Chem. Eng. Sci.* – 2012 – V. 83 – P. 149-158.
- [65] Zhdanov V.P. Oscillations in catalytic reactions on the nm scale // *Catal. Lett.* – 2000 – V. 69 – P. 21-25.
- [66] Zhdanov V.P. Oscillations in catalytic reactions: carbon model with adsorbate–adsorbate lateral interactions // *Surf. Rev. Lett.* – 2001 – V. 08 – P. 51-59.
- [67] Zhdanov V.P., Kasemo B. Kinetic oscillations on nm-sized catalyst particles: Oxide model // *Surf. Sci.* – 2002 – V. 511 – P. 23-33.
- [68] Zhdanov V.P., Kasemo B. Bistability in catalytic reactions on the nm scale // *Surf. Sci.* – 2002 – V. 496 – P. 251-263.
- [69] Zhdanov V.P., Kasemo B. Kinetic oscillations on nm-sized catalyst particles: Surface restructuring // *Surf. Sci.* – 2002 – V. 513 – P. L385-L390.
- [70] Zhdanov V.P., Kasemo B. Simulation of kinetic oscillations in the CO+O<sub>2</sub>/Pt reaction on the nm scale // *J. Catal.* – 2003 – V. 214 – P. 121-129.
- [71] König D., Weber W.H., Poindexter B.D., McBride J.R., Graham G.W., Otto K. In situ ellipsometric study of a palladium catalyst during the oxidation of methane // *Catal. Lett.* – 1994 – V. 29 – P. 329-338.
- [72] Deng Y., Nevell T.G. Oscillatory behaviour of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> in the oxidation of methane // *Faraday Discuss.* – 1996 – V. 105 – P. 33-46.
- [73] Deng Y., Nevell T.G. Oscillations of methane combustion over alumina-supported palladium catalysts under oxygen-deficient conditions // *J. Mol. Catal. A* – 1999 – V. 142 – P. 51-60.
- [74] Deng Y., Nevell T.G. Non-steady activity during methane combustion over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the influences of Pt and CeO<sub>2</sub> additives // *Catal. Today* – 1999 – V. 47 – P. 279-286.

- [75] Ozkan U.S., Kumthekar M.W., Karakas G. Self-Sustained Oscillatory Behavior of NO+CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> Reaction over Titania-Supported Pd Catalysts // J. Catal. – 1997 – V. 171 – P. 67-76.
- [76] Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Shashkin D.P., Korchak V.N. The study of the oscillatory behavior during methane oxidation over Pd catalysts // J. Catal. – 2009 – V. 267 – P. 181-187.
- [77] Kimmerle B., Baiker A., Grunwaldt J.-D. Oscillatory behaviour of catalytic properties, structure and temperature during the catalytic partial oxidation of methane on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010 – V. 12 – P. 2288-2291.
- [78] Stötzel J., Frahm R., Kimmerle B., Nachttegaal M., Grunwaldt J.-D. Oscillatory Behavior during the Catalytic Partial Oxidation of Methane: Following Dynamic Structural Changes of Palladium Using the QEXAFS Technique // J. Phys. Chem. C – 2012 – V. 116 – P. 599-609.
- [79] Hu Y.H., Ruckenstein E. Catalyst Temperature Oscillations during Partial Oxidation of Methane // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998 – V. 37 – P. 2333-2335.
- [80] Tulenin Y.P., Sinev M.Y., Savkin V.V., Korchak V.N. in *Dynamic behaviour of Ni-containing catalysts during partial oxidation of methane to synthesis gas, V. 147* (Eds.: B. Xinhe and X. Yide), Elsevier, 2004, P. 151-156.
- [81] Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Korchak V.N., Aptekar E.L. Study of nickel catalyst in oscillating regime of methane oxidation by means of gravimetry and mass-spectrometry // Appl. Catal. A – 2006 – V. 304 – P. 21-29.
- [82] Tang X., Nan Y., Huang F., Zhang X. Oscillations of methane oxidation over metallic nickel surfaces // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis – 2012 – V. 107 – P. 245-252.
- [83] Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N. Autonomous and forced oscillations during methane oxidation over cobalt catalysts // Appl. Catal. A – 2007 – V. 321 – P. 180-189.
- [84] Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N. Oscillatory Behaviour During Ethane Oxidation Over Nickel and Cobalt Catalysts // Catal. Lett. – 2007 – V. 119 – P. 339-345.
- [85] Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N. Nonlinear behaviour during methane and ethane oxidation over Ni, Co and Pd catalysts // Surf. Sci. – 2009 – V. 603 – P. 1680-1689.
- [86] Ren X., Li H., Guo X. Oscillatory Behavior during the Partial Oxidation of Methane // Acta Physico-Chimica Sinica – 2008 – V. 24 – P. 197-200.
- [87] Farrauto R.J., Hobson M.C., Kennelly T., Waterman E.M. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane // Appl. Catal. A – 1992 – V. 81 – P. 227-237.

- [88] Gabasch H., Hayek K., Klötzer B., Unterberger W., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Aszalos-Kiss B., Zemlyanov D. Methane Oxidation on Pd(111): In Situ XPS Identification of Active Phase // *J. Phys. Chem. C* – 2007 – V. 111 – P. 7957-7962.
- [89] Slinko M.M., Korchak V.N., Peskov N.V. Mathematical modelling of oscillatory behaviour during methane oxidation over Ni catalysts // *Appl. Catal. A* – 2006 – V. 303 – P. 258-267.
- [90] Лашина Е.А., Каичев В.В., Чумакова Н.А., Устюгов В.В., Чумаков Г.А., Бухтияров В.И. Математическое моделирование автоколебаний в реакции окисления метана на никеле: изотермическая модель // *Кин. Кат.* – 2012 – Т. 53 – С. 389-399.
- [91] Freund H.J., Kuhlenbeck H., Libuda J., Rupprechter G., Bäumer M., Hamann H. Bridging the pressure and materials gaps between catalysis and surface science: clean and modified oxide surfaces // *Top. Catal.* – 2001 – V. 15 – P. 201-209.
- [92] Topsøe H. Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts // *J. Catal.* – 2003 – V. 216 – P. 155-164.
- [93] Knop-Gericke A., Kleimenov E., Hävecker M., Blume R., Teschner D., Zafeiratos S., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Nizovskii A.I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. in *Chapter 4. X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Investigation of Heterogeneous Catalytic Processes*, V. 52 (Eds.: C. G. Bruce and K. Helmut), 2009, P. 213-272.
- [94] Frenkel A.I., Rodriguez J.A., Chen J.G. Synchrotron Techniques for In Situ Catalytic Studies: Capabilities, Challenges, and Opportunities // *ACS Catalysis* – 2012 – V. 2 – P. 2269-2280.
- [95] *In-situ Characterization of Heterogeneous Catalysts*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2013, P. 478.
- [96] Hendriksen B.L.M., Ackermann M.D., van Rijn R., Stoltz D., Popa I., Balmes O., Resta A., Wermeille D., Felici R., Ferrer S., Frenken J.W.M. The role of steps in surface catalysis and reaction oscillations // *Nature Chemistry* – 2010 – V. 2 – P. 730-734.
- [97] Friedrich W., Knipping P., von Laue M. Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen // *Bayerische Akad. d. Wiss. zu München, Sitzungsber. math.-phys. Kl.* – 1912 – P. 303-322.
- [98] Laue M.v. Quantitative Prufung der Theorie fuer die Interferenz-Erscheinungen bei Roentgenstrahlen // *Bayerische Akad. d. Wiss. zu München, Sitzungsber. math.-phys. Kl.* – 1912 – P. 363-373.
- [99] Bragg W.L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal // *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* – 1913 – V. 17 – P. 43-57.

- [100] Bragg W.H., Bragg W.L. The Reflection of X-rays by Crystals // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* – 1913 – V. 88 – P. 428-438.
- [101] Wulff G. Über die Kristallröntgenogramme // *Physikalische Zeitschrift* – 1913 – V. 14 – P. 217-220.
- [102] Хейкер Д.М., Зевин Л.С., *Рентгеновская дифракция*, ГИФМЛ, Москва, 1963, С. 380.
- [103] Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А., *Рентгенографический и электроннооптический анализ*, Металлургия, Москва, 1970, С. 366.
- [104] Плясова Л.М., *Введение в рентгенографию катализаторов*, ИК СО РАН, Новосибирск, 2001, С. 66.
- [105] *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*, Мир, Москва, 1987, С. 600.
- [106] Мазалов Л.Н., *Рентгеновские спектры*, ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2003, С. 328.
- [107] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1978.
- [108] Мазалов Л.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия и ее применение в химии // *СОЖ* – 2000 – Т. 4 – С. 37-44.
- [109] Немошкаленко В.В., Алешин В.Г., *Электронная спектроскопия кристаллов*, Наукова Думка, Киев, 1976, С. 336.
- [110] Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1976 – V. 8 – P. 129-137.
- [111] Yeh J.J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 < Z < 103$  // *Atomic data and nuclear data tables* – 1985 – V. 32 – P. 1-115.
- [112] Herbert C.G., Johnstone R.A.W., *Mass spectrometry basics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2003, P. 475.
- [113] Каичев В.В., Сорокин А.М., Тимошин А.И., Вовк Е.И. Информационно-измерительная система для термодесорбционных исследований // *ПТЭ* – 2002 – Т. 45 – С. 58-62.
- [114] Fytyk 1.2.9, <http://www.fityk.nieto.pl>
- [115] Joyner R.W., Roberts M.W., Yates K. A “high-pressure” electron spectrometer for surface studies // *Surf. Sci.* – 1979 – V. 87 – P. 501-509.
- [116] Fairley N., CasaXPS 2.3.16, <http://www.casaxps.com>
- [117] Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev. B* – 1972 – V. 5 – P. 4709-4714.
- [118] Nilsen O., Kjekshus A., Fjellvåg H. Reconstruction and loss of platinum catalyst during oxidation of ammonia // *Appl. Catal. A* – 2001 – V. 207 – P. 43-54.

- [119] Khromova S.A., Smirnov A.A., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Reshetnikov S.I., Yakovlev V.A. Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity // *Appl. Catal. A* – 2014 – V. 470 – P. 261-270.
- [120] Hannevold L., Nilsen O., Kjekshus A., Fjellvåg H. Reconstruction of platinum–rhodium catalysts during oxidation of ammonia // *Appl. Catal. A* – 2005 – V. 284 – P. 163-176.
- [121] Nagy A., Mestl G., Rühle T., Weinberg G., Schlögl R. The Dynamic Restructuring of Electrolytic Silver during the Formaldehyde Synthesis Reaction // *J. Catal.* – 1998 – V. 179 – P. 548-559.
- [122] Nagy A.J., Mestl G., Herein D., Weinberg G., Kitzelmann E., Schlögl R. The Correlation of Subsurface Oxygen Diffusion with Variations of Silver Morphology in the Silver–Oxygen System // *J. Catal.* – 1999 – V. 182 – P. 417-429.
- [123] Miller A.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Mechanistic Study of Methanol Decomposition and Oxidation on Pt(111) // *J. Phys. Chem. C* – 2013 – V. 117 – P. 8189-8197.
- [124] Каичев В.В., Просви́рин И.П., Бухтияров В.И. Разложение и окисление метанола на платине: исследование методами РФЭС и масс-спектрометрии *in situ* // *Кин. Кат.* – 2014 – Т. 55 – С. 535-547.
- [125] Matveev A.V., Kaichev V.V., Saraev A.A., Gorodetskii V.V., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I., Nieuwenhuys B.E. Oxidation of propylene over Pd(551): Temperature hysteresis induced by carbon deposition and oxygen adsorption // *Catal. Today* – 2015 – V. 244 – P. 29-35.
- [126] Hickman D.A., Schmidt L.D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths // *J. Catal.* – 1992 – V. 138 – P. 267-282.
- [127] Hickman D.A., Schmidt L.D. Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane // *Science* – 1993 – V. 259 – P. 343-346.
- [128] McKay J.M., Henrich V.E. Surface electronic structure of NiO: Defect states, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O interactions // *Phys. Rev. B* – 1985 – V. 32 – P. 6764-6772.
- [129] Dietz R.E., Parisot G.I., Meixner A.E. Infrared Absorption and Raman Scattering by Two-Magnon Processes in NiO // *Phys. Rev. B* – 1971 – V. 4 – P. 2302-2310.
- [130] Hu Y.H., Ruckenstein E. Pulse-MS study of the partial oxidation of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Catal. Lett.* – 1995 – V. 34 – P. 41-50.
- [131] Seimanides S., Stoukides M. Catalytic oxidation of methane on polycrystalline palladium supported on stabilized zirconia // *J. Catal.* – 1986 – V. 98 – P. 540-549.
- [132] Pakulska M.M., Grgicak C.M., Giorgi J.B. The effect of metal and support particle size on NiO/CeO<sub>2</sub> and NiO/ZrO<sub>2</sub> catalyst activity in complete methane oxidation // *Appl. Catal. A* – 2007 – V. 332 – P. 124-129.

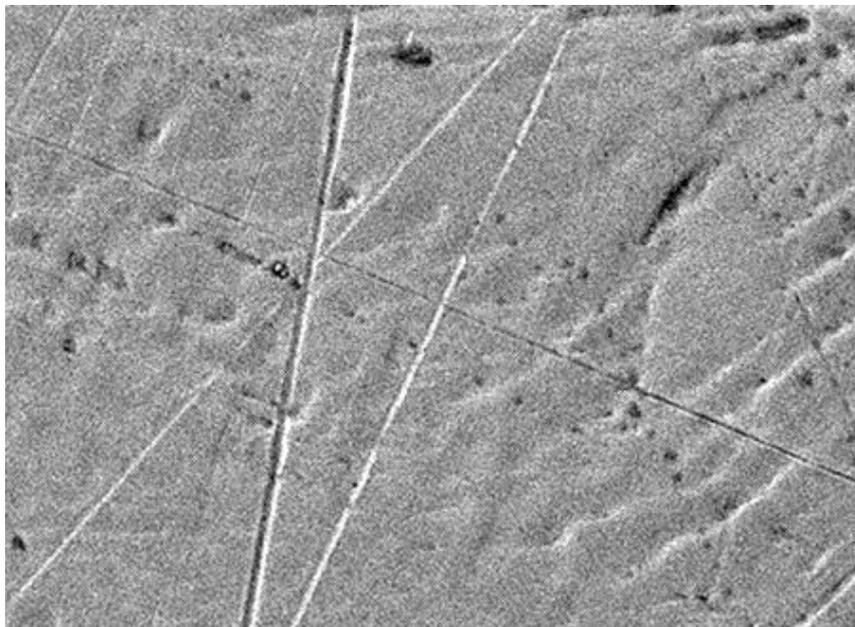
- [133] Lashina E.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Ustugov V.V., Chumakova N.A., Chumakov G.A., Bukhtiyarov V.I. Self-sustained oscillations in catalytic oxidation of methane over nickel: Experiment and mathematical modeling // Appl. Catal. A – 2016 – (отправлена в журнал).
- [134] Li C.P., Proctor A., Hercules D.M. Curve Fitting Analysis of ESCA Ni2p Spectra of Nickel-Oxygen Compounds and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // Appl. Spectrosc. – 1984 – V. 38 – P. 880-886.
- [135] Kosova N.V., Devyatkina E.T., Kaichev V.V. Mixed layered Ni–Mn–Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition // J. Power Sources – 2007 – V. 174 – P. 735-740.
- [136] Tyuliev G.T., Kostov K.L. XPS/HREELS study of NiO films grown on Ni(111) // Phys. Rev. B – 1999 – V. 60 – P. 2900-2907.
- [137] McIntyre N.S., Cook M.G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper // Anal. Chem. – 1975 – V. 47 – P. 2208-2213.
- [138] de Jesús J.C., Carrazza J., Pereira P., Zaera F. Hydroxylation of NiO films: the effect of water and ion bombardment during the oxidation of nickel foils with O<sub>2</sub> under vacuum // Surf. Sci. – 1998 – V. 397 – P. 34-47.

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность сотрудникам ИК СО РАН научному руководителю к.ф.-м.н. В.В. Каичеву, чл.-корр., профессору В.И. Бухтиярову, к.х.н. И.П. Просвирину, к.ф.-м.н. А.Ю. Гладкому, д.ф.-м.н. А.Н. Шмакову, З.С. Винокурову, сотрудникам ИФП СО РАН к.ф.-м.н. С.С. Косолюбову, чл.-корр., профессору А.В. Латышеву, сотрудникам Институт Фрица-Хабера (г. Берлин) доктору А. Кноп-Герике, доктору Д. Тешнеру, доктору А. Ключину, доктору М. Хавекеру за помощь в проведении экспериментов и ценные обсуждения результатов данной работы.

## Приложение I

На рисунке 38 представлено СЭМ-изображение поверхности никелевой фольги, данная фольга использовалась в качестве катализатора при исследовании причин возникновения автоколебаний при окислении метана и этана углеводородов.



**Рис. 38.** Характерное СЭМ-изображение поверхности свежей никелевой фольги (*планарный вид*).