

На правах рукописи



**КАИЧЕВ Василий Васильевич**

**Особенности применения рентгеновской фотоэлектронной  
спектроскопии для *in situ/operando* исследований  
механизмов ряда гетерогенных каталитических реакций**

1.4.4 «Физическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные  
оппоненты:

**Кузнецов Михаил Владимирович**

*доктор химических наук, профессор, Институт химии твердого тела УрО РАН, директор*

**Пестряков Алексей Николаевич**

*доктор химических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, профессор*

**Пичугина Дарья Александровна**

*доктор химических наук, доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, профессор*

Ведущая организация: *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук*

Защита состоится «14» декабря 2022 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан «23» сентября 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время развитие химической промышленности во многом определяется фундаментальными знаниями в области гетерогенного катализа. Уже сейчас более 90% существующих и вновь вводимых химических технологий основаны на использовании катализаторов. Дальнейший прогресс в этой области напрямую связан с пониманием на атомно-молекулярном уровне процессов, протекающих на поверхности гетерогенных катализаторов. В связи с этим особое значение приобретают исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций. Под механизмом гетерогенной каталитической реакции понимается описание на атомно-молекулярном уровне совокупности стадий (процессов) превращения реагентов в продукты реакции, включающее в себя описание атомарного строения продуктов, реагентов, активных центров катализатора, реакционных интермедиатов, переходных состояний, их энергетические параметры, а также процессов движения электронов в частицах, которыми сопровождается переход от продуктов к реагентам. Фактически, знание механизма реакции представляет собой основу, как для улучшения существующих технологий, так и для поиска новых направлений каталитического синтеза.

Изучение природы активных центров и определение состояния катализатора непосредственно в условиях протекания каталитической реакции является очень сложной задачей. Как известно, катализатор и реагирующие вещества (реакционную смесь) необходимо рассматривать как единую каталитическую систему, в которой химические превращения испытывают не только реагенты под действием катализатора, но и катализатор в результате взаимодействия с реагентами. Под воздействием реакционной смеси может происходить существенное изменение морфологии, химического и фазового состава катализаторов. В ходе реакции возможна сегрегация определенного сорта атомов либо растворение

фрагментов реакционной среды в приповерхностном слое или даже в объеме катализаторов. Химический состав катализаторов также может существенно изменяться, например, при переносе из восстановительной атмосферы в воздушную (окислительную). Изменение температуры катализатора в реакционной смеси может также влиять на химический и фазовый состав катализатора.

Следовательно, изучение природы активных центров и определение состояния катализатора необходимо проводить в режиме *in situ*, то есть непосредственно в условиях, максимально приближенных к условиям технического катализа. Кроме того, при проведении исследований в режиме *in situ* есть возможность изучать реакционные интермедиаты, адсорбированные на поверхности катализатора, так как структура адсорбционного слоя весьма чувствительна к изменениям реакционных условий. При этом важно совмещать анализ поверхности катализатора одновременно с анализом продуктов в газовой фазе. Такой подход, такую методологию проведения каталитических исследований, обозначают как «*operando* исследования».

Термин «*operando*» был введен испанским профессором Мигелем Баньяресом в 2002 году с целью подчеркнуть, что изучается «работающий» катализатор (до этого аналогичные исследования относились к *in situ* исследованиям). Фактически при этом одновременно исследуются как катализатор (его фазовый состав, химическое строение или же адсорбированные на нем частицы), так и его каталитические свойства. Именно в этом случае можно получить заведомо корректную информацию о природе активных центров, о ключевых интермедиатах и об отдельных стадиях каталитического процесса. Фактически при использовании данного подхода открываются реальные возможности перехода от гипотетических представлений о механизмах каталитических реакций к пониманию их истинного механизма. С этой точки зрения развитие *in situ/operando* методов

и их применение для исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций является весьма актуальной задачей.

В диссертации рассмотрены особенности применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для *in situ/operando* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций. Выбор метода определяется его уникальными свойствами. Во-первых, метод РФЭС является универсальным с точки зрения определения химического состава твердых тел – все элементы кроме водорода и гелия дают характерный фотоэлектронный спектр, а интенсивность РФЭС спектров пропорциональна количеству соответствующих атомов в зоне анализа. Более того, точное положение пиков фотоэлектронного спектра отражает химическое окружение и, соответственно, электронное состояние изучаемых атомов. Важным свойством метода РФЭС является его высокая поверхностная чувствительность, что дает возможность определять не только химический состав и строение поверхностного слоя катализаторов, но и природу, и концентрацию адсорбированных частиц. Это особенно важно при изучении гетерогенных каталитических реакций. Во-вторых, метод РФЭС можно легко адаптировать для проведения *in situ/operando* исследований катализаторов непосредственно в потоке реакционной смеси, по крайней мере, при давлении порядка 1 мбар [1-4]. Совмещая РФЭС анализ поверхности катализатора и анализ газовой фазы методом масс-спектрометрии или газовой хроматографии, можно легко реализовать режим *operando* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций [4].

**Цель и задачи диссертационной работы.** Цель данной работы – разработка и апробация *in situ/operando* методик, основанных на применении рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций. В рамках диссертационной работы решены следующие задачи:

1) разработка методических подходов и научных принципов проведения *in situ/operando* РФЭС исследований процессов адсорбции и катализа в квазистационарных условиях при давлении порядка 1 мбар на поверхности массивных металлических катализаторов (монокристаллов металлов и металлических фольг);

2) выявление потенциальных возможностей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для *in situ* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций протекающих на поверхности высокодисперсных катализаторов на основе оксидов металлов;

3) постановка методик *in situ/operando* исследований гетерогенных каталитических реакций в нестационарных условиях – изучение кинетики накопления на поверхности интеремедиатов и продуктов реакций, изучение природы температурного гистерезиса и изучение реакций в режиме автоколебаний.

**Методология и методы исследования.** В работе проводилась разработка и апробация *in situ/operando* методик проведения исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций, основанных на применении рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Разработаны методики *operando* исследований осциллирующих реакций методами РФЭС, масс-спектрометрии и газовой хроматографии. *In situ* исследования механизмов ряда гетерогенных каталитических реакций проводились методами РФЭС и колебательной спектроскопии (ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии суммарных частот).

**Направление исследований.** Апробация *in situ/operando* методик проводилась на примере изучения простых, но тем не менее практически важных процессов [1-27]. Первые исследования были посвящены изучению адсорбции СО и гидрирования СО на поверхности Pd(111) при давлениях от  $10^{-6}$  до 0.1 мбар [5-9]. Далее были проведены *in situ* исследования разложения и окисления метанола на поверхности монокристаллов платины и палладия

[6,7,9-12]. Использование синхротронного излучения (СИ) позволило разработать *in situ/operando* методики проведения исследований с высоким временным разрешением [14-19]. Апробация этих методик проводилась на примере изучения температурного гистерезиса в реакции окисления пропилена на палладии [26,27] и автоколебаний в реакции окисления пропана на никеле [13-19]. На заключительном этапе работа проводилась *in situ* исследования механизмов реакций окисления метанола и этанола на высокодисперсных нанесенных катализаторах на основе оксида ванадия [20-25].

**Достоверность результатов** исследования подтверждается использованием современных методов исследования: РФЭС, XANES и спектроскопии суммарных частот. Значительная часть РФЭС исследований проводилась на современном оборудовании в Международном центре синхротронного излучения BESSY II (Германия). Сформулированные в тексте диссертации научные положения, выводы и практические рекомендации основаны на фактических данных, продемонстрированных в приведенных таблицах и рисунках. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и обсуждались на российских и международных конференциях.

### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту.**

- 1) Методология изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций, основанная на совмещении каталитических испытаний и *in situ/operando* исследований методами колебательной спектроскопии и РФЭС.
- 2) Механизм селективного окисления метанола на ванадий-титановых оксидных катализаторах  $V_2O_5/TiO_2$ , основанный на обратимом восстановлении катионов  $V^{5+}$  до состояний  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$  молекулами метанола с последующим реокислением ванадия кислородом газовой фазы.
- 3) Механизм селективного окисления этанола в ацетальдегид и уксусную кислоту на ванадий-титановых оксидных катализаторах  $V_2O_5/TiO_2$ ,

основанный на обратимом восстановлении катионов  $V^{5+}$  до состояний  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$  молекулами спирта с последующим реокислением ванадия кислородом газовой фазы.

4) Экспериментальное доказательство протекания разложения метанола на атомарно-гладких поверхностях Pt(111) и Pd(111) по двум маршрутам: дегидрирование метанола до CO и водорода и разложение метанола с разрывом C–O связи.

5) Механизм возникновения релаксационных автоколебаний в реакции окисления пропана на никеле, основанный на периодическом, самопроизвольном окислении и последующем восстановлении никеля ( $Ni \leftrightarrow NiO$ ); состоянию с высокой активностью соответствует никель в металлическом состоянии, переход в состояние с низкой активностью сопровождается ростом пленки NiO на поверхности катализатора.

**Научная новизна.** В диссертационной работе впервые методом РФЭС проведено *in situ* исследование адсорбции и гидрирования CO на идеальной и дефектной поверхности Pd(111), а также разложения метанола на поверхности Pd(111) в широком диапазоне давлений от сверхвысокого вакуума до 0.1 мбар. Впервые методом РФЭС и масс-спектрометрии проведено *in situ* исследование дегидрирования и окисления метанола на атомарно-гладких и дефектных поверхностях монокристаллов Pt(111) и Pd(111); обнаружен эффект структурной чувствительности реакции окисления метанола на платине. Также в широком диапазоне давлений от  $10^{-3}$  до 0.1 мбар при варьировании соотношения пропилен/кислород методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии впервые проведено *in situ* исследование реакции окисления пропилена на палладии и определена природа наблюдаемого температурного гистерезиса. Методами РФЭС, масс-спектрометрии и газовой хроматографии впервые проведено *operando* исследование автоколебаний в реакции окисления пропана на никеле при давлении 0.5 мбар. Показано, что осцилляции



скорости окисления пропана возникают вследствие периодического окисления и восстановления никеля. Впервые методами РФЭС, XANES и ИК-Фурье спектроскопии проведено *in situ* исследование механизма селективного окисления метанола и этанола на высокодисперсных оксидных катализаторах  $V_2O_5/TiO_2$ ; на основании сравнения *in situ* данных и результатов каталитических испытаний предложен механизм реакций, основанный на обратимом восстановлении катионов  $V^{5+}$  до состояния  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$  молекулами спирта с последующим реокислением ванадия кислородом газовой фазы. Сформулирован и апробирован подход изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций, совмещающий каталитические испытания и *in situ/operando* исследования методами РФЭС и колебательной спектроскопии.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В результате проведенных в рамках диссертационной работы исследований разработан комплекс методических подходов и научных принципов проведения *in situ/operando* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций, базирующихся на использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Разработанные принципы и подходы имеют общий характер и могут быть полезны при проведении *in situ/operando* исследований с применением как модельных массивных металлических катализаторов, так и реальных высокодисперсных катализаторов на основе оксидов металлов. Полученные в работе данные о механизмах реакций разложения и окисления метанола на поверхности палладия и платины, окисления пропилена на палладии, окисления пропана на никеле и селективного окисления метанола и этанола на нанесённых оксидных катализаторах  $V_2O_5/TiO_2$  могут применяться на этапе промышленной реализации соответствующих каталитических технологий в при переходе к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышения эффективности добычи и

глубокой переработки углеводородного сырья, формирования новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных и российских конференциях, семинарах и симпозиумах в виде пленарных лекций, ключевых докладов и устных выступлений: VII Европейский конгресс по катализу (EuropaCat-VII), Болгария, 2005 г.; VII Международная конференция «Механизмы каталитических реакций», Россия, 2006 г.; I Российско-Германский семинар по катализу «Связь между модельным и реальным катализом», Россия, 2007 г.; VII Международная конференция им. В.В. Воеводского «Физика и химия элементарных химических процессов», Россия, 2007 г.; III Международный конгресс по *Operando* спектроскопии, Германия, 2009 г.; VIII Международная конференция «Механизмы каталитических реакций», Россия, 2009 г.; III Школа-конференция по катализу для молодых ученых «Каталитический дизайн», Россия, 2009 г.; Международная научно-практическая конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», Россия, 2010 г.; II Германо-Российский семинар по катализу «Связь между модельным и реальным катализом», Германия, 2010 г.; XX Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Россия, 2010 г.; 27 Европейская конференция по науке о поверхности (ECOSS-27), Нидерланды, 2010 г.; XVIII Международная конференция по использованию синхротронного излучения «СИ-2010», Россия, 2010 г.; I Российский конгресс по катализу (Роскатализ-2011), Россия, 2011 г.; VIII Международная конференция им. В.В. Воеводского «Физика и химия элементарных химических процессов», Россия, 2012 г.; IX Международная конференция «Механизмы каталитических реакций», Россия, 2012 г.; III Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Россия, 2012 г.; III

Российско-Германский семинар по катализу «Связь между модельным и реальным катализом», Россия, 2013 г.; XXI Всероссийская школа-конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Россия, 2013 г.; II Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Россия, 2013 г.; II Российский конгресс по катализу (Роскатализ-2014), Россия, 2014 г.; IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Россия, 2014 г.; XII Европейский конгресс по катализу (EuropaCat-XII), Россия, 2015 г.; V Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Россия, 2016 г.; IV Германо-Российский семинар по катализу «Связь между модельным и реальным катализом», Германия, 2016 г.; III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017», Россия, 2017 г.; II всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа», Россия, 2017 г.; I Международная конференция по кинетике, механизмам и катализу (RKMC-2018), Венгрия, 2018 г.; V Российско-Германский семинар по катализу «Связь между модельным и реальным катализом», Россия, 2019 г.; XI Международная конференция «Механизмы каталитических реакций», Россия, 2019 г.; V школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», Россия, 2021 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 27 статей в российских и международных журналах, индексируемых в библиографических базах данных «Web of Science» и «Scopus».

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы и трех приложений. Объем диссертации составляет 270 страниц, включая 98 рисунков, 17 таблиц и 3 приложения. Список литературы содержит 435 наименований.

**Личный вклад автора.** Все результаты РФЭС исследований, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном

участии. Анализ литературных данных проведен автором лично. Автору принадлежит постановка темы и задач диссертационной работы. В тексте диссертации частично используются результаты, представленные в кандидатской диссертации и дипломных работах, выполненных под руководством диссертанта.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложена разработанность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, описаны методология и методы диссертационного исследования, новизна, значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и дано описание структуры диссертации.

В первой главе рассмотрены основы методологии проведения каталитических исследований в режимах *ex situ*, *pseudo in situ*, *in situ* и *operando*. Проводится сравнение преимуществ и недостатков их применения. Анализируется сложность проведения *in situ* и *operando* исследований, связанная с необходимостью использования специализированного оборудования. Отдельно подчеркивается, что при проведении *in situ/operando* исследований необходимо использовать близкими к реальному катализу, по крайней мере, три параметра – температуру катализатора, состав реакционной смеси (молярные соотношения реагентов) и парциальные давления реагентов. На основании литературных данных продемонстрирована возможность проведения *in situ/operando* исследований различных каталитических реакций методами рентгеновской дифракции, колебательной спектроскопии, РФЭС, XANES и EXAFS. Обосновывается выбор метода РФЭС в качестве основного для *in situ/operando* исследований механизмов ряда гетерогенных каталитических реакций.

Во второй главе рассмотрены методические особенности применения метода РФЭС в режиме *in situ/operando*. Изложены основы метода

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рассмотрены конструкция РФЭС спектрометров, источников рентгеновского излучения, детекторов и энергоанализаторов кинетической энергии электронов (детальное описание методик определения химического состава методом РФЭС и источников синхротронного излучения приведено в Приложениях 2 и 3). Особое внимание во второй главе уделено рассмотрению вопроса конструирования РФЭС спектрометров для проведения *in situ/operando* исследований [1-4]. Показано, что необходимо использовать системы дифференциальной откачки источника рентгеновского излучения и энергоанализатора, обеспечивающих сверхвысокий вакуум во всех частях РФЭС спектрометра, за исключением небольшой области вблизи изучаемого катализатора. Обосновывается необходимость применения синхротронного излучения при проведении *in situ/operando* исследований, что не только позволяет сократить время записи спектров, но и увеличить давление (вплоть до 2 атмосфер), при котором изучается катализатор.

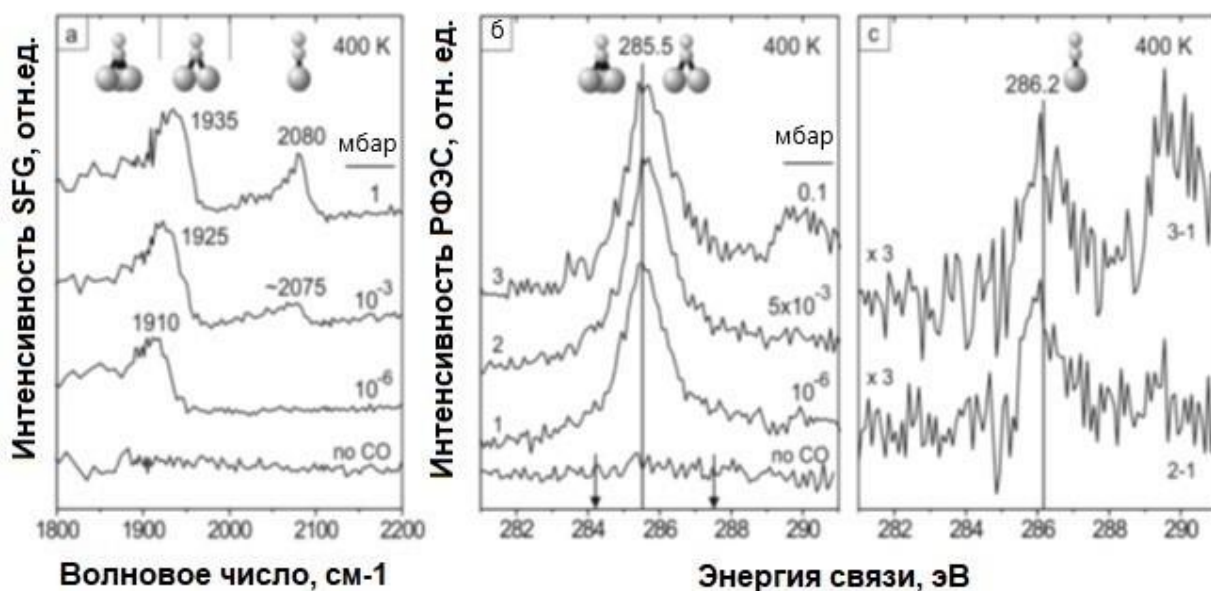
В третьей главе приводятся результаты *in situ* исследований адсорбции и гидрирования СО на поверхности палладия методами колебательной спектроскопии и РФЭС [5,6,8,9]. Следует отметить, что адсорбция СО на поверхности различных металлов активно исследовалась в последней четверти XX века. Однако исследования проводились преимущественно при криогенных температурах в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ). В частности было показано, что СО на поверхности Pd(111) адсорбируется молекулярно в трехцентровые, мостиковые и терминальные позиции, образуя упорядоченные структуры. В то же время ряд авторов высказал предположение, что уже при температуре порядка 300-400 К на поверхности палладия СО легко диссоциирует, образуя углеродные отложения на поверхности палладия.

Для проверки этой гипотезы были проведены *in situ* РФЭС исследования адсорбции СО на поверхности Pd(111) при давлениях  $10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  и 0.1 мбар при температурах 200, 300 и 400 К. Для сравнения, аналогичные

исследования адсорбции CO были проведены методом спектроскопии суммарных частот (SFG). РФЭС исследования проводились в Институте катализа на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB HP, оснащенный лабораторным источником рентгеновского излучения [1-3]. SFG исследования проводились в Институте Фрица Габера на SFG спектрометре оригинальной конструкции. Методика РФЭС экспериментов заключалась в одновременной записи спектров C1s и Pd3d при каждом значении давления и температуры в течение нескольких часов. Спектры C1s нормировались на интенсивность соответствующих спектров Pd3d, что позволяло получать данные независимые от интенсивности работы рентгеновской трубки.

Характерные спектры приведены на рис. 1. Видно, что адсорбция CO зависит от температуры. При 400 К в спектрах SFG наблюдается резонансы вблизи 1910, 1935 и 2080 см<sup>-1</sup> которые можно отнести к CO в трехцентровых, мостиковых и терминальных позициях. В спектрах C1s наблюдается пик с энергией связи 285.5 эВ, относящийся в основном к CO в трехцентровых и мостиковых позициях (энергия связи C1s для CO в этих положениях отличаются на ~0.2 эВ). В разностных спектрах наблюдается слабый пик с энергией связи 286.2 эВ, относящийся к CO в терминальном положении.

Важно отметить, что в спектрах C1s не наблюдается каких-либо пиков в районе 284 и 287 эВ, которые можно было бы отнести к углеродным отложениям или новым слабосвязанным состояниям CO. Следовательно, CO адсорбируется преимущественно **молекулярно** на Pd(111) в трехцентровые, мостиковые и терминальные позиции при давлениях от сверхвысокого вакуума до 0.1 мбар при температурах от 100 до 400 К. В дополнительных экспериментах исследовалась совместная адсорбция CO и водорода на палладии [8]. Было показано, что в этом случае в спектрах C1s наблюдается дополнительный пик в районе 284 эВ, относящийся к углеродным отложениям, которые образуются в ходе гидрирования CO с образованием менее стабильных C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>O фрагментов и последующего разрыва C–O связи.

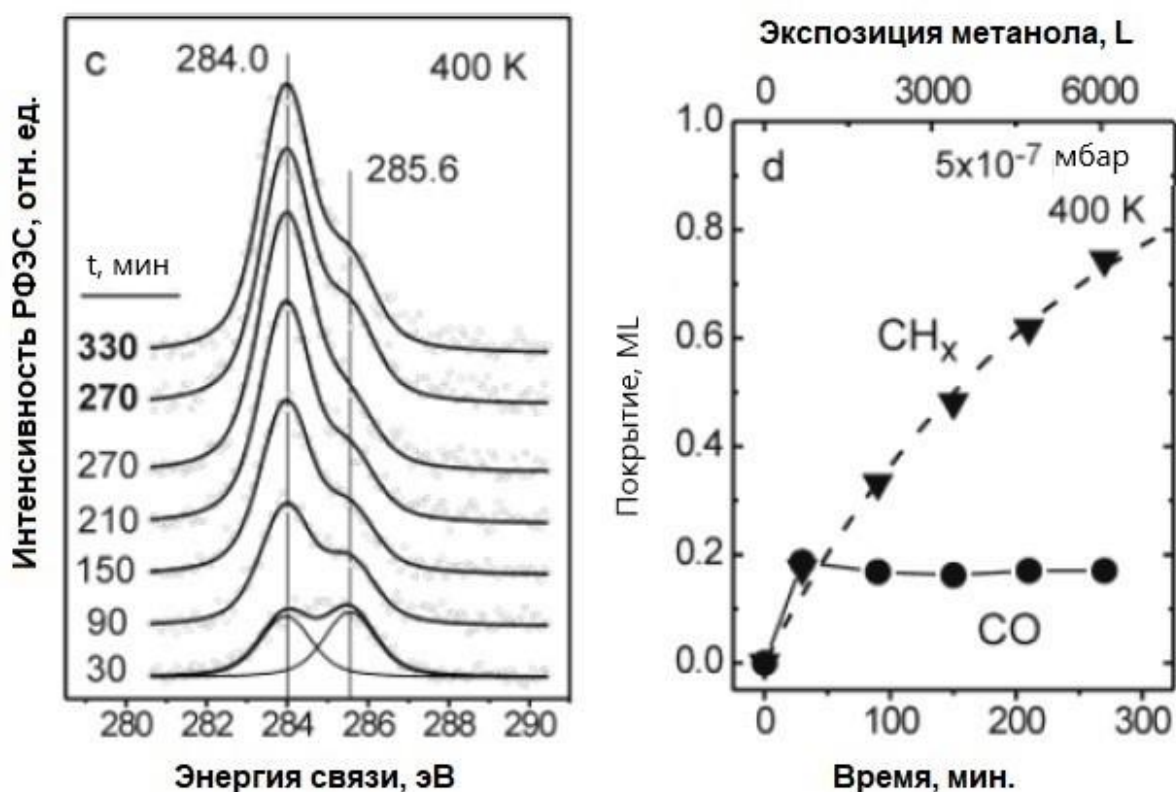


**Рисунок 1.** (а) SFG спектры поверхности Pd(111), полученные *in situ* при 400 К в потоке CO при давлении  $10^{-6}$ ,  $10^{-3}$  и 1 мбар [5]. (б) C1s спектры поверхности Pd(111), полученные *in situ* при 400 К в потоке CO при давлении  $10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  и 0.1 мбар. (с) Разностные РФЭС спектры, полученные вычитанием соответствующих спектров C1s.

В четвертой главе представлены результаты *in situ* РФЭС исследований разложения и окисления метанола на Pd(111) и Pt(111). В конце XX века в литературе возникла дискуссия о возможности разрыва C–O связи при адсорбции метанола, основанная противоречивых экспериментальных данных. Ряд авторов наблюдали образование углеродных отложений при адсорбции метанола на Pd(111) в СВВ условиях. Одной из гипотез этого было то, что разложение метанола с разрывом C–O связи происходит на дефектных участках поверхности палладия. Для проверки этой гипотезы были проведены *in situ* РФЭС исследования разложение метанола на Pd(111) при давлениях  $10^{-6}$  и 0.1 мбар при температурах 300 и 400 К, в результате чего было убедительно показано, что разложение метанола с разрывом C–O связи происходит даже на атомарно-гладкой поверхности Pd(111) [6,7,9]. Скорость процесса увеличивается с ростом температуры и давления.

Методика РФЭС экспериментов заключалась в одновременной записи спектров C1s и Pd3d при каждом значении давления и температуры в течение

нескольких часов. В этом случае удалось проследить процесс накопления углерода на поверхности. Серия характерных спектров C1s приведена на рис. 2а. Видно, что спектры C1s содержат два пика с энергией связи 284.0 и 285.6 эВ, которые относятся к атомам углерода и молекулам CO, соответственно. Концентрация CO постоянна и соответствует покрытию порядка 0.2 монослоя, концентрация углерода монотонно растет, достигая за время эксперимента 0.8 монослоя (рис. 2б).



**Рисунок 2.** C1s спектры поверхности Pd(111), полученные *in situ* в потоке метанола при  $10^{-6}$  мбар при 400 К (слева) и изменение поверхностной концентрации CO и углерода от времени (справа) [7].

Полученные результаты ясно указывают на возможность разложения метанола на палладии с разрывом C–O связи, что может приводить к зауглероживанию поверхности. В условиях сверхвысокого вакуума скорость этого процесса незначительна, что и вызвало споры о возможности протекания этого процесса. Однако уже при давлении 0.1 мбар образующиеся углеродные отложения могут полностью блокировать поверхность и препятствовать адсорбции метанола. В то же время, углерод



проявляет высокую реакционную способность по отношению к кислороду и при наличии кислорода в газовой фазе углеродные отложения удаляются при температуре порядка 450 К [10]. По данным ТПР исследований продуктами окисления метанола являются CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Таким образом, основным маршрутом разложения метанола является дегидрирование с образованием метокси-групп, формальдегида, формила и CO (CO как раз и наблюдается в экспериментах на поверхности палладия как наиболее стабильный продукт). Квантово-химические расчеты указывают на то, что разрыв C–O связи происходит в метокси-группе, где низкий порядок связи C–O. Уже при комнатной температуре образующиеся метельные фрагменты дегидрируются до углерода, который при 400 К может частично растворяться в приповерхностных слоях палладия образуя карбид PdC<sub>x</sub>. В присутствии кислорода в газовой фазе, CO и водород окисляются, карбид палладия также разрушается.

*In situ* РФЭС исследований разложения и окисления метанола на Pt(111) были проведены по той же методике, что привело к получению аналогичных результатов и выводов о реакционном механизме [11,12].

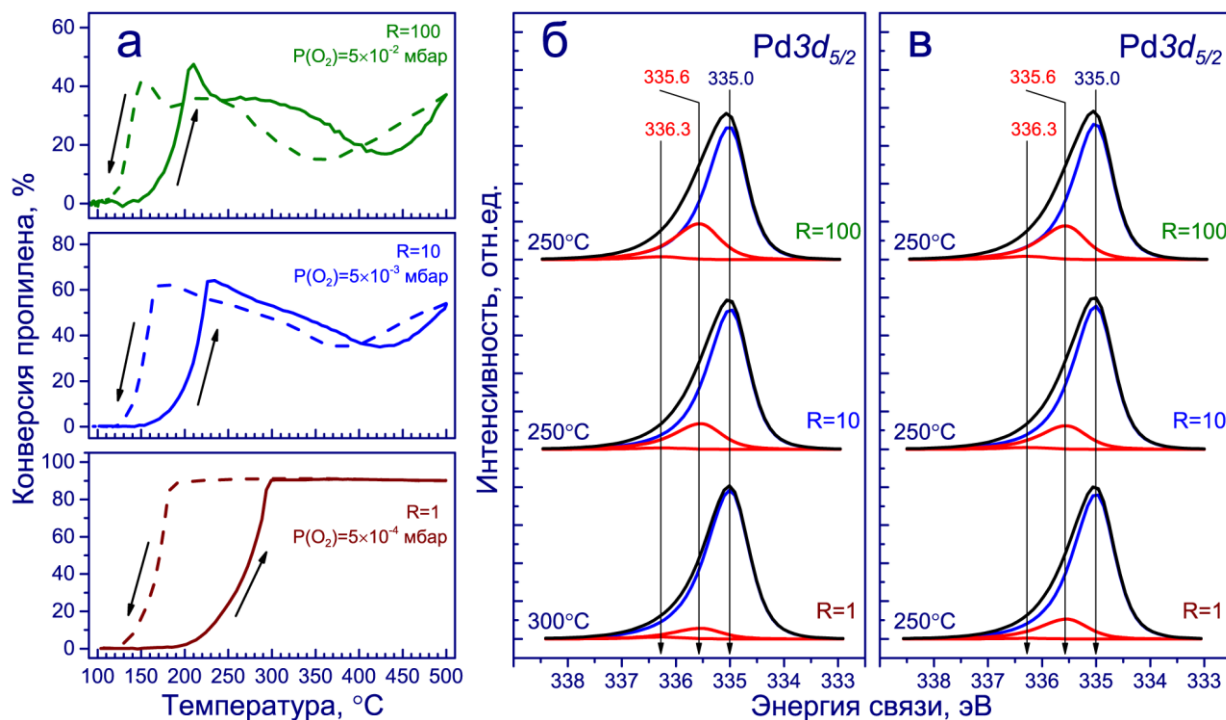
В пятой главе представлены результаты *in situ* РФЭС исследований температурного гистерезиса наблюдаемого при окислении пропилена на палладии [26,27]. Гистерезис выражается в том, что при охлаждении и нагревании катализатора в реакционной смеси, зависимости скоростей реакции, а также распределения продуктов от температуры существенно отличаются. Это указывает на то, что состояние катализатора существенно изменяется под воздействием реакционной среды. Метод РФЭС идеально подходит для *in situ* исследований состояния катализатора. Однако, так как гистерезис наблюдается при достаточно быстром нагревании и охлаждении катализатора, для проведения *in situ* РФЭС исследований необходимо использовать СИ, что существенно увеличивает скорость записи спектров. Соответственно, исследования проводились в Международном центре синхротронного излучения BESSY-II на экспериментальной станции ISISS

[1]. Отличительной особенностью станции является возможность записи РФЭС спектров высокого разрешения как в вакууме, так и при давлении реакционной смеси до 10 мбар. В качестве модельного катализатора использовался предварительно очищенный монокристалл Pd(551).

Исследования проводились в два этапа. Сначала окисление пропилена на палладии изучали в широком диапазоне температур от 100 до 1200 К методом температурно-программируемой реакции (ТПР). В ходе экспериментов варьировали общее давление и молярное соотношение R пропилен/кислород от 1 до 100, соответственно, условия реакции менялись от избытка пропилена до избытка кислорода. При нагреве и охлаждении катализатора проводился анализ состава газовой фазы. Характерные результаты приведены на рис. 3а. В ходе *in situ* РФЭС экспериментов нагрев катализатора производился ступенчато со скоростью примерно 1 К/с в аналогичных условиях. Т. е. при достижении определенной температуры последующий нагрев прекращался, и при фиксированной температуре записывались спектры C1s, Pd3d и O1s-Pd3p поверхности катализатора в течение 30 минут (рис. 3б). Аналогично производился анализ поверхности при ступенчатом охлаждении (рис. 3в). Энергия СИ составляла 720 эВ.

Масс-спектрометрический анализ газовой фазы демонстрирует явную петлю гистерезиса при окислении пропилена (рис. 3а). Температура зажигания намного выше температуры погасания реакции. На рис. 4 представлены типичные спектры C1s, Pd3d<sub>5/2</sub> и O1s, полученные в условиях недостатка кислорода (R = 1). Видно, что в спектре C1s при 100°C наблюдается несколько интенсивных пиков, свидетельствующих о том, что поверхность катализатора покрыта углеродсодержащими отложениями. Так как в спектре Pd3d<sub>5/2</sub> наблюдается интенсивный пик в районе 335.4 эВ, относящийся к карбиду палладия, можно полагать, что углерод частично растворяется в палладии. Спектр C1s незначительно меняется после нагревания до 250°C, тогда как при более высокой температуре пики в спектрах C1s не наблюдаются. Напротив, спектр C1s, полученный после

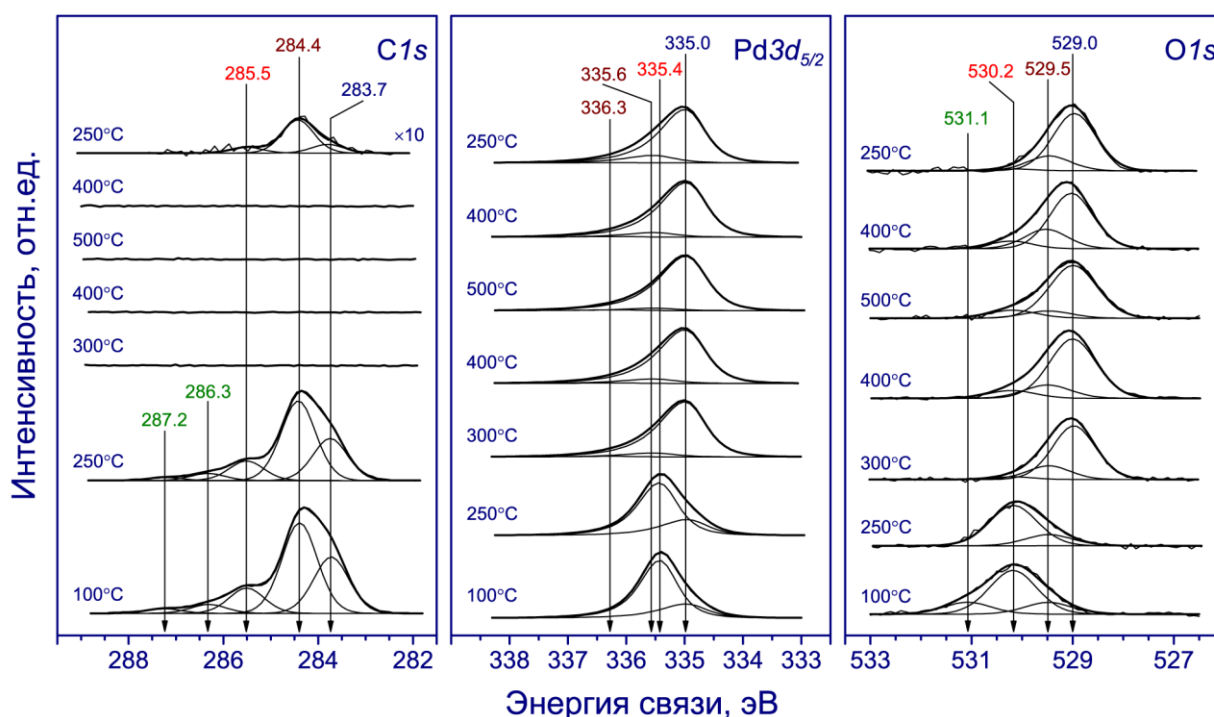
охлаждения от 500 до 250°C, содержит слабые пики в районе 283.7, 284.4 и 285.5 эВ. Следовательно, конкуренция процессов образования и удаления углеродсодержащих отложений на поверхности палладия определяет температурный гистерезис каталитической активности.



**Рисунок 3.** Конверсия пропилена при нагреве и охлаждении Pd(551) в смеси пропилена и кислорода при  $R = 1, 10$  и  $100$  (а), и спектры  $Pd3d_{5/2}$ , полученные *in situ* при ступенчатом нагревании (б) и охлаждении (в) в аналогичных условиях [27]. Исходное парциальное давление  $C_3H_6$  составляло  $5 \times 10^{-4}$  мбар.

Следует подчеркнуть, что высокая концентрация кислорода также подавляет окисление  $C_3H_6$ . Увеличение парциального давления  $O_2$  в смеси реагентов приводит к снижению конверсии  $C_3H_6$ . Например, максимальная конверсия пропилена, измеренная при нагревании монокристалла Pd(551), достигает 91%, 64% и 47% при  $R = 1, 10$  и  $100$  соответственно (рис. 3а). По данным РФЭС, этот эффект обусловлен блокировкой катализатора кластерами поверхностного 2D-оксида палладия. Действительно, пики  $Pd3d_{5/2}$  в районе 335.6 и 336.3 эВ, относящиеся к поверхностному оксиду палладия, увеличиваются с ростом  $R$ , тогда как пик  $Pd3d_{5/2}$  в районе 335.0 эВ, соответствующий объемному металлическому Pd, уменьшается (рис. 3б).

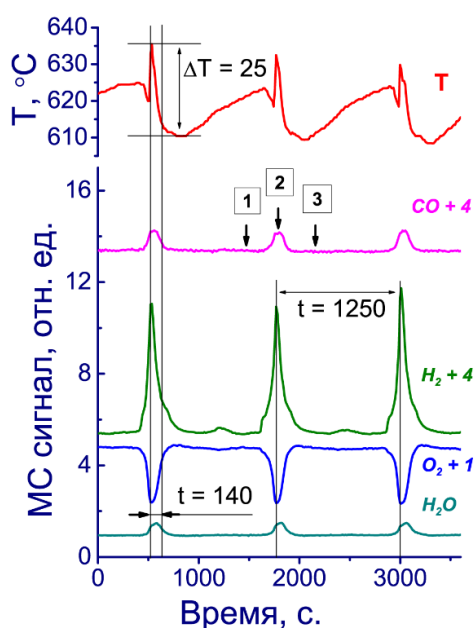
Количества поверхностного 2D оксида палладия, измеренные при нагреве до 300, 250 и 250°C, соответствующих примерно максимальной конверсии пропилена, составляют 9, 18 и 25% при R = 1, 10 и 100 соответственно. Аналогичная тенденция наблюдается при охлаждении; количество поверхностного 2D оксида палладия при 250°C составляет 14%, 17% и 24% при R = 1, 10 и 100, соответственно (рис. 3в). Следовательно, металлический палладий более активен чем поверхностный оксид палладия.



**Рисунок 4.** Спектры  $C1s$ ,  $Pd3d_{5/2}$  и  $O1s$ , полученные *in situ* при окисления пропилена на Pd(551) в потоке смеси пропилена и кислорода при R = 1 [27].

В шестой главе продемонстрирована возможность проведения *operando* исследований гетерогенных каталитических реакций методом РФЭС в комбинации с масс-спектрометрией или газовой хроматографией, а также преимущества данного подхода при изучении осциллирующих реакций. Фактически в рамках данной работы впервые удалось провести *operando* РФЭС исследования с высоким временным разрешением для динамической каталитической системы. Ранее было показано, что при окислении пропана на Ni в условиях недостатка кислорода в диапазоне молярных соотношений  $C_3H_8/O_2$  от 1:1 до 15:1 при температуре 600°C наблюдаются регулярные

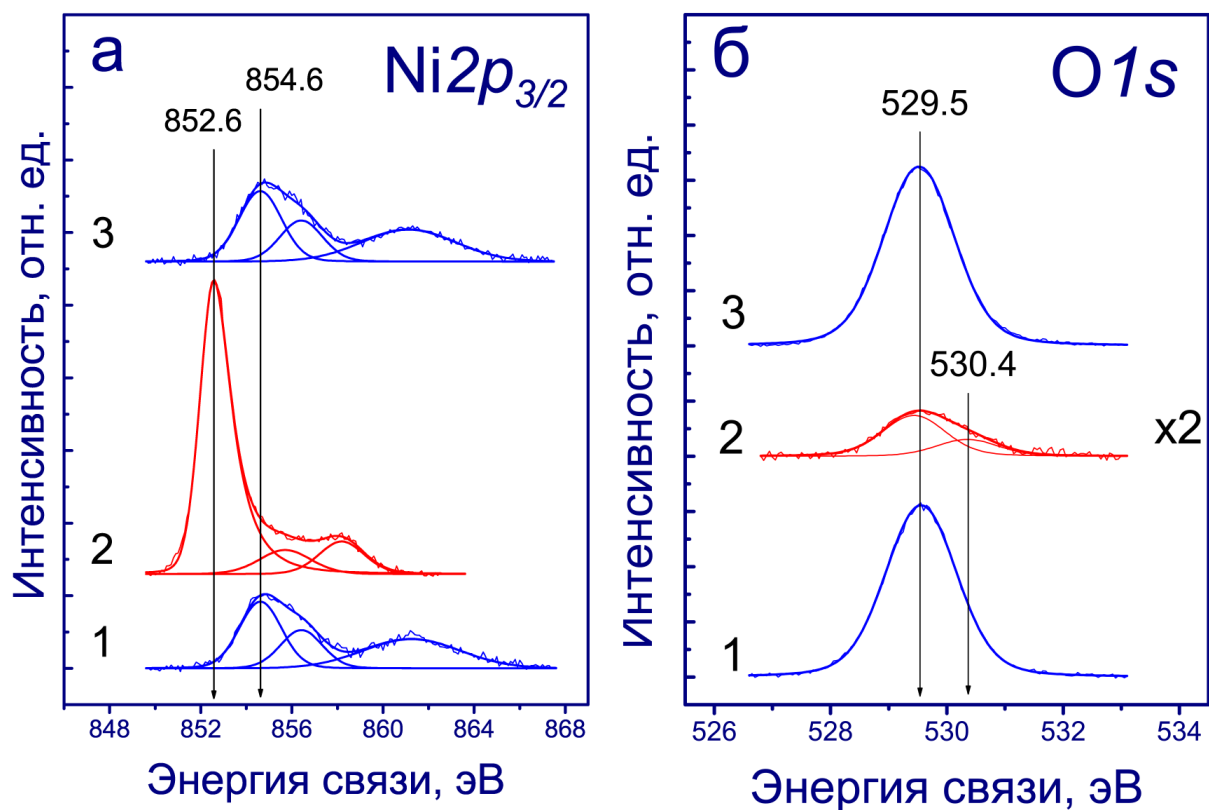
автоколебания [13-19]. Типичные осцилляции продуктов и реагентов в газовой фазе при окислении пропана на Ni фольге приведены на рис. 5. Видно, что основную часть времени катализатор находится в неактивном состоянии и периодически, самопроизвольно переходит в состояние высокой активности. Среди продуктов наблюдались CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. По данным газовой хроматографии селективность по CO достигала 98% в моменты высокой активности. Конверсия пропана осциллирует от 2 до 20%.



**Рисунок 5.** Автоколебания, наблюдаемые при окислении пропана на Ni фольге при давлении 0.5 мбар [14]. Молярное соотношение C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> = 8:1.

Для определения химического состояния катализатора непосредственно в ходе автоколебаний были записаны РФЭС спектры поверхности никелевой фольги в определенные моменты времени, отмеченные на рисунке 5 цифрами 1, 2 и 3. Фактически в эксперименте в реальном времени наблюдали за активностью катализатора с помощью масс-спектрометра и в определенные моменты времени запускали запись спектров Ni2p<sub>3/2</sub>, O1s или C1s [14-17]. Эксперименты также проводились на станции ISIS [1]. Время записи одного спектра составляет от 20 до 40 с, что значительно меньше периода автоколебаний (рис. 5). Более того, так как процесс периодический, то можно было записывать спектры несколько раз примерно в идентичных условиях и

затем усреднять для улучшения соотношения сигнал/шум. На рис. 6 приведены характерные спектры  $Ni2p_{3/2}$  и  $O1s$ , полученные в ходе автоколебаний, изображенных на рис. 5. Следует отметить, что в спектрах  $C1s$  при этом не наблюдалось каких-либо пиков [15].



**Рисунок 6.** Спектры  $Ni2p_{3/2}$  (а) и  $O1s$  (б), полученные в моменты 1, 2, и 3, соответственно, отмеченные на рисунке 5 [14]. Спектры 1 и 3 соответствуют состоянию низкой активности, спектры 2 – состоянию высокой активности.

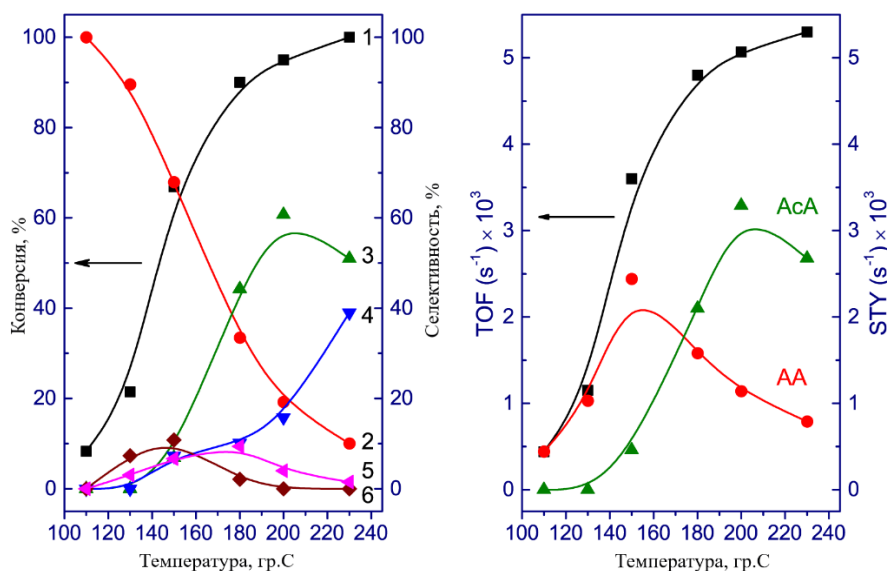
Спектры, отмеченные как 1 и 3, соответствуют состоянию низкой активности катализатора (низкой амплитуде сигналов продуктов окисления пропана), спектры 2 соответствуют состоянию высокой активности (высокой амплитуде сигналов продуктов окисления пропана). Форма и положение спектров  $Ni2p_{3/2}$  состояния с низкой активностью соответствуют  $NiO$ , спектр катализатора в состоянии высокой активности соответствует никелю в металлическом состоянии. В полном соответствии с этим, в спектре  $O1s$  катализатора в состоянии высокой активности наблюдается слабый пик, соответствующий адсорбированному кислороду; в спектре  $O1s$  катализатора

с низкой активностью наблюдается интенсивный пик в районе 529.5 эВ, несомненно относящийся к решеточному кислороду оксида никеля.

Таким образом, проведение *operando* исследований методом РФЭС в комбинации с масс-спектрометрией или газовой хроматографией показало, что автоколебания в реакции окисления пропана возникают в результате периодического окисления-восстановления никеля. Состоянию с высокой активностью соответствует никель в металлическом состоянии, переход в состояние с низкой активностью сопровождается образованием слоя NiO на поверхности фольги. Активность никеля на порядок выше активности NiO. Важно отметить, что *ex situ* анализ не позволил бы идентифицировать состояние катализатора в моменты высокой и низкой активности. На основании полученных данных был разработан детальный механизм окисления пропана, учитывающий окисление и восстановление никеля, и проведено математическое моделирование [19]. Результаты моделирования также подтверждают, что автоколебания возникают в результате периодического окисления-восстановления никеля.

Глава 7 посвящена изучению механизмов реакций окисления метанола и этанола на нанесенных оксидных катализаторах  $V_2O_5/TiO_2$  [20-25]. В ходе этих исследований удалось предложить методологию изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций, основанную на совмещении каталитических испытаний и *in situ/operando* исследований методами РФЭС и ИК-Фурье спектроскопии. При этом используются дисперсные катализаторы, близкие по своему атомному строению к промышленным катализаторам. Основное преимущество предлагаемого подхода, то что используя всего два метода и каталитические испытания, удастся получить богатую информацию о механизме изучаемой реакции. Предложенный подход апробирован на примере изучения двух практически важных реакций – селективного окисления этанола в ацетальдегид (AA) и уксусную кислоту (AcA) и селективного окисления метанола в диметоксиметан (DMM) и метилформиат (MF).

На рис. 7 приведены результаты каталитических испытаний окисления этанола на  $V_2O_5/TiO_2$  в проточно-циркуляционном реакторе. Видно, что основной продукт при низкой температуре – АА, селективность по АА падает с ростом температуры. Селективность по АсА наоборот увеличивается с ростом температуры, достигая максимума при 200°C.

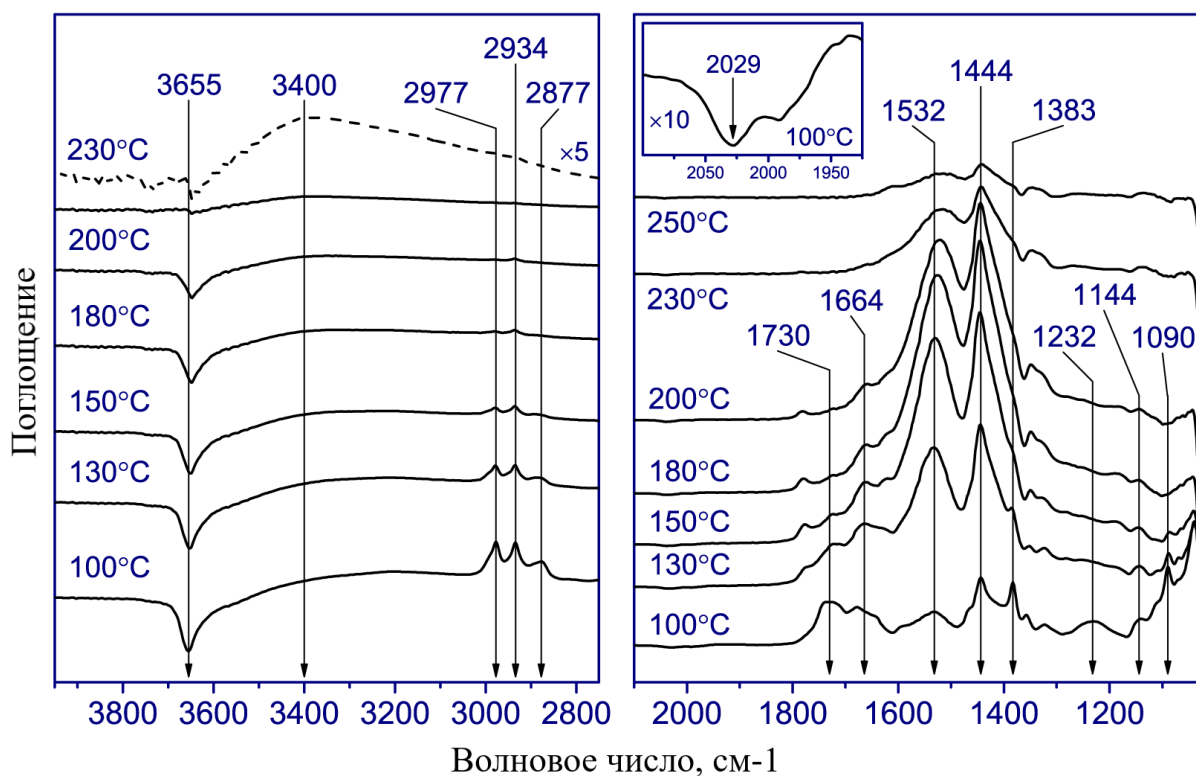


**Рисунок 7.** Конверсия этанола (1) и селективность по АА (2), АсА (3), оксидам углерода (4), этилацетату (5) и кротоновому альдегиду (6) в зависимости от температуры, наблюдаемой на катализаторе  $V_2O_5/TiO_2$  (слева). Удельная скорость реакции окисления этанола (TOF) и выход (STY) ацетальдегида и АсА в зависимости от температуры (справа).

На рис. 8 приведены ИК-спектры катализатора  $V_2O_5/TiO_2$ , полученные *in situ* в потоке смеси этанола и кислорода (спектры получены в режиме на пропускание). В спектре, полученном при 100°C, проявляются полосы поглощения молекулярно-адсорбированного этанола и этокси-групп. Отрицательный сигнал в гидроксильной области около 3650  $cm^{-1}$  обусловлен удалением ОН-групп с поверхности катализатора. Этот процесс также останавливается при температуре выше 200°C. Важно отметить, что образование этокси-групп сопровождается уменьшением интенсивности полосы, относящейся к первому обертоу  $\nu(V=O)$  при 2029  $cm^{-1}$ . Это означает, что кислород ванадилных групп участвует в окислении этанола.



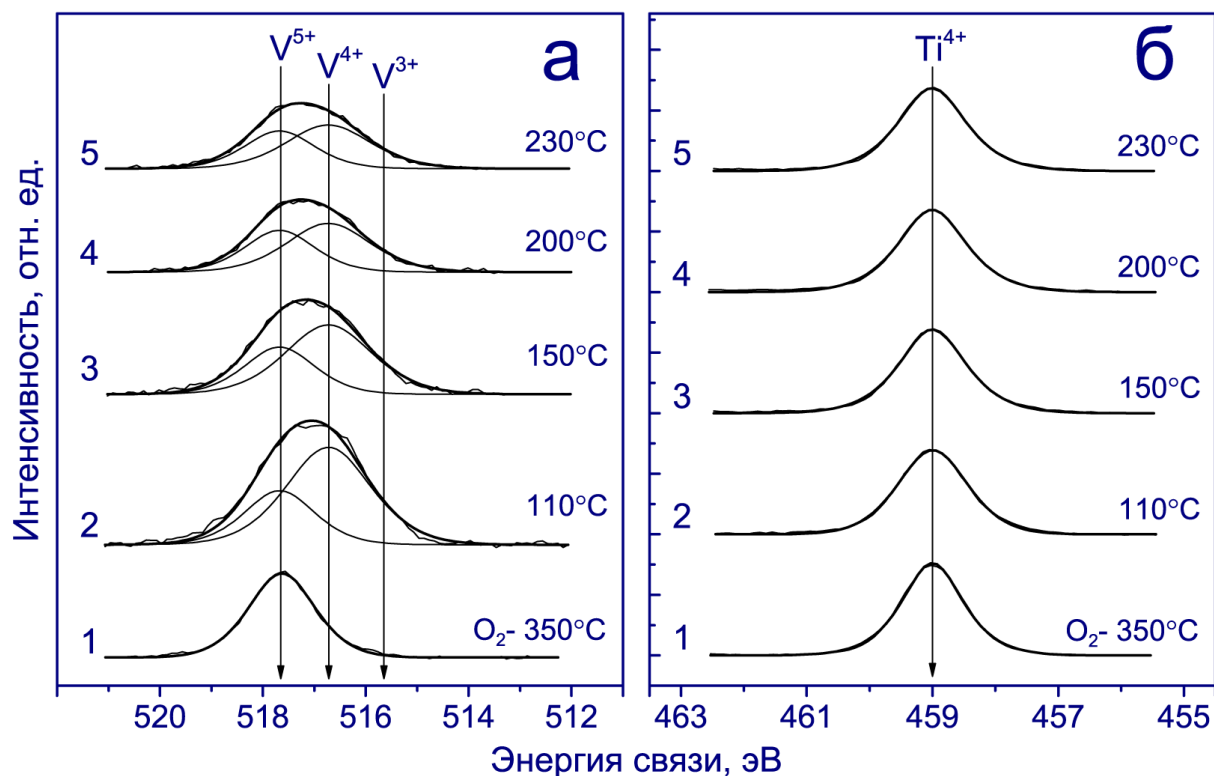
Этот процесс сопровождается также образованием водородных связей, что отражается в широкой полосе, наблюдаемой при  $3400\text{ см}^{-1}$ . Интенсивные полосы поглощения при  $1730$  и  $1680\text{ см}^{-1}$  относятся к адсорбированному ацетальдегиду. Обе эти полосы поглощения уменьшаются по интенсивности с повышением температуры. Другие полосы поглощения, проявляющиеся при нагревании, можно отнести к ацетатной группе и уксусной кислоте.



**Рисунок 8.** ИК-Фурье спектры катализатора  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , полученные *in situ* в потоке смеси этанола и кислорода.

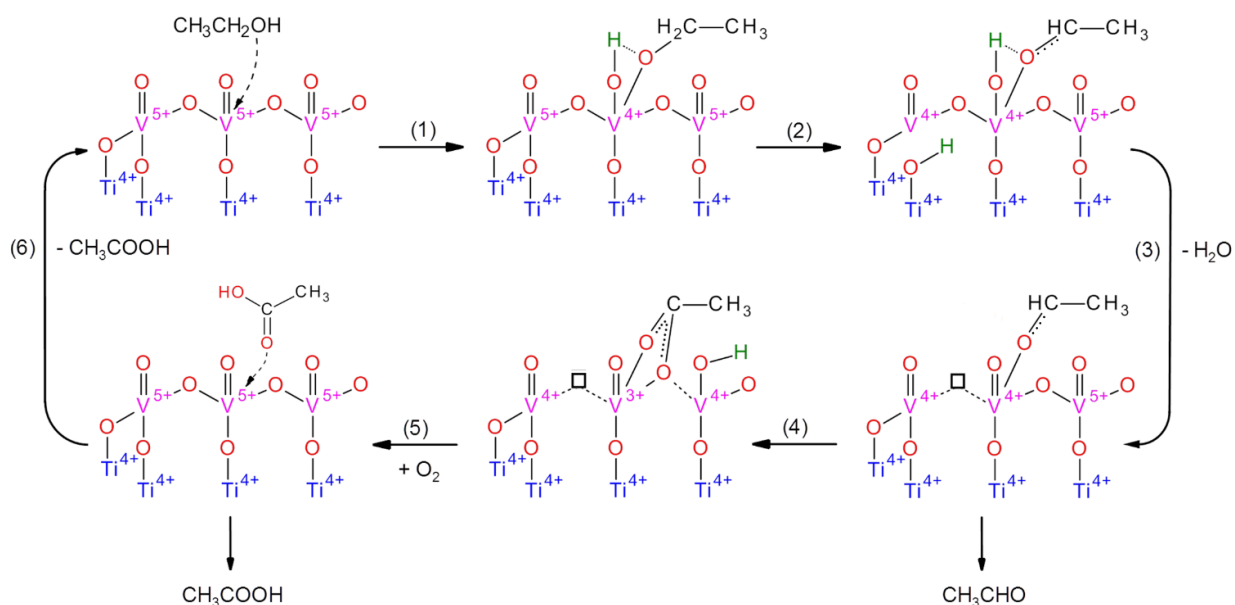
На рис. 9 представлены спектры  $\text{V}2p_{3/2}$  и  $\text{Ti}2p_{3/2}$ , полученные *in situ* на станции ISISS при окислении этанола при температурах  $110\text{--}230^\circ\text{C}$ . Все спектры  $\text{V}2p_{3/2}$  состоят из двух пиков с энергиями связи  $517.7$  и  $516.5$  эВ, которые можно отнести к  $\text{V}^{5+}$  и  $\text{V}^{4+}$  соответственно. При в потоке чистого этанола наблюдается полное восстановление  $\text{V}^{5+}$  до  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{3+}$  (спектры не показаны). Эти данные свидетельствуют о том, что этанол восстанавливает  $\text{V}^{5+}$ , однако в присутствии  $\text{O}_2$  происходит быстрое окисление  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{V}^{4+}$  до  $\text{V}^{5+}$ . При этом спектры  $\text{Ti}2p_{3/2}$  состоят из одного узкого пика с энергией связи  $459.0$  эВ, который соответствует титану в состоянии  $\text{Ti}^{4+}$ . Следовательно,

состояние титана не изменяется под воздействием реакционной среды, он не принимает прямого участия в окислительно-восстановительных процессах.



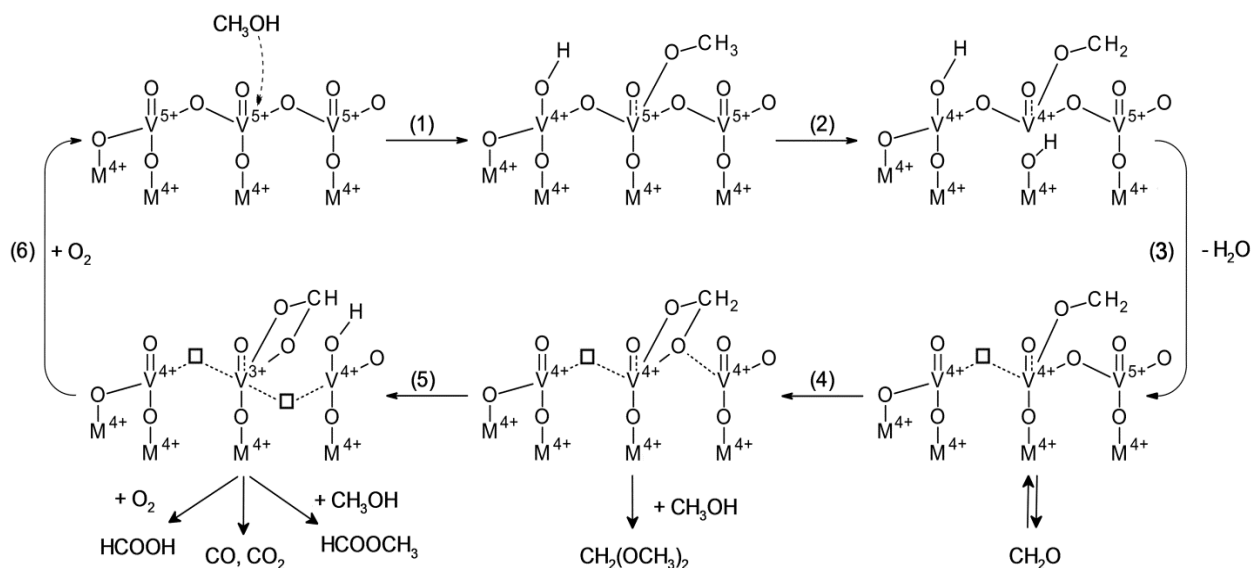
**Рисунок 9.** Нормированные спектры  $V2p_{3/2}$  (а) и  $Ti2p_{3/2}$  (б) катализатора  $V_2O_5/TiO_2$ , полученные *in situ* в потоке  $O_2$  после прокалики при  $350^\circ C$  (1) и затем в потоке эквимольной смеси этанола и  $O_2$  при 100, 150, 200 и  $230^\circ C$  (2, 3, 4 и 5 соответственно); общее давление 0.25 мбар.

Представленные данные позволяют подробно описать механизм окисления этанола на  $V_2O_5/TiO_2$  катализаторах, включая строение и последовательные превращения поверхностных комплексов этанола, формы активных форм кислорода и окислительно-восстановительные превращения активных центров. Механизм можно описать последовательностью элементарных стадий, изображенной на рисунке 10.



**Рисунок 10.** Окислительно-восстановительный механизм окисления этанола на монослойном ванадий-титановом катализаторе  $V_2O_5/TiO_2$ .

Этот подход использовался также и для изучения окисления метанола на  $V_2O_5/TiO_2$ . По данным каталитических испытаний при низкой температуре порядка  $100^\circ C$  метанол преобразуется преимущественно в DMM и MF. Причем скорость образования DMM более чем на порядок выше скорости образования MF. При  $100^\circ C$  селективностью по DMM = 80%. Увеличение температуры приводит к развитию конкурирующего процесса – образованию MF, при  $150^\circ C$  основным продуктом является MF с селективностью 83%. По данным РФЭС этанол восстанавливает  $V^{5+}$  до  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$ , однако в присутствии  $O_2$  происходит быстрое окисление  $V^{3+}$  и  $V^{4+}$  до  $V^{5+}$ . При этом, состояние титана не меняется. По данным ИК спектроскопии, ключевым интермедиатом является диоксиметилен ( $-O-CH_2-O-$ ). На основании полученных данных предложен механизм окисления этанола (рис. 11).



**Рисунок 11.** Механизм окисления метанола на монослойных ванадий-оксидных катализаторах ( $M = \text{Ti}$  или  $\text{Zr}$ ).

В процессе изучения окисления метанола и этанола на оксидных ванадий-титановых катализаторах удалось продемонстрировать, что используемая методология изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций, основанная на совмещении каталитических испытаний и *in situ/operando* исследований методами колебательной спектроскопии и РФЭС, весьма перспективна и может успешно применяться для других каталитических систем. При этом, метод РФЭС обеспечивает информацию о том, как меняется состояние катализатора в зависимости от реакционных условий, метод колебательной спектроскопии (например, ИК-Фурье спектроскопия) позволяет идентифицировать основные реакционные интермедиаты, образующиеся на поверхности катализатора при варьировании реакционных условий, каталитические испытания обеспечивают информацию об активности и селективности катализатора в аналогичных реакционных условиях. Исследования проводятся на одних и тех же катализаторах, при одних и тех же температурах и молярных соотношениях реагентов, что позволяет корректно сопоставлять каталитические данные и данные спектральных методов. Допускается

уменьшать парциальные давления реагентов при проведении *in situ* РФЭС исследований в связи с ограничениями работы используемого оборудования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в мировой науке происходят процессы направленные на изменение методологии проведения каталитических исследований – повсеместном переходе от рутинных *ex situ* исследований катализаторов различными методами в условиях далеких от реального катализа к *in situ/operando* исследованиям методами рентгеновской дифракции, РФЭС, EXAFS, ИКС, спектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и т. д. Все это требует не только обновление приборного парка каталитических институтов, но и разработки новых методик, позволяющих получать максимум информации о механизмах каталитических реакций путем проведения *in situ/operando* исследованиям.

Конечно, нельзя выделять какой-то один метод, позволяющий получать всестороннюю информацию о процессах, протекающих на поверхности гетерогенных катализаторов, однако РФЭС заметно выделяется на фоне остальных методов своими возможностями. Как показано в работе, *in situ/operando* РФЭС исследования позволяют изучать как состояние катализатора в условиях реакции, так и адсорбированные на его поверхности реакционные интермедиаты. Кроме того, РФЭС позволяет изучать даже состав газовой фазы, что фактически делает его универсальным с точки зрения изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций. Основной недостаток метода РФЭС – существенные ограничения по давлению, при котором можно записывать фотоэлектронные спектры. Однако это уже решается путем строительства новых мощных источников СИ и разработкой уникальных конструкции спектрометров, позволяющих проводить *in situ/operando* исследования даже при давлении до 2 атмосфер.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в комбинации с методами масс-спектрометрии и/или газовой хроматографии позволяет проводить *operando* исследование гетерогенных каталитических реакций, протекающих как в стационарных, так и в нестационарных режимах на поверхности модельных (монокристаллы, фольги и т.п.) и реальных, высокодисперсных катализаторов. Исследования можно проводить в широком диапазоне давлений от сверхвысокого вакуума до нескольких миллибар, изучая как состояние катализатора, так и адсорбированные на его поверхности частицы. Для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций целесообразно использовать комплексный подход, основанный на совмещении каталитических испытаний и *in situ/operando* исследований методами колебательной спектроскопии и РФЭС. Применение метода РФЭС в режиме *in situ/operando* для изучения адсорбции и механизмов ряда гетерогенных каталитических реакций позволило сделать следующие выводы:

1) Адсорбция СО на поверхности Pd(111) в диапазоне температур от 200 до 400 К при давлении от  $10^{-6}$  до 0.1 мбар происходит молекулярно, без диссоциации. При этом, СО адсорбируется на поверхности Pd(111) в трех-центровые, мостиковые и терминальные положения. Методами спектроскопии суммарных частот и РФЭС в режиме *in situ* не обнаружено образования каких-либо слабосвязанных состояний, а также накопления углерода в условиях экспериментов на поверхности палладия даже при наличии большого количества поверхностных дефектов.

2) Разложение метанола на атомарно-гладких поверхностях Pt(111) и Pd(111) в диапазоне температур от 300 до 500 К протекает по двум маршрутам: дегидрирование до СО и водорода и разложение метанола с разрывом связи С–О. Методом РФЭС в режиме *in situ* показано, что в последнем случае происходит накопление углеродных отложений, блокирующих поверхность металла. В условиях сверхвысокого вакуума

скорость образования углеродных отложений пренебрежимо мала, однако уже при давлении в диапазоне от  $10^{-6}$  до 0.1 мбар этот процесс становится значимым. Углеродные отложения проявляют высокую реакционную способность по отношению к кислороду и при температурах выше 400 К в присутствие кислорода в газовой фазе происходит удаление углерода с поверхности как платины, так и палладия.

3) Показано, что при окислении пропилена на массивном палладии наблюдается «прямой» температурный гистерезис, при котором температура зажигания реакции выше температуры затухания реакции. По данным *in situ* РФЭС исследований температурный гистерезис происходит в результате протекания двух конкурирующих процессов – зауглероживания поверхности и образования поверхностного оксида палладия. При низкой температуре, в диапазоне до 200°C в реакционных условиях происходит формирование углеродных отложений, блокирующих поверхность и препятствующих протеканию окисления пропилена. При нагреве до температур в диапазоне примерно от 200 до 300°C (в зависимости от соотношения пропилен/кислород) происходит удаление углеродных отложений, сопровождающееся резким увеличением каталитической активности и формирование поверхностного оксида палладия. При охлаждении в реакционной смеси процесс зауглероживания лимитируется процессом восстановления оксида палладия и, соответственно, уменьшение каталитической активности происходит при более низкой температуре.

4) *Operando* исследования методами РФЭС, масс-спектрометрии и газовой хроматографии позволили показать, что автоколебания в реакции окисления пропана на никеле определяются периодическим, самопроизвольным окислением и последующим восстановлением никеля ( $Ni \leftrightarrow NiO$ ); никель в металлическом состоянии более чем на порядок активнее в реакции окисления пропана, чем NiO. Регулярные автоколебания возникают в условиях недостатка кислорода в диапазоне молярных соотношений пропан : кислород от 15 : 1 до 1 : 1. Автоколебания носят

релаксационный характер. Осцилляции скорости окисления пропана сопровождаются осцилляциями температуры катализатора, что есть следствие экзотермичности реакций полного и парциального окисления пропана.

5) Селективное окисление метанола и этанола на нанесенных оксидных катализаторах  $V_2O_5/TiO_2$  протекает по окислительно-восстановительному механизму. *In situ* исследование методом РФЭС позволило показать, что катионы ванадия восстанавливаются молекулами спирта и окисляются кислородом газовой фазы; в исходном катализаторе ванадий находится в состоянии  $V^{5+}$ , при окислении метанола и этанола происходит обратимое восстановление ванадия до состояния  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$ ; зарядовое состояние катионов титана при этом не изменяется.

### **Публикации по теме диссертации**

1. Кноп-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. X-ray photoelectron spectroscopy for investigation of heterogeneous catalytic processes // *Adv. Catal.* – 2009. – V. 52. – P. 213-272.
2. Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P. X-ray photoelectron spectroscopy as a tool for *in situ* study of the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions // *Top. Catal.* – 2005. – V. 32. – P. 3-15.
3. Каичев В.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И. Применение метода РФЭС для *in situ* исследований механизмов каталитических реакций // *Журнал структурной химии.* – 2011. – Т. 52, Приложение. – С. S94-S105.
4. Каичев В.В. Перспективы и возможности применения *in situ* методов в катализе // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2013. – Т. 21, № 3. – С. 247-255.
5. Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Unterhalt H., Rupperchter G., Freund H.-J. High-pressure studies of CO adsorption on Pd(111) by X-ray photoelectron spectroscopy and sum-frequency generation // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 3522-3527.



6. Kaichev V.V., Morkel M., Unterhalt H., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Rupperchter G., Freund H.-J. C-O bond scission on «defect-rich and perfect» Pd(111)? // Surf. Sci. – 2004. – V. 566-568, Part 2. – P. 1024-1029.
7. Morkel M., Kaichev V.V., Rupperchter G., Freund H.-J., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Methanol dehydrogenation and formation of carbonaceous overlayers on Pd(111) studied by high-pressure SFG and XPS // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 12955-12961.
8. Rupperchter G., Kaichev V.V., Unterhalt H., Morkel M., Bukhtiyarov V.I. CO dissociation and CO hydrogenation on smooth and ion-bombarded Pd(111): SFG and XPS spectroscopy at mbar pressures // Appl. Surf. Sci. – 2004. – V. 235. – P. 26-31.
9. Каичев В.В., Бухтияров В.И., Рупрехтер Г., Фройнд Х.-Й. Активация С-О связи на поверхности палладия. *In situ* исследование методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и генерации суммарных частот // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – С. 288-301.
10. Kaichev V.V., Miller A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. In situ XPS and MS study of methanol decomposition and oxidation on Pd(111) under millibar pressure range // Surf. Sci. – 2012. – V. 606. – P. 420-425.
11. 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.
12. Каичев В.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И. Разложение и окисление метанола на платине: исследование методами РФЭС и масс-спектрометрии *in situ* // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – С. 536-546.
13. Гладкий А.Ю., Каичев В.В., Ермолаев В.К., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. Окисление пропана на никеле в режиме автоколебаний // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – С. 269-277.
14. Kaichev V.V., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. *In situ* XPS study of self-sustained oscillations in catalytic oxidation of propane over nickel // Surf. Sci. – 2013. – V. 609. – P. 113-118.
15. Kaichev V.V., Teschner D., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Rudina N.A., Ayupov A.B., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Latyshev A.V., Bukhtiyarov V.I. Evolution of self-sustained kinetic oscillations in the catalytic oxidation of propane over a nickel foil // J. Catal. – 2016. – V. 334. – P. 23-33.

16. Kaichev V.V., Saraev A.A., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Blume R., Teschner D., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. Reversible bulk oxidation of Ni foil during oscillatory catalytic oxidation of propane: A novel type of spatio-temporal self-organization // *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V. 119. – P. 026001.
17. Kaichev V.V., Saraev A.A., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I. *In situ* study of self-sustained reaction rate oscillations in propane oxidation and propane steam reforming with oxygen over nickel // *Catal. Lett.* – 2019. – V. 149. – P. 313-321.
18. Kaichev V.V., Gladky A.Yu., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Sherstyuk O.V., Bukhtiyarov V.I. Oscillatory behavior in oxidation of propane over nickel foil and films // *Top. Catal.* – 2020. – V. 63. – P. 24-32.
19. Lashina E.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Chumakova N.A., Chumakov G.A., Bukhtiyarov V.I. Self-sustained oscillations in oxidation of propane over nickel: Experimental study and mathematical modeling // *Top. Catal.* – 2020. – V. 63. – P. 33-48.
20. Danilevich E.V., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Chesalov Yu.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Plyasova L.M. Preparation, active component and catalytic properties of supported vanadium catalysts in the reaction of formaldehyde oxidation to formic acid // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2010. – V. 175. – P. 463-466.
21. Danilevich E.V., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Kaichev V.V., Danilova I.G., Chesalov Yu.A., Rogov V.A., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. Selective oxidation of formaldehyde to formic acid over supported vanadia catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2014. – V. 475. – P. 98-108.
22. Kaichev V.V., Popova G.Ya., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst // *J. Catal.* – 2014. – V. 311. – P. 59-70.
23. Каичев В.В., Попова Г.Я., Чесалов Ю.А., Сараев А.А., Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И. АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНОЛА // *Кинетика и катализ.* – 2016. – Т. 57. – С. 84-93.
24. Kaichev V.V., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Kluyschin A.Yu., Knop-Gericke A., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. Redox mechanism for the

selective oxidation of ethanol over  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts // J. Catal. – 2016. – V. 338. – P. 82-93.

25. Andrushkevich T.V., Kaichev V.V., Chesalov Yu.A., Bukhtiyarov V.I. Selective oxidation of ethanol over vanadia-titania catalysts: The influence of support material and reaction mechanism // Catal. Today. – 2017. – V. 279. – P. 95-106.

26. 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.

27. Kaichev V.V., Saraev A.A., Matveev A.V., Dubinin Yu.V., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I. *In situ* NAP-XPS and mass spectrometry study of the oxidation of propylene over palladium // J. Phys. Chem. C. – 2018. – V. 122, No. 8. – P. 4315-4323.

**КАИЧЕВ Василий Васильевич**

**Особенности применения рентгеновской фотоэлектронной  
спектроскопии для *in situ/operando* исследований  
механизмов ряда гетерогенных каталитических реакций**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук.

Подписано в печать 13.09.2022. Заказ № 59.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>