

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Захаров Дмитрий Михайлович

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА МЕЖДУ МЕТАНОМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
И ОКСИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена в лаборатории твердооксидных топливных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель:

Ананьев Максим Васильевич
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Коньшева Елена Юрьевна,
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов

Укше Александр Евгеньевич,
доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук (г. Черноголовка), старший научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем

Еремеев Никита Фёдорович,
кандидат химических наук, ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), научный сотрудник отдела гетерогенного катализа

Защита состоится 22 сентября 2022 года в 14:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3734>

Автореферат разослан « » июля 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

Кочетова Надежда Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Растущая в последние годы потребность мировой энергетической промышленности в новых экологически чистых источниках энергии обуславливает развитие водородной энергетики. В соответствии с Распоряжением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2020 года утверждена дорожная карта развития водородной энергетики до 2024 года, включающая увеличение производства и применения водорода в качестве источника энергии. Протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ) и электролизеры (ПКЭ) являются перспективными устройствами для выработки экологически чистой электроэнергии и получения водорода [1]. Данные устройства содержат в своей основе протонпроводящие оксидные материалы [2] и способны использовать легкие углеводороды, такие, как метан, в качестве водородсодержащего топлива. В связи с этим существует потребность в изучении кинетики взаимодействия метана с протонпроводящими функциональными материалами протонно-керамических электрохимических устройств.

Проведенные в рамках настоящей работы исследования отвечают Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00053) и гранта Президента РФ (№ МД-6758.2018.3).

Степень разработанности темы исследования. Оксиды на основе $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ScO}_{3-y/2}$ являются перспективными материалами ПКТЭ и ПКЭ. В работе [3] детально изучена кинетика взаимодействия молекулярного водорода, кислорода и воды с протонпроводящими оксидами на основе $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ScO}_{3-y/2}$. Показано, что скоростьюопределяющей стадией обмена молекулярного водорода является диссоциативная адсорбция, в случае молекулярного кислорода стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода являются конкурирующими. Установлена ключевая роль кислородного дефицита в процессе инкорпорирования водорода и кислорода из газовой фазы в решетку данных оксидов. Поскольку в качестве топлива ПКТЭ может быть использован не только молекулярный водород, но и углеводороды, практически важно исследовать кинетику взаимодействия связанного водорода с оксидами на основе скандата лантана. Решить эту задачу можно с использованием метода изотопного обмена.

Метод изотопного обмена позволяет однозначно судить о разрыве связей в молекулах и образовании устойчивых частиц в адсорбционном слое исследуемого материала. Первые попытки разработки общей теории для описания кинетики обмена водорода между метаном и твердым телом были сделаны в работе Шестова А. А. [4]. В основе существующих в литературе подходов для изучения кинетики обмена, включая подход Шестова-Музыкантова [4], заложены физико-химические модели обмена водорода между молекулами, содержащими четыре атома

одного сорта и конденсированной фазой. Реализованные в литературе методики исследования кинетики перераспределения изотопов водорода между метаном и твердым телом в основном направлены на изучение материалов, не обладающих протонной проводимостью. Применение метода изотопного обмена для исследования кинетики взаимодействия метана с протонпроводящими оксидами и материалами на их основе позволит на основе полученных результатов разработать новые функциональные материалы для ПКТЭ и ПКЭ.

Цель работы. Выявление механизма взаимодействия газообразного метана с оксидными электрохимическими материалами на основе замещенного стронцием скандата лантана.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования в настоящей работе были порошкообразные протонпроводящие оксиды $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ScO}_{3-y/2}$ (далее LSS) с $y = 0.02, 0.05, 0.10$ (LSS2, LSS5, LSS10) и керметы $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$ и $\text{Ni-Y}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{1.92}$ (далее Ni-LSS10 и Ni-YSZ). Предметом исследования была кинетика обмена водорода в системах «метан–оксид», «метан–водород–кермет» и «молекулярный водород–кермет».

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Впервые разработана теория пяти типов обмена¹ для описания перераспределения изотопов водорода между конденсированной фазой и молекулами, содержащими четыре атома одного сорта.

2. Разработана методика эксперимента по изотопному обмену водорода в метансодержащих атмосферах для оксидных материалов, обладающих протонной проводимостью.

3. Предложена физико-химическая модель диссоциативной адсорбции метана с участием водородсодержащих форм с различной энергией связи с поверхностью. Рассмотрены частные случаи данной модели, включающие двухступенчатую модель диссоциативной адсорбции метана и модель диссоциативной адсорбции метана с параллельными стадиями диссоциации.

4. Разработан алгоритм выбора физико-химической модели для описания кинетики обмена водорода между метаном и конденсированной фазой.

5. Методом изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» исследована кинетика перераспределения изотопов водорода между метаном в газовой фазе и

¹ Кинетические типы обмена отличаются количеством атомов водорода, обменивающихся за один элементарный акт обмена между метаном и конденсированной фазой: r_0 -тип обмена осуществляется без участия атомов водорода конденсированной фазы; r_1 -тип – обмен с участием одного атома водорода молекулы метана и конденсированной фазы; r_2 -тип – обмен с участием двух атомов водорода молекулы метана и конденсированной фазы; r_3 и r_4 типы – обмен с участием трёх и четырёх атомов водорода молекулы метана и конденсированной фазы.

протонпроводящими перовскитами LSS2, LSS5, LSS10 в интервале температур 400–700 °С при общем давлении 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 мол.% метана.

6. Методами ядерного магнитного резонанса (^1H ЯМР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рамановской спектроскопии и функционала плотности (ТФП) изучены состав и строение водородсодержащих форм на поверхности оксидов LSS.

7. Методом изотопного обмена водорода в системе «молекулярный водород–кермет» исследована кинетика перераспределения изотопов водорода между молекулярным водородом в газовой фазе и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ в интервале температур 400–800 °С при общем давлении молекулярного водорода 2 мбар.

8. Методом изотопного обмена водорода в системе «метан–водород–кермет» исследована кинетика перераспределения изотопов водорода между метаном в газовой фазе и керметом Ni-LSS10 в интервале температур 300–450 °С при общем давлении смеси метан + водород 2 мбар, содержащей 5, 10, 20 и 95 мол.% метана.

9. Получены зависимости общей скорости обмена водорода, скорости межфазного обмена водорода, скорости диссоциативной адсорбции метана и инкорпорирования водорода из адсорбционных форм метана в оксид в зависимости от содержания стронция в LSS и температуры в системе «метан–оксид» для LSS; температурные зависимости общей скорости обмена водорода в системе «молекулярный водород–кермет» для керметов Ni-YSZ и Ni-LSS10; зависимости скорости межфазного обмена водорода от температуры и парциального давления метана и молекулярного водорода в системе «метан–водород–кермет» для Ni-LSS10.

10. Выявлены скоростьопределяющие стадии обмена водорода между метаном и оксидами LSS в системе «метан–оксид», между молекулярным водородом в газовой фазе и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ в системе «молекулярный водород–кермет», а также между метаном, молекулярным водородом и Ni-LSS10 в системе «метан–водород–кермет».

На защиту выносятся следующие положения:

1. *Теория пяти типов обмена* для описания перераспределения изотопов между конденсированной фазой и молекулами газовой фазы, содержащими четыре атома одного сорта.

2. Методика эксперимента по изотопному обмену водорода между метаном в газовой фазе и материалами на основе протонпроводящих оксидов в смесях метан + водород с различным содержанием метана, в том числе способ расчета концентрации компонентов газовой фазы, включая изотопологи метана, из данных масс-спектрометрии на основе нейросетевого алгоритма.

3. Зависимости мольных долей изотопологов метана и молекулярного водорода в газовой фазе от времени в системах «метан–оксид» на образцах LSS2, LSS5, LSS10 в интервале

температур 400–700 °С при 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 мол.% метана; «молекулярный водород–кермет» на образцах Ni-LSS10 и Ni-YSZ в интервале температур 400–800 °С при 2 мбар водорода; «метан–водород–кермет» на образцах Ni-LSS10 в температурном диапазоне 300–450 °С при 2 мбар смеси метан + водород, содержащей 5, 10 и 20 мол.% метана.

4. Вклады пяти типов обмена водорода и соотношения между ними для образцов LSS2, LSS5, LSS10, Ni-LSS10 и вклады трёх типов обмена² для образцов Ni-LSS10 и Ni-YSZ, полученные по результатам обработки временных зависимостей концентраций изотопологов метана и водорода, соответственно, для систем «метан–оксид», «молекулярный водород–кермет» и «метан–водород–кермет».

5. Физико-химические модели диссоциативной адсорбции метана и изотопно-кинетические уравнения для описания кинетики изотопного обмена водорода между метаном в газовой фазе и LSS, между молекулярным водородом в газовой фазе и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ, между метаном в газовой фазе и Ni-LSS10.

6. Скоростьопределяющие стадии обмена водорода в системах «метан–оксид», «молекулярный водород–кермет» и «метан–водород–кермет».

Научная новизна. Разработана новая *теория пяти типов обмена* для описания перераспределения изотопов между конденсированной фазой и молекулами в газовой фазе, содержащими четыре атома одного сорта. Показана кинетическая различимость пяти типов обмена. Продемонстрировано, что любая физико-химическая модель для описания обмена водорода между метаном и твердым телом может быть выражена через скорости пяти типов обмена водорода. Предложена физико-химическая модель диссоциативной адсорбции метана с участием водородсодержащих форм с различной энергией связи и рассмотрены частные случаи данной модели, включающие двухступенчатую модель диссоциативной адсорбции метана и модель диссоциативной адсорбции метана с параллельными стадиями диссоциации. Разработаны математические критерии (*c*-параметры) и алгоритм для выбора физико-химической модели обмена на основе соотношения скоростей пяти типов обмена водорода. Впервые показана возможность применения метода изотопного обмена водорода для анализа кинетики взаимодействия метана газовой фазы с материалами на основе протонпроводящих оксидов.

² Кинетические типы обмена водорода отличаются количеством атомов водорода, обмениваемых за один элементарный акт обмена между водородом в газовой фазе и твердым телом: r_0 -тип обмена осуществляется без участия атомов водорода твердого тела; r_1 -тип – обмен с участием одного атома водорода молекулы и твердого тела; r_2 -тип – обмен с участием двух атомов водорода молекулы и твердого тела

Показано, что разработанная теория может быть использована не только для описания экспериментальных данных, полученных в рамках настоящей диссертационной работы, но и для описания взятых из литературных источников данных в системах «метан–твердое тело» на примерах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гидратированного Al_2SiO_5 , «метан–водород–металл» на примере металлического Ni, «метан–жидкость» на примере суперкислоты $\text{HSO}_3\text{F}:\text{SbF}_5$, «этилен–металл» на примере Ni, «метанол–водород–металл» на примере Pd.

Разработана методика проведения экспериментов по изотопному обмену водорода в метансодержащих атмосферах с материалами на основе протонпроводящих оксидов. Разработан способ определения концентрации CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 , CO , CO_2 , H_2 , D_2 , HD , H_2O , N_2 в газовой фазе методом масс-спектрометрии, на основе нейронной сети в условиях перекрывания масс-спектров индивидуальных компонентов.

Показана возможность инкорпорирования водорода из метана газовой фазы в перовскиты с протонной проводимостью на основе LSS методами ^1H ЯМР и изотопного обмена водорода.

Методом изотопного обмена водорода в системе «молекулярный водород–кермет» показано, что стадия переноса адатомов водорода к трёхфазной границе (*спилловер* эффект) является скоростьюопределяющей для керметов Ni-LSS10 и Ni-YSZ. Показано, что скорость поверхностной диффузии к трёхфазной границе (ТФГ) на фазе LSS10 кермета Ni-LSS10 существенно выше, чем на фазе YSZ в кермете Ni-YSZ в интервале температуры 400–600 °С при $P_{\text{H}_2} = 2$ мбар.

Методами изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид», ^1H ЯМР, рамановской спектроскопии и ТФП установлено наличие водородсодержащих адсорбционных форм с различной атомностью, что объясняется ступенчатой диссоциацией метана на поверхности LSS. Это приводит к выделению аморфного углерода при температурах ≥ 800 °С.

Предложена физико-химическая модель для описания кинетики обмена водорода в системе «метан–водород–кермет». Установлено, что скоростьюопределяющей стадией обмена водорода между метаном в газовой фазе и керметом Ni-LSS10 является обмен между водородсодержащими адсорбционными формами с различной энергией связи с поверхностью. Показано, что водородсодержащие формы на поверхности Ni в Ni-LSS10 участвуют в стадии быстрого переноса водорода к ТФГ (*спилловер* эффект) и последующем инкорпорировании в структуру LSS10.

Методом изотопного обмена водорода в системе «метан–кермет» впервые показана возможность образования этана, этилена и ацетилена за счет димеризации метана на поверхности кермета Ni-LSS10.

Теоретическая значимость. Теория пяти типов обмена может быть использована для описания кинетики перераспределения изотопов между конденсированной фазой и любыми молекулами газовой фазы, содержащими четыре атома одного сорта (CD_4 , C_2D_4 , $^{13}C_4H_{10}$, CD_3COOD , CD_3OD , $CD_3CD=O$, $^{13}C_4H_8$ и т.п.). Предложенные модели могут быть использованы в гетерогенном катализе для обработки экспериментальных данных по изотопному обмену водорода между метаном и твердым телом в системах «метан–твердое тело» и «метан–водород–твердое тело». Это позволяет исследовать механизм каталитической конверсии метана в пространстве топливного электрода электрохимических устройств (ПКТЭ, ПКЭ).

Практическая значимость. Разработанный алгоритм выбора физико-химической модели может быть использован для описания кинетики обмена водорода между метаном и конденсированной фазой в рамках теории пяти типов обмена.

Методика изотопного обмена водорода в метансодержащих атмосферах позволяет исследовать различные электрохимические материалы, содержащие инкорпорированный водород, а также определять элементарные стадии обмена водорода и основные кинетические параметры, что имеет значение для материаловедения при создании электрохимических устройств, таких, как протонно-керамические топливные элементы, электролизеры и мембранные реакторы.

Предложенный способ на основе нейросетевого алгоритма может быть использован для анализа состава газовой фазы в условиях перекрытия масс-спектров индивидуальных компонентов газовой фазы. Данный способ позволяет изучать кинетику протекания химических реакций методом масс-спектрометрии в условиях одновременного присутствия в газовой фазе нескольких компонентов и их изотопологов.

Результаты исследования кинетики перераспределения изотопов в системе «метан–оксид» показывают, что протонпроводящие оксиды на основе LSS являются перспективными компонентами электродных материалов ПКТЭ и ПКЭ для конверсии метана и получения водорода высокой чистоты. Сведения о кинетике изотопного обмена водорода в системах «метан–оксид», «молекулярный водород–кермет» и «метан–водород–кермет» могут служить основой для разработки новых функциональных материалов на основе скандата лантана для использования в протоннокерамических электрохимических устройствах.

Обнаруженные продукты димеризации метана в контакте с Ni-LSS10 при температурах 100–450 °С в атмосфере смеси метан + водород, содержащей 95 мол. % метана, позволяют в перспективе рассматривать данный процесс для получения этилена и ацетилена.

Личный вклад автора. Вывод изотопно-кинетических уравнений для теории пяти типов обмена, анализ кинетической различимости пяти типов обмена. Вывод кинетических уравнений

физико-химических моделей для описания кинетики обмена водорода в системе «метан–твёрдое тело». Постановка методики изотопного обмена водорода в системах «метан–оксид» и «метан–водород–кермет». Проведение экспериментов по изотопному обмену водорода в системах «метан–оксид», «молекулярный водород–кермет», «метан–водород–кермет». Обработка результатов экспериментов по изотопному обмену водорода. Разработка способа определения концентрации компонентов газовой фазы на основе нейронной сети.

Постановка цели и задач, формулировка основных положений теории пяти типов обмена, выбор объектов исследования и методов их характеристики, а также обсуждение и интерпретация полученных результатов осуществлялась совместно с научным руководителем доц., д-ром хим. наук Ананьевым Максимом Васильевичем.

Синтез образцов LSS2, LSS5 и LSS10 выполняла канд. хим. наук Строева А. Ю. Получение композитов NiO-LSS10 и NiO-YSZ выполняли науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН, канд. хим. наук Тропин Е. С. и инж. ИВТЭ УрО РАН Солодянкина Д. М. Восстановление образцов NiO-LSS10 и NiO-YSZ в водороде выполнял вед. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН, д-р хим. наук Осинкин Д. А.

Измерения методом ^1H ЯМР и первичная обработка полученных данных была выполнена гл. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН, д-р хим. наук Денисовой Т. А. и ст. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН, канд. хим. наук Журавлевым Н. А. Расчеты методом функционала плотности были выполнены ст. науч. сотр. ИФМ им. Н. М. Михеева УрО РАН, канд. физ.-мат. наук Белозеровым А. С. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были выполнены д-р хим. наук, вед. науч. сотр. Фетисовым А. В. в ЦКП «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН. Изучение образцов выполнялась с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества». Фазовый состав образцов определяла науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН Ходимчук А. В., удельную поверхность образцов измеряла инж. ИВТЭ УрО РАН Солодянкина Д. М. и ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН, канд. хим. наук Поротникова Н. М. Измерения методом рамановской спектроскопии выполняла ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН, канд. техн. наук Вовкотруб Э. Г. Измерения методом растровой электронной микроскопии выполнялись канд. хим. наук Фарленковым А. С. Подготовка шлифов керметов Ni-LSS10 и Ni-YSZ осуществлялась Кисимовым А. А.

Выражаю благодарность гл. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН, д-р хим. наук Курумчину Э. Х., ст. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН, канд. хим. наук Сунцову А. Ю., а также CNRS Researcher, IC2MP, University of Poitiers, PhD Nicolas Bion за обсуждение результатов проделанной работы.

Оценка достоверности результатов исследования. Достоверность результатов работы обосновывается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных экспериментальных и теоретических методов исследования, реализованных на современном оборудовании. Обработку экспериментальных данных

осуществляли с учетом величины инструментальных погрешностей приборов. Уточнение кинетических параметров и оценку их точности выполняли с использованием метода наименьших квадратов, качество обработки экспериментальных данных оценивали на основании значений коэффициента детерминации и среднеквадратической ошибки. Интерпретация полученных данных осуществлялась с учетом имеющейся в литературе информации по теме исследования.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях, семинарах и симпозиумах: XXVIII Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Екатеринбург, 25–27 апреля 2018 г.; XXIX Российской молодёжной научной конференции с международным участием, посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Екатеринбург, 23–26 апреля 2019 г.; International Symposium on Isotopic Studies in Catalysis and Electrocatalysis. Франция, г. Пуатье, 3–4 июля 2019 г.; XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием). г. Нальчик, 21–25 сентября 2020 г.; XXXI Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 90-летию со дня рождения профессора В.М. Жуковского. г. Екатеринбург, 20–23 апреля 2021 года.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в четырёх статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикаций основных научных результатов и входящих в международные базы цитирования Web of Science (WoS) и Scopus, а также в шести тезисах докладов, представленных на всероссийских и международных конференциях

Структура и объем диссертации. Текст диссертационной работы состоит из введения, трёх глав, выводов, перспектив дальнейшей разработки темы и списка использованных источников. Работа изложена на 200 страницах, содержит 42 рисунка и 19 таблиц. Список литературы содержит 246 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении проводится обоснование актуальности и степени разработанности темы работы; формулируются цель и задачи исследования; описываются объект и предмет исследования; представлены положения, выносимые на защиту; описывается научная новизна, теоретическая и практическая значимости полученных результатов; приводятся сведения о личном вкладе автора, оценке достоверности работы; описываются апробация полученных результатов и структура работы; приводится количество публикаций.

В первой главе приводится анализ литературы по существующим подходам к описанию кинетики изотопного обмена между твердым телом и молекулами, содержащими два / четыре атома одного сорта; анализируются работы по материалам, содержащим и не содержащим структурный водород; излагаются основные положения работ по исследованию взаимодействия компонентов газовой фазы, таких, как вода и молекулярный водород, с протонпроводящими перовскитами $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ScO}_{3-y/2}$.

Во второй главе описываются методы получения и исследования материалов на основе протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ScO}_{3-y/2}$. Фазовый состав порошков LSS контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D/MAX-2200 (RIGAKU, Япония). Удельную поверхность материалов измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на приборе Сорби N 4.1 (МЕТА, Россия). Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Поверхность исследуемых образцов до и после экспериментов по изотопному обмену водорода изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на рамановском спектрометре-микроскопе Renishaw U 1000 (Renishaw, Англия). Исследование водородсодержащих форм на поверхности и в объеме LSS выполняли методом ^1H ЯМР на образце LSS5 на импульсном ЯМР спектрометре Agilent VNMR 400 (Agilent Technologies, США, 9.39Т). Элементный состав и электронное состояние атомов на поверхности LSS изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометрического комплекса Multiprob Compact, оснащенного энергоанализатором EA-125 (Scienta Omicron, Германия). Моделирование взаимодействия метана и LSS выполняли посредством *ab initio* метода теории функционала плотности (ТФП). Исследование кинетики перераспределения изотопов водорода в системах «метан–оксид», «молекулярный водород–кермет», «метан–водород–кермет» выполняли методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы на уникальной научной установке «Изотопный обмен», оснащенной квадрупольным масс-спектрометром Microvision 2 Vision 2000P (MKS instruments, США) с использованием детекторов чаши фарадея (мониторинг

сигналов 50-и массовых чисел) и вторичного ионного умножителя (мониторинг сигналов 15-и массовых чисел). Чистота использованных газов составляла: H_2 (об. доля 99.9999 %, природный изотопный состав), D_2 (об. доля 99.9999 %, обогащение 99.9 %), CH_4 (об. доля 99.999 %, природный изотопный состав), CD_4 (массовая доля 99 %, массовая доля молекулярного водорода 1%, степень обогащения дейтерием 99.3 %).

Приводится описание разработанной методики исследования изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы между метаном в газовой фазе и материалами на основе протонпроводящих оксидов, а также способа расчета концентраций компонентов газовой фазы на основе нейростевого алгоритма и его обучение. Принципиальная схема установки изображена на рисунке 1. Результатами эксперимента были зависимости сигналов 15-и массовых чисел (1, 2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 28, 44 а. е. м) от времени.

Третья глава посвящена обсуждению результатов и состоит из четырех разделов. **В разделе 3.1** изложены основные положения и вывод изотопно-кинетических уравнений *теории пяти типов обмена*. Элементарные реакции пяти типов обмена в общем виде представлены в таблице 1, а основные величины, использованные в расчетах, приведены в таблице 2.

Сформулированы основные положения *теории пяти типов обмена*: в изотопном обмене участвуют молекулы метана, содержащие четыре атома водорода, представленные двумя разновидностями изотопов: дейтерием (D) и протием (H); в состоянии изотопного равновесия

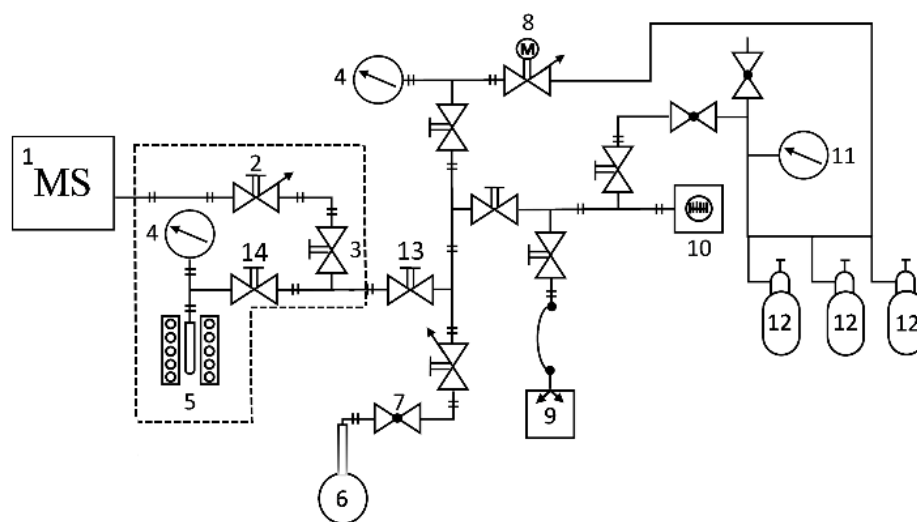


Рисунок 1 – (А) Схематическое изображение экспериментальной установки для изотопно-кинетических исследований: 1 – масс-спектрометр; 2 – вакуумный кран тонкой настройки; 3 – вакуумный кран Т-типа; 4 – датчики низкого давления; 5 – реактор с образцом; 6 – сосуд с CD_4 ; 7 – запорный вентиль высокого давления; 8 – вакуумный кран тонкой настройки с электромеханическим управлением; 9 – форвакуумный насос; 10 – турбомолекулярный насос; 11 – датчик высокого давления; 12 – сосуды с особо чистыми газами; 13 – вакуумный кран реакционного объема; 14 – вакуумный кран реактора

распределение изотопов водорода в метане подчиняется биномиальному закону распределения; обмен осуществляется на границе раздела газовая фаза–твёрдое тело; количество водорода на поверхности и в структуре твёрдого тела полагается соизмеримым с количеством водорода в газовой фазе; кинетика изотопного обмена водорода не лимитируется диффузией по газовой фазе и объёму твёрдого тела; поверхность конденсированной фазы однородна т.е. обменивающиеся атомы водорода в любой точке поверхности твёрдого тела равноценно обменоспособны; для промежуточных частиц выполняется принцип изотопной квазистационарности и принцип детального равновесия, в соответствии с которыми концентрация интермедиатов, участвующих в обмене, не зависит от времени;

Таблица 1 – Уравнения реакций пяти типов обмена водорода между метаном и конденсированной фазой; H_S/D_S – протий и дейтерий в твёрдом теле; X – произвольный изотоп водорода протий или дейтерий; индекс m соответствует метану.

Тип обмена	Уравнение реакции
r_0^m -тип	$CD_4 + CH_4 \rightleftharpoons 2CD_2H_2$
r_1^m -тип	$CX_3D + H_S \rightleftharpoons D_S + CX_3H$
r_2^m -тип	$CX_2D_2 + 2H_S \rightleftharpoons 2D_S + CX_2H_2$
r_3^m -тип	$CXD_3 + 3H_S \rightleftharpoons 3D_S + CXH_3$
r_4^m -тип	$CD_4 + 4H_S \rightleftharpoons 4D_S + CH_4$

Таблица 2 – Кинетические параметры и переменные, используемые для описания перераспределения изотопов водорода между метаном и конденсированной фазой в рамках теории пяти типов обмена; i – соответствует номеру типа обмена; x – мольная доля изотопологов метана.

Наименование	Уравнение
Средняя доля дейтерия в метане (δ^m)	$\delta^m = \frac{x_{CH_3D}}{4} + \frac{x_{CH_2D_2}}{2} + \frac{3}{4}x_{CHD_3} + x_{CD_4}$
Переменные (Y_i), характеризующие отклонение мольной доли изотопологов метана от изотопно-равновесной мольной доли	$Y_0 = x_{CH_4} - (1 - \delta^m)^4$
	$Y_1 = 4\delta^m(1 - \delta^m)^3 - x_{CH_3D}$
	$Y_2 = 6\delta^{m^2}(1 - \delta^m)^2 - x_{CH_2D_2}$
	$Y_3 = 4\delta^{m^3}(1 - \delta^m) - x_{CHD_3}$
	$Y_4 = x_{CD_4} - \delta^{m^4}$
Общая скорость обмена водорода между метаном и твёрдым телом (r^m)	$r^m = \sum_{i=0}^4 r_i^m$
Скорость межфазного обмена водорода между метаном и твёрдым телом (r_H^m)	$r_H^m = \sum_{i=0}^4 \frac{i \cdot r_i^m}{4}$
Вклад i -го типа обмена (χ_i) в общую скорость	$\chi_i = r_i^m / r^m$

обмен каждого атома водорода молекулы метана протекает независимо от других атомов водорода в молекуле; вклад изотопных эффектов в обмен пренебрежимо мал.

Показано, что пять типов обмена водорода между метаном и конденсированной фазой являются кинетически различимыми, что позволяет использовать разработанную теорию для описания любой физико-химической модели обмена водорода между метаном и конденсированной фазой. На рисунке 2 представлены примеры использования *теории пяти типов обмена* на полученных нами и взятых из литературы экспериментальных данных.

Показана взаимосвязь между вкладами пяти типов обмена водорода и количеством скоростьопределяющих элементарных стадий, а также атомностью водородсодержащих адсорбционных форм. На рисунке 3 представлен пример взаимосвязи между вкладами пяти типов обмена для двухступенчатой модели диссоциативной адсорбции метана, состоящей из двух последовательных стадий: диссоциативной адсорбции метана (см. рисунок 3, уравнение (1)) с образованием адсорбционных форм на поверхности оксида и инкорпорирования водорода (см. рисунок 3, уравнение (2)) из адсорбционных форм в структуру оксида. В таблице 3 приведены некоторые из рассмотренных моделей обмена водорода между метаном и конденсированной фазой, а также их графы переноса атомов. Подстрочным индексам a и s соответствуют водородсодержащие формы с различной энергией связи: слабо и сильно связанные, соответственно. Установлено, что для всех рассмотренных моделей соотношения вкладов пяти типов обмена, называемые c -параметрами ($c_1 = 6 \frac{\sqrt{\chi_0^m \chi_4^m}}{\chi_2^m}$, $c_2 = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\chi_1^m \chi_3^m}}{\chi_2^m}$, $c_3 = \frac{4}{\sqrt{6}} \frac{\sqrt{\chi_4^m \chi_2^m}}{\chi_3^m}$, $c_4 = \frac{4}{\sqrt{6}} \frac{\sqrt{\chi_0^m \chi_2^m}}{\chi_1^m}$) принимают различные значения для разных моделей. На основании значений c -параметров, определяемых из результатов обработки экспериментальных данных в рамках *теории пяти типов обмена* и являющихся математическим критерием выбора модели был разработан алгоритм выбора физико-химической модели обмена.

В разделе 3.2 изложены результаты исследования кинетики взаимодействия метана с протонпроводящими оксидами LSS (с содержанием стронция 2, 5 и 10 ат.%) методом изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» в интервале температур 400–700 °С при общем давлении 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 мол.% метана. Установлено, что средняя доля углерода в газовой фазе оставалась постоянной в интервале температур 400–700 °С, что указывает на отсутствие протекания реакции полной диссоциации метана ($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$) на поверхности LSS. При температуре 800 °С отмечено снижение средней доли углерода в газовой фазе и увеличение мольной доли водорода, что соответствует полной диссоциации метана на поверхности LSS5. Полученный результат подтверждается результатами анализа поверхности LSS5 после эксперимента при 800 °С методом рамановской спектроскопии, в ходе которого были обнаружены линии 1341 и 1595 см^{-1} , соответствующие аморфному углероду.

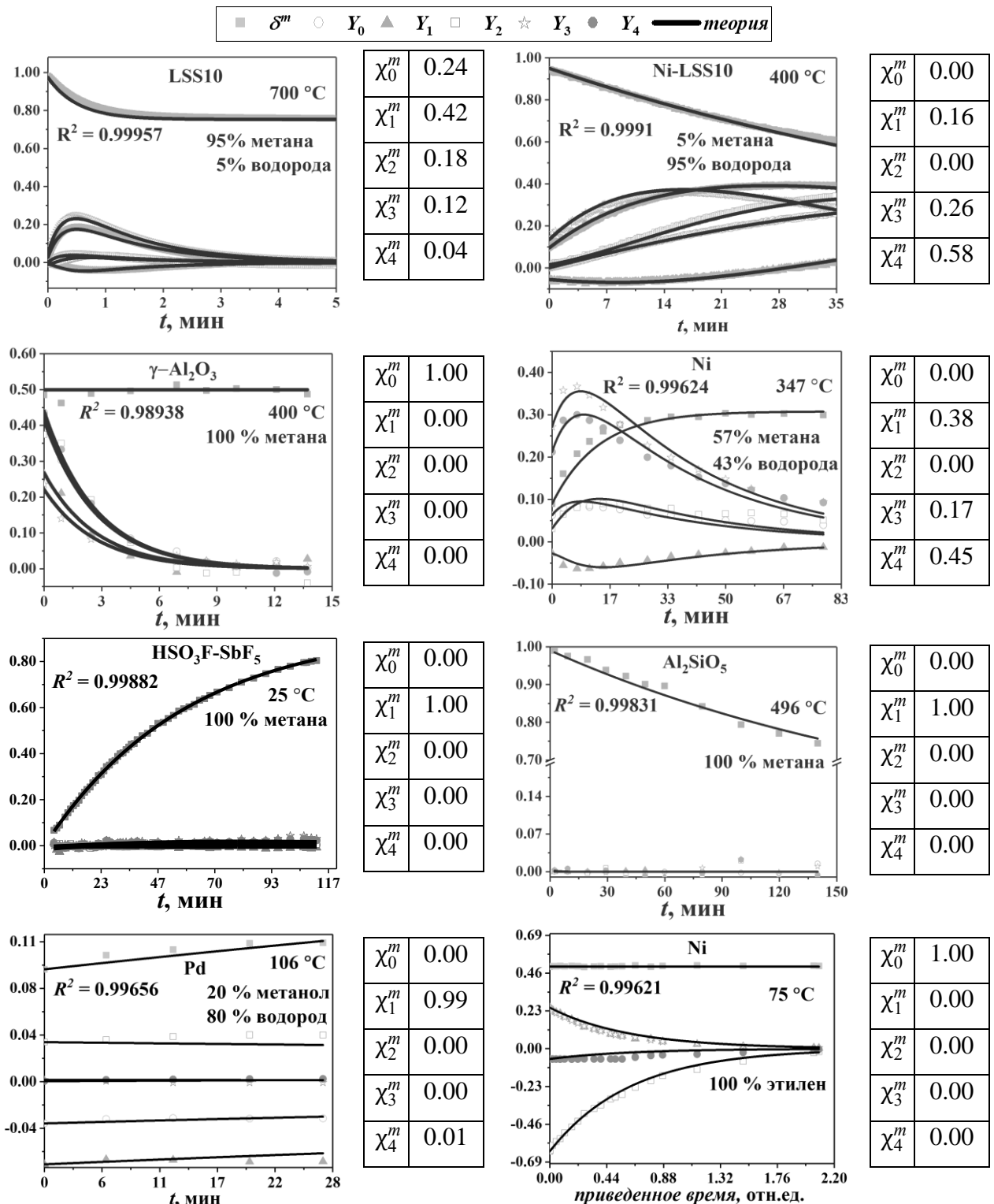
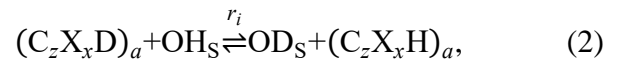
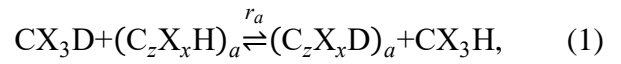
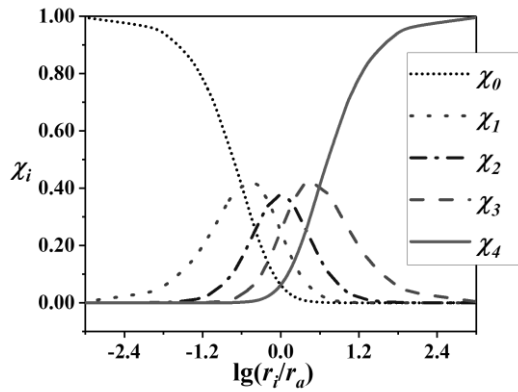


Рисунок 2 – Примеры обработки экспериментальных данных в рамках теории пяти типов обмена, полученных нами на оксиде LSS10 в системе «метан–оксид» и кермете Ni-LSS10 в системе «метан–водород–кермет», а также литературных данных для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5] и Al_2SiO_5 [6] в системе «метан–твёрдое тело», Ni [7, 8] в системе «метан–водород–металл» и «этилен–металл», $\text{HSO}_3\text{F}:\text{SbF}_5$ [9] в системе «метан–жидкость», а также Pd [10] в системе «метанол–водород–металл».



где $z = 1, 0$ $x = 0 - 3$

$(C_zX_xH)_a / (C_zX_xD)_a$ – водородсодержащие адсорбционные формы

OH_S / OD_S – инкорпорированный водород в твердом теле

Рисунок 3 – Зависимость вкладов пяти типов от соотношения скоростей диссоциативной адсорбции (1) и инкорпорирования (2) для двухступенчатой модели обмена водорода между метаном и твердым телом

Таблица 3 – Графы переноса атомов и значения c -параметров для некоторых из предложенных моделей: двухступенчатой модели диссоциативной адсорбции метана (Модель 1); модели диссоциативной адсорбции метана с параллельными стадиями диссоциации (Модель 2); модели диссоциативной адсорбции метана с участием метильной формы (Модель 3) и модели диссоциативной адсорбции метана с рядом последовательных стадий диссоциации (Модель 4)

Модель	Граф переноса атомов	c_1	c_2	c_3	c_4
1 ($z = 1, 0$) ($x = 1-4$)	$CH_4 \quad (C_zH_x)_a \quad H_S$ 	$c_1 = 1$	$c_2 = 1$	$c_3 = 1$	$c_4 = 1$
2		$0 < c_1 \ll \infty$	$0 < c_2 \ll \infty$	$0 < c_3 \ll \infty$	$0 < c_4 \ll \infty$
3		$0 < c_1 \ll 1$	$c_2 = 0.87$	$0 < c_3 \ll 1$	$c_4 = 0.94$
4		$0 < c_1 < 1$	$0 < c_2 < 1$	$0 < c_3 < 1$	$0 < c_4 < 1$

Методом рамановской спектроскопии показано наличие на поверхности LSS водородсодержащих адсорбционных форм метана, что согласуется с результатами расчета энергии адсорбции различных форм метана методом ТФП.

Анализ кинетики перераспределения изотопов водорода между метаном и LSS был выполнен в рамках *теории пяти типов обмена*, двухступенчатой модели диссоциативной адсорбции метана (см. рисунок 4 (А)–(В)) и модели диссоциативной адсорбции метана с параллельными стадиями диссоциации. Установлено, что скоростьюопределяющей стадией обмена для образцов LSS2 и LSS5 является инкорпорирование водорода из адсорбционных форм в структуру оксида. В случае образца LSS10 стадии диссоциативной адсорбции метана и инкорпорирования водорода являются конкурирующими. Анализ кинетики перераспределения изотопов водорода между метаном и LSS в рамках модели диссоциативной адсорбции метана с параллельными стадиями диссоциации показал, что инкорпорирование водорода происходит с образованием на поверхности LSS водородсодержащих адсорбционных форм $(\text{CH}_x)_a$ ($x = 1-3$). Граф переноса атомов физико-химической модели обмена водорода между метаном и LSS представлен в таблице 3 (Модель 2).

Увеличение содержания стронция в LSS приводит к увеличению мольной доли водорода в LSS (см. рисунок 5 (Б)) и возрастанию скорости межфазного обмена водорода между метаном и LSS. Расчеты методом ТФП показали, что адсорбционные формы $(\text{CH}_x)_a$ могут быть локализованы в вакантных позициях кислорода поверхности LSS.

Методами изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» и ^1H ЯМР, показана возможность инкорпорирования водорода из метана газовой фазы в структуру LSS (см. рисунок 5 (А) и (Б)). На спектрах ^1H ЯМР (см. рисунок 5 (А)) наблюдаются две основных линии, связанные со структурным водородом оксида (1.1–1.7 м.д.) и водородом на поверхности (2.4–8.4 м.д.). Увеличение температуры приводит к росту относительной интенсивности пика, соответствующего водороду на поверхности LSS, что может указывать на присутствие различных водородсодержащих форм и согласуется с результатами рамановской спектроскопии, РФЭС и ТФП.

Сопоставление результатов рамановской спектроскопии, ^1H ЯМР и метода изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» позволяет сделать вывод о том, что диссоциация метана протекает ступенчато. Повышение температуры приводит к увеличению мольной доли водорода в оксиде LSS и говорит об увеличении количества адсорбционных форм $(\text{CH}_x)_a$ с меньшей атомностью по водороду. Увеличение температуры до 800 °С приводит к полной диссоциации метана.

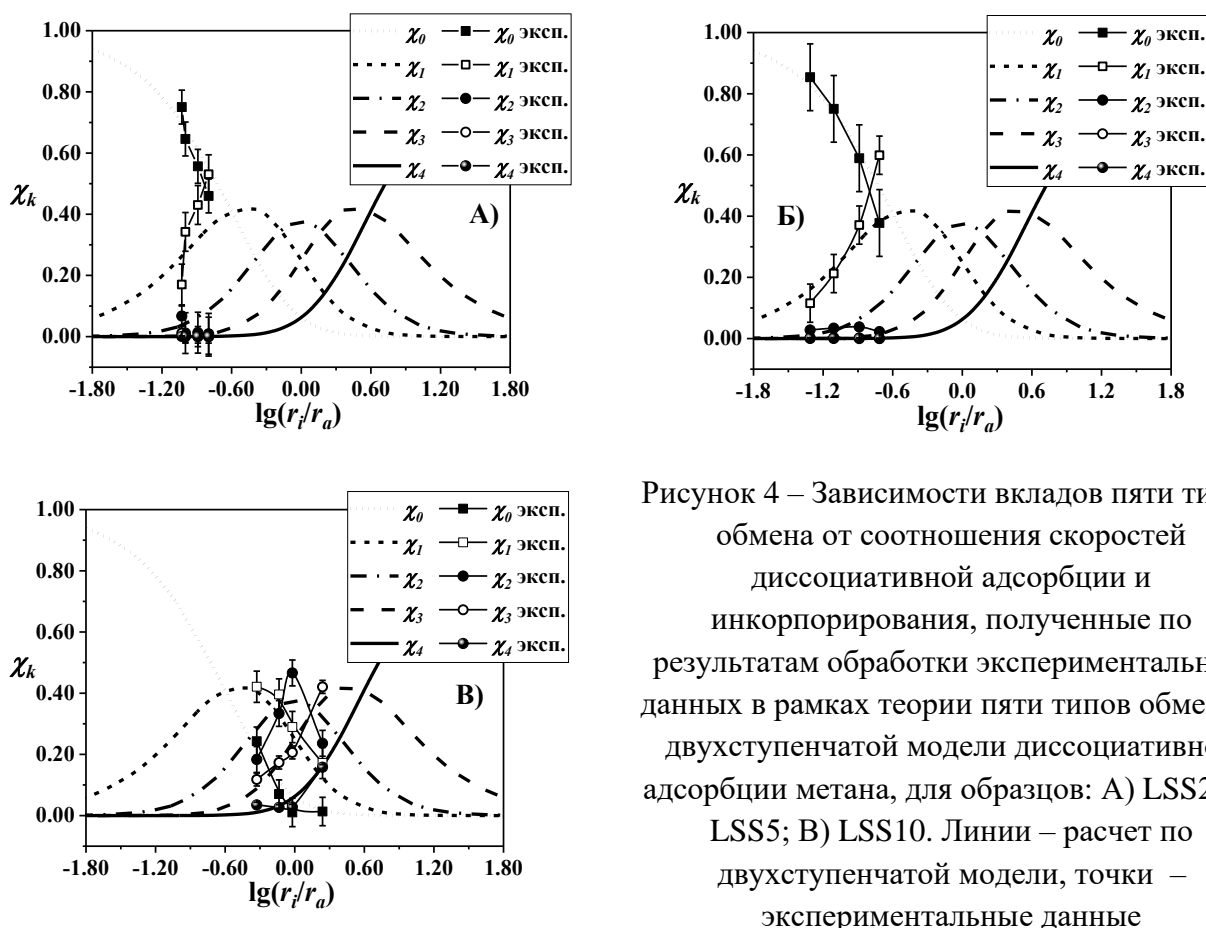


Рисунок 4 – Зависимости вкладов пяти типов обмена от соотношения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования, полученные по результатам обработки экспериментальных данных в рамках теории пяти типов обмена и двухступенчатой модели диссоциативной адсорбции метана, для образцов: А) LSS2; Б) LSS5; В) LSS10. Линии – расчет по двухступенчатой модели, точки – экспериментальные данные

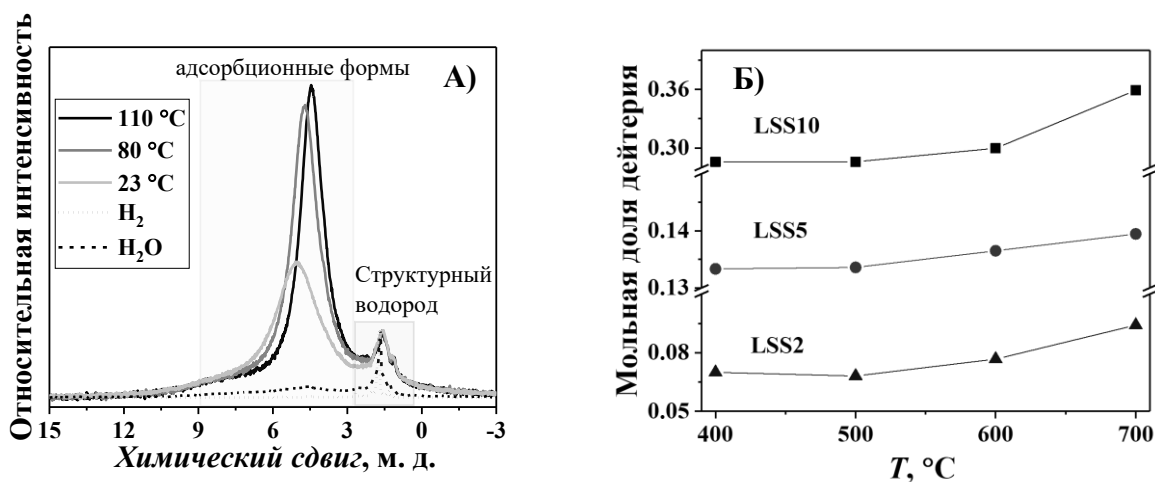


Рисунок 5 – А) ^1H ЯМР спектры образца LSS5 обожженного в 10 мбар смеси метан + водород (95 мол.% метана) при температуре 500 °C в сравнении со спектрами для LSS4 обожжённого в молекулярном водороде и воде [3]; Б) Температурные зависимости полного (поверхностного и объемного) содержания водорода в LSS, полученные методом изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» при 10 мбар смеси метан + водород (95 мол.% метана) в интервале температур 400–700 °C

В разделе 3.3 изложены результаты исследования кинетики взаимодействия водорода газовой фазы с керметами Ni-LSS10 и Ni-YSZ. Для обработки экспериментальных данных была использована *теория трёх типов обмена*. Основные уравнения и величины, использованные в расчетах представлены в таблице 4.

Значения вкладов трёх типов обмена для образцов Ni-LSS10 и Ni-YSZ представлены в таблице 5. Для обоих керметов во всем исследованном интервале температур вклад r_1^h -типа не является преобладающим ($\chi_1 \leq 0.21$) (см. таблицу 5). Участие ТФГ связано со стадией *спилловера*: диффузии адатомов водорода по поверхности в направлении ТФГ.

Установлено, что кинетика обмена водорода на Ni-YSZ включает несколько параллельных маршрутов диффузии водорода: диффузия водорода по поверхности и в объеме Ni в направлении ТФГ, поверхностная диффузия водорода на YSZ в направлении к ТФГ. На рисунке 6 (А) изображена принципиальная схема физико-химической модели обмена водорода на Ni-YSZ в виде графа переноса атомов.

Таблица 4 – Уравнения реакций трёх типов обмена водорода между газовой фазой и твердым телом и основные кинетические параметры *теории трёх типов обмена водорода*; индекс h соответствует водороду газовой фазы.

Тип обмена	Уравнение реакции	Общая скорость обмена водорода	Скорость межфазного обмена водорода	Вклады трёх типов обмена водорода
r_0^h -тип	$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$	$r^h = \sum_{i=0}^2 r_i^h$	$r_H^h = \sum_{i=0}^2 \frac{i \cdot r_i^h}{2}$	$\chi_0 = r_0^h / r^h$
r_1^h -тип	$XD + H_S \rightleftharpoons D_S + HX$			$\chi_1 = r_1^h / r^h$
r_2^h -тип	$D_2 + 2H_S \rightleftharpoons 2D_S + H_2$			$\chi_2 = r_2^h / r^h$

Таблица 5 – Значения вкладов трёх типов обмена водорода и R^2 – фактор; погрешность определения значений вкладов составляла ± 0.01 .

Т, °С	Ni-YSZ				Ni-LSS10			
	χ_0	χ_1	χ_2	R^2	χ_0	χ_1	χ_2	R^2
400	0.81	0.14	0.05	0.99996	0.50	0	0.50	0.99995
450	0.80	0.15	0.05	0.99996				
500	0.79	0.16	0.05	0.99998	0.58	0	0.42	0.99996
550	0.79	0.16	0.05	0.99996				
600	0.79	0.16	0.05	0.99996	0.66	0	0.33	0.99995
650	0.80	0.16	0.04	0.99996				
700	0.77	0.18	0.05	0.99996	0.69	0.13	0.19	0.99996
750	0.77	0.19	0.04	0.99998				
800	0.80	0.16	0.04	0.99998	0.63	0.21	0.16	0.99998

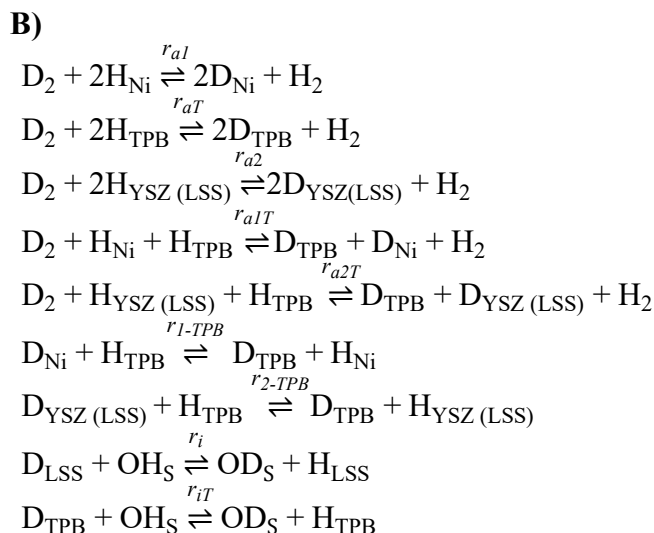
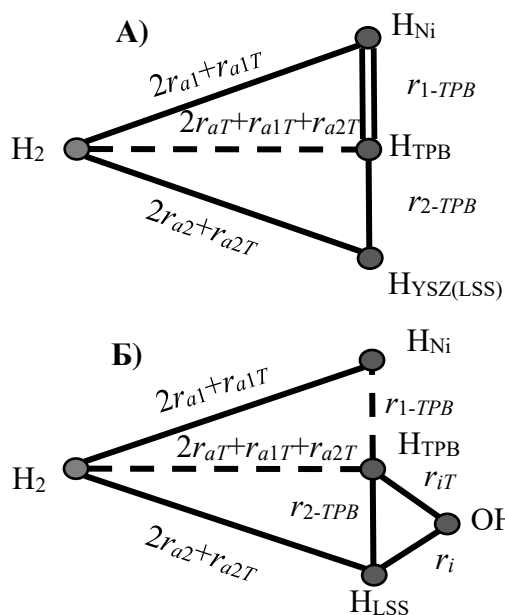


Рисунок 6 – Графы переноса атомов для физико-химических моделей обмена водорода на поверхности керметов Ni-LSS10 и Ni-YSZ; А) Физико-химическая модель обмена водорода на Ni-YSZ и Ni-LSS10 при $T > 600$ °С; Б) Физико-химическая модель обмена водорода на Ni-LSS10 при $T \leq 600$ °С; пунктирные линии показывают стадии, скоростью которых можно пренебречь; В) уравнения элементарных реакций обмена водорода

Из приведенных в таблице 5 значений вкладов трёх типов обмена видно, что при $T > 600$ °С кинетика обмена водорода на Ni-LSS10 близка к кинетике обмена на Ni-YSZ. Значения вкладов трёх типов обмена при $T \leq 600$ °С указывают, что кинетика обмена водорода на Ni-LSS10, по-видимому, определяется быстрой стадией диффузии водорода по поверхности LSS10 в направлении к ТФГ (см. рисунок 6 (Б)), что подтверждается более высоким содержанием водорода в фазе LSS10 кермета Ni-LSS10 по сравнению с Ni-YSZ. Показано, что значения скорости межфазного обмена для Ni-LSS10 выше по сравнению с Ni-YSZ.

В разделе 3.4 изложены результаты исследования кинетики взаимодействия метана с керметом Ni-LSS10 в смеси метан + водород, содержащей 5, 10 и 20 мол.% метана. Установлено, что средняя доля углерода в газовой фазе остается постоянной в интервале температур 300–400 °С при общем давлении смеси метан + водород (10 мол. % метана) 2 мбар. Однако, снижение средней доли углерода в газовой фазе при 450 °С в смеси, содержащей 10 мол. % метана, а также при 400 °С в смеси, содержащей 20 мол. % метана, указывает на начало реакции полной диссоциации метана $CH_4 = C + H_2$. Анализ поверхности кермета Ni-LSS10 методом рамановской спектроскопии после измерений действительно показал наличие линий (1344, 1579 и 2710 cm^{-1}), соответствующих графиту.

Анализ кинетики перераспределения изотопов в системе «метан–водород–кермет» выявил существование двух параллельных процессов обмена водорода с керметом Ni-LSS10: первый

процесс связан с обменом между водородом в газовой фазе и керметом, второй – с обменом водорода между метаном в газовой фазе и керметом.

Зависимости концентраций изотопологов молекулярного водорода от времени были обработаны в рамках *теории трёх типов обмена*. Обработка показала, что скоростьопределяющая стадия обмена водорода между молекулярным водородом в газовой фазе и керметом Ni-LSS10 в смеси метан + водород связана с обменом между двумя типами водородсодержащих адсорбционных формам с различными энергиями адсорбции, например: H_{Ni} и H_{TPB} , H_{Ni} и H_{LSS} , H_{Ni} и OH_S , H_{Ni} и $(CH_x)_a$ ($x = 1-3$), H_{TPB} и H_{LSS} , H_{TPB} и OH_S , H_{TPB} и $(CH_x)_a$ ($x = 1-3$), H_{LSS} и OH_S , H_{LSS} и $(CH_x)_a$ ($x = 1-3$), OH_S и $(CH_x)_a$ ($x = 1-3$), где H_{Ni} , H_{LSS} и H_{TPB} представляют адатомы водорода на различных центрах адсорбции кермета Ni-LSS10, $(CH_x)_a$ являются адсорбционными формами метана с различным числом атомов водорода, а OH_S представляет инкорпорированный водород фазы LSS10.

Зависимости концентраций изотопологов метана от времени были обработаны в рамках *теории пяти типов обмена*. Полученные в разделах 3.2 и 3.3 экспериментальные данные, а также результаты обработки литературных данных [7] для Ni в системе «метан–водород–металл», в сравнении со значениями вкладов пяти типов обмена водорода и s -параметров, рассчитанных из результатов обработки экспериментальных данных для Ni-LSS10 в системе «метан–водород–кермет» позволили предложить схему для описания кинетики обмена водорода в системе «метан–водород–кермет» на Ni-LSS10 представленную на рисунке 7 (А). Вершинам графа переноса атомов соответствуют частицы, участвующие в обмене, ребрам – элементарные стадии обмена. Уравнения элементарных стадий обмена с порядковыми номерами, соответствующими линиям на рисунке 7 (А), представлены на рисунке 7 (Б). Штрихпунктирные линии относятся к элементарным стадиями обмена водорода между молекулярным водородом и Ni-LSS10, обнаруженным по результатам экспериментов в системе «молекулярный водород–кермет». В разделе 3.3 было показано, что H_{TPB} формы являются основными адсорбционными формами, ответственными за спилловер водорода в системе «молекулярный водород–кермет». Пунктирные линии соответствуют элементарным стадиям обмена водорода между метаном и LSS10, выявленным в ходе экспериментов по изотопному обмену водорода в системе «метан–оксид» при температурах ниже 600 °С. Штриховые линии соответствуют элементарным стадиям обмена водорода между метаном и Ni. Данные элементарные стадии были выбраны нами на основе результатов обработки литературных данных [7] по кинетике обмена водорода в системе «метан–водород–металл» на Ni в рамках *теории пяти типов обмена водорода*. Сплошные линии отвечают дополнительным элементарным стадиям обмена,

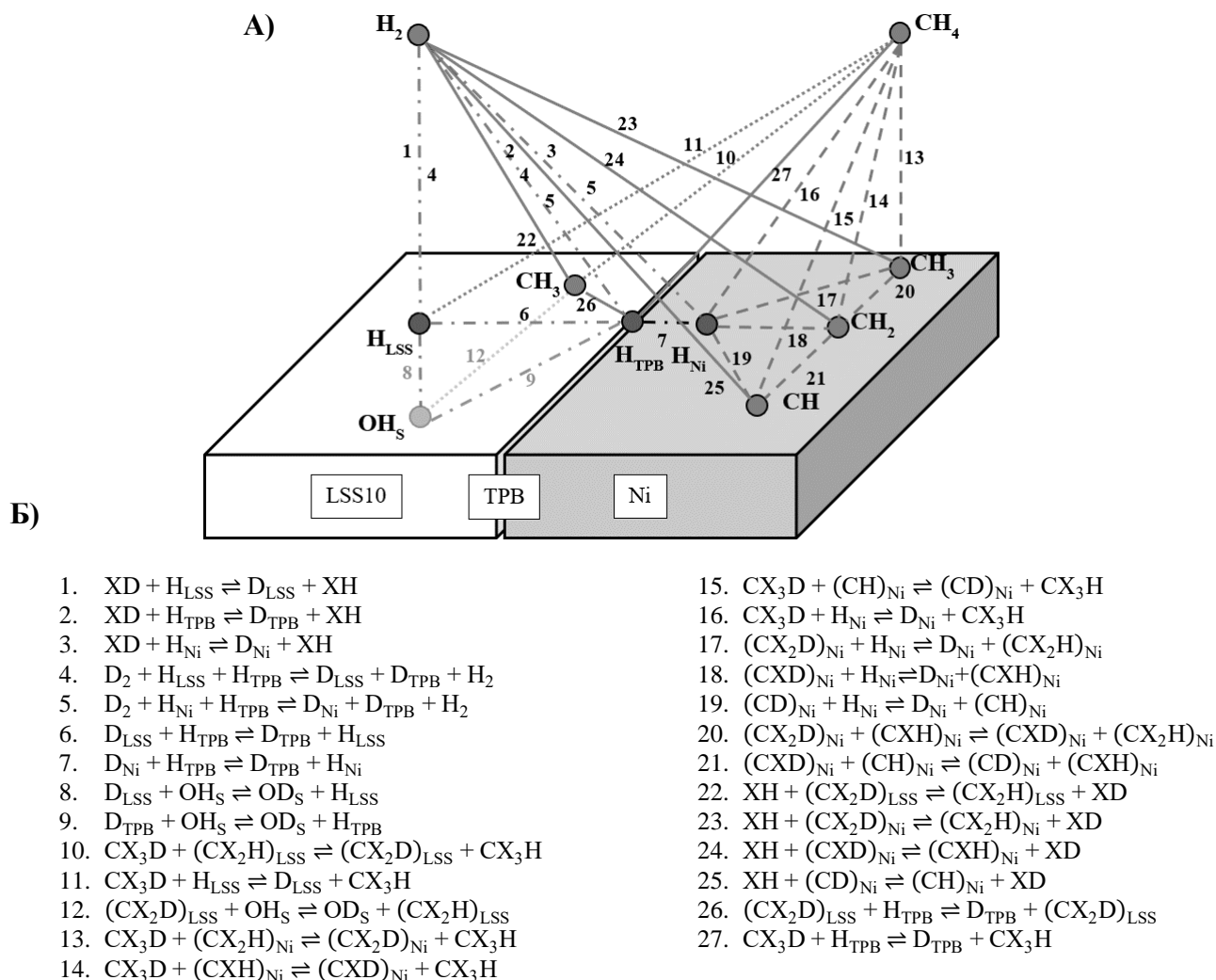


Рисунок 7 – А) Граф переноса атомов для физико-химической модели изотопного обмена водорода в системе «метан–водород–кермет»; Б) Основные элементарные стадии обмена одорода в системе «метан–водород–кермет», где X – произвольный изотоп водорода D или H

выявленным нами на основе полученных экспериментальных данных в системе «метан–водород–кермет» и анализа вкладов пяти типов обмена водорода и s -параметров.

Элементарные стадии 13–15 относятся к r_0^m -типу обмена, стадии 16, 17 и 20 относятся к r_1^m и r_2^m типам обмена. Элементарные стадии 18 и 21 относятся к r_2^m и r_3^m типам обмена, а стадия 19 к r_3^m и r_4^m типам обмена. Существование $(\text{CH}_x)_a$ форм в адсорбционном слое Ni согласуется с результатами работы [7], в которой автор также предположил существование различных $(\text{CH}_x)_a$ форм в адсорбционном слое Ni. Наличие элементарных стадий 22–27, представленных на рисунке 7 (А) сплошными линиями подтверждается результатами обработки экспериментальных данных в системе «метан–водород–кермет» в рамках теорий трёх и пяти типов обмена. Таким образом, элементарным стадиям 22 и 27 соответствуют r_1^h и r_1^m типы обмена. Стадиям 23, 24 и 25 соответствуют r_1^h , r_2^m , r_3^m и r_4^m типы обмена, а стадиям 26 – r_1^h , r_1^m и r_2^m типы обмена.

В системе «метан–водород–кермет» обнаружены сигналы массовых чисел 27, 28, 29 и 31 а. е. м. в интервале температур 100–450 °С при общем давлении 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 мол.% метана, что указывает на образование этана, этилена и ацетилен в данных условиях. Полученные результаты показывают, что кермет Ni-LSS10 является перспективным материалом для использования в таких электрохимических устройствах, как протонно-керамические мембранные реакторы для синтеза этана, этилена и ацетилен, а также получения водорода высокой чистоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработана *теория пяти типов обмена* для описания кинетики перераспределения изотопов между молекулами, содержащими четыре атома одного сорта и конденсированной фазой. Показано, что пять типов обмена являются кинетически различимыми и любая физико-химическая модель обмена может быть описана в рамках *теории пяти типов обмена*. Продемонстрирована применимость разработанной теории к системам: «метан–твердое тело», «метан–водород–твердое тело» и «метан–жидкость», «этилен–металл», «метанол–водород–металл» для таких объектов как: LSS, Ni-LSS10, γ -Al₂O₃, металлический Ni, суперкислота HSO₃F:SbF₅, гидратированный Al₂SiO₅ и Pd.

2. Разработана методика исследований изотопного обмена водорода между метаном в газовой фазе и материалами на основе протонпроводящих оксидов. Предложен оригинальный способ расчета концентраций компонентов газовой фазы, включая изотопологи метана, с учетом перекрытия масс-спектров индивидуальных компонентов газовой фазы на основе нейросетевого алгоритма.

3. Впервые сформулирована модель диссоциативной адсорбции метана с участием водородсодержащих форм с различной энергией связи, а также рассмотрены частные случаи данной модели, в том числе двухступенчатая модель диссоциативной адсорбции метана и модель диссоциативной адсорбции метана с параллельными стадиями диссоциации. Показана взаимосвязь между скоростями элементарных стадий рассмотренных моделей и пяти типов обмена водорода. Разработан алгоритм и критерии выбора физико-химической модели обмена водорода между метаном и конденсированной фазой на основе анализа вкладов пяти типов обмена и впервые введенных с-параметров, рассчитываемых из результатов обработки экспериментальных данных в рамках *теории пяти типов обмена*.

4. Методом изотопного обмена водорода получены зависимости мольных долей изотопологов компонентов газовой фазы от времени в системах: «метан–оксид» на LSS в интервале температур 400–700 °С при 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 мол.% метана; «молекулярный водород–кермет» на образцах Ni-LSS10 и Ni-YSZ в интервале

температур 400–800 °С при 2 мбар водорода; «метан–водород–кермет» на образце Ni-LSS10 в интервале температур 300–450 °С при 2 мбар смеси метан + водород, содержащей 5, 10, 20 и 95 мол.% метана. Получены значения скоростей, характеризующих кинетику обмена в указанных системах, а также рассчитаны значения эффективной энергии активации соответствующих стадий. Рассчитаны значения вкладов пяти и трёх типов обмена водорода для метана и водорода в газовой фазе, а также скорости межфазного обмена и общие скорости обмена водорода.

5. Методами изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» и ^1H ЯМР впервые показана возможность инкорпорирования водорода из метана газовой фазы в структуру допированных стронцием скандатов лантана.

6. Кинетика обмена водорода между метаном в газовой фазе и LSS описана в рамках двухступенчатой модели диссоциативной адсорбции метана. Установлено, что скоростьопределяющей стадией обмена водорода между метаном и образцами LSS2 и LSS5, является инкорпорирование водорода из водородсодержащих адсорбционных форм. Для LSS10 стадии диссоциативной адсорбции метана и инкорпорирования водорода из водородсодержащих адсорбционных форм являются конкурирующими. Увеличение содержания стронция в LSS увеличивает скорость межфазного обмена водорода и содержание дейтерия в LSS. Вероятно, адсорбционные формы $(\text{CH}_x)_a$ ($x = 0-3$) локализуются в вакансиях кислорода на поверхности LSS.

7. Предложены модели для описания кинетики обмена водорода между молекулярным водородом и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ, включающие следующие стадии: диссоциативную адсорбцию на отдельных фазах керметов; стадии диффузии водорода по поверхности и в объеме Ni в направлении ТФГ; поверхностную диффузию водорода на YSZ или LSS10 в направлении к ТФГ; инкорпорирование адатомов водорода и форм на ТФГ в структуру LSS10. Скоростьопределяющей стадией обмена водорода на керметах в условиях эксперимента является диффузия водорода по поверхности фаз Ni и LSS10. Показано, что диффузия водорода по поверхности фазы LSS10 протекает существенно быстрее чем по поверхности фаз Ni и YSZ при температурах ≤ 600 °С.

8. В системе «метан–водород–кермет» на Ni-LSS10 предложена модель для описания кинетики обмена водорода и установлено, что скоростьопределяющая стадия обмена водорода связана с обменом между формами $(\text{CH}_x)_a$ ($x = 1-3$) и H_{Ni} .

Перспективы дальнейшей разработки темы. Разработанные теория и методика изотопного обмена могут быть в дальнейшем использованы для исследования кинетики взаимодействия метана в системах типа «газ–конденсированная фаза», содержащих несколько

водородсодержащих компонентов, для таких практически важных классов каталитических материалов как: протонпроводящие перовскиты, гидратированные оксиды, органические и неорганические полимеры, а также протонные жидкие электролиты.

Выявленные механизмы обмена водорода в системах «метан–оксид», «метан–водород–кермет» и «молекулярный водород–кермет», а также скорости элементарных стадий обмена для материалов LSS и Ni-LSS10 могут быть использованы в дальнейшем при выборе оптимальных условий эксплуатации протонно-керамических электрохимических устройств на основе LSS.

В целях практической реализации протонно-керамических устройств на основе LSS для конверсии углеводородного сырья необходимы дальнейшие исследования *in operando* для анализа влияния электрического тока на механизм взаимодействия метана газовой фазы с электродными материалами на основе LSS. Основные положения *теории пяти типов обмена* могут быть распространены на другие молекулы, содержащие четыре атома одного сорта (CH_4 , C_2H_4 , $^{13}\text{C}_4\text{H}_{10}$, CH_3COOH , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, $^{13}\text{C}_4\text{H}_8$ и т.д.).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duan, C. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells / C. Duan, R.J. Kee, Z. Huayang, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre // *Nature*. – 2018. – V. 557. – P. 217–235.
2. Iwahara, H. Proton conducting ceramics and their applications / H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88. – P. 9–15.
3. Фарленков, А. С. Взаимодействие газообразных кислорода, воды и водорода с протонпроводящими оксидами на основе скандата лантана и их структурно-морфологические свойства: дис. ... канд. хим. наук 02.00.04 / Андрей Сергеевич Фарленков. – Екатеринбург, 2020. – 156 с.
4. Шестов, А. А. Изотопная кинетика обмена и механизмы гетерогенно-каталитической активации метана и этена: дис. ... канд. хим. наук 02.00.15 / Александр Александрович Шестов. – Новосибирск, 1993. – 243 с.
5. Quanzhi, Li. Exchange reaction of methane on some oxide catalyst / Li. Quanzhi, Y. Amenomya // *Appl. Catal.* –1986. –V. 23. N. 1. –P. 173–182.
6. Larson J. G. VII. Studies of hydrogen held by solids. The exchange of the hydroxyl group of alumina and silica-alumina catalyst with deuterated methane / J. G. Larson, W. K. Hall // *J. Phys. Chem-US*. –1965. –V. 69. –P. 3080–3089.
7. Kembal, C. Reaction of methane and deuterium on evaporated nickel catalysts / C. Kembal // *Proc. R. Soc. Lond. A*. –1951. –V. 207. N. 1091. –P. 539–554.
8. Flanagan, T. B. Exchange and isomerization of trans-ethylene- d_2 on nickel kinetic studies / T. B. Flanagan, B. S. Rabinovich // *J. Phys. Chem-US*. – 1956. – V. 60. N. 6. – P. 724–729.
9. Walspurger, S. H/D isotope exchange between methane and magic acid ($\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$): an in situ NMR study / S. Walspurger, A. Goepfert, M. Haouas, J. Sommer // *New J. Chem.* –2004. –V. 28. –P. 266–269
10. Anderson, J. R. The catalytic reaction between aliphatic alcohols and deuterium / J. R. Anderson, C. Kembal // *Farad. Trans.* – 1955. – V. 51. – P. 966–973.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Ananyev, M. V. H/D isotopic exchange between methane and a proton-conducting oxide: theory and experiment / M. V. Ananyev, **D. M. Zakharov** // Catal. Sci. Technol. – 2020. – V. 10. – P. 3561–3571. (0.75 п.л. / 0.38 п.л.) Scopus, WoS
2. **Zakharov, D. M.** Catalytic methane activation over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ proton-conducting oxide surface: A comprehensive study / **D. M. Zakharov**, N. A. Zhuravlev, T. A. Denisova, A. S. Belozеров, A. Y. Stroeва, E. G. Vovkotrub, A. S. Farlenkov, M. V. Ananyev // J. Catal. – 2021, – V. 394, – P. 67–82. (1.00 п.л. / 0.13 п.л.) Scopus, WoS
3. **Zakharov, D. M.** H/D isotopic exchange and electrochemical kinetics of hydrogen oxidation on Ni-cermets with oxygen-ionic and protonic electrolytes / **D. M. Zakharov**, E. S. Tropin, D. A. Osinkin, A. S. Farlenkov, N. M. Porotnikova, M. V. Ananyev // J. Power Sources. – 2022. – V. 517. – P. 230708. (0.625 п.л. / 0.11 п.л.) Scopus, WoS
4. **Zakharov, D. M.** Methane dissociation mechanism on Ni- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ cermet for proton ceramic electrochemical devices / **D. M. Zakharov**, M. V. Ananyev // Int. J. Hydrogen Energ. – 2022. – V. 47. – P. 16824–16839. (1.00 п.л. / 0.5 п.л.) Scopus, WoS

Другие публикации:

5. **Захаров, Д. М.** Изотопный обмен водорода в системе «метан – протонпроводящий оксид» / **Д. М. Захаров**, М. В. Ананьев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXI Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В.М. Жуковского. – 2021. – P. 143. (0.0625 п.л. / 0.0313 п.л.) РИНЦ
6. **Захаров, Д. М.** Изотопный обмен водорода молекулы метана с протонпроводящими оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ / **Д. М. Захаров**, М. В. Ананьев // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч. трудов. – 2020. – P. 256–258. (0.125 п.л. / 0.063 п.л.)
7. **Zakharov, D. M.** H/D isotopic exchange between methane from the gas phase and proton conducting oxide / **D. M. Zakharov**, M. V. Ananyev // International Symposium on Isotopic Studies in Catalysis and Electrocatalysis. – 2019. – P. 39–40. (0.125 п.л. / 0.063 п.л.)
8. **Zakharov, D. M.** H/D isotopic exchange in the system of methane – proton conducting oxides / **D. M. Zakharov**, M. V. Ananyev // 13th international symposium on systems with fast ionic transport. – 2018. – P. 115. (0.0625 п.л. / 0.0313 п.л.)
9. **Захаров, Д. М.** Изотопный обмен водорода между метаном в газовой фазе и протонпроводящим оксидом $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ / **Д. М. Захаров**, М. В. Ананьев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXIX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 150-летию Периодической таблицы химических элементов. – 2019. – P. 270. (0.0625 п.л. / 0.0313 п.л.) РИНЦ
10. **Захаров, Д. М.** Изотопный обмен водорода в системе «метан – протонпроводящий оксид» / **Д. М. Захаров**, М. В. Ананьев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVIII Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В. А. Кузнецова. – 2018. – P. 286. (0.0625 п.л. / 0.0313 п. л.) РИНЦ