

Селиванова Александра Васильевна

**Исследование процессов адсорбции и окисления
метанола и этанола на платине методом ИК-спектроскопии
отражения-поглощения с модуляцией поляризации
излучения**

1.4.4 «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

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

Научный руководитель:

доктор химических наук
Каичев Василий Васильевич

Официальные оппоненты:

Басова Тамара Валерьевна,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН,
заведующая лабораторией химии
летучих координационных и
металлорганических соединений

Гуда Александр Александрович,
доктор физико-математических наук,
ФГАОУ ВО Южный федеральный
университет Международный
исследовательский институт
интеллектуальных материалов,
заместитель директора

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО Национальный
исследовательский Томский
государственный университет

Защита состоится "20" декабря 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного
совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«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 Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"07" ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Метанол и этанол являются простейшими спиртами и широко используются в промышленности в качестве сырья. Кроме того, метанол и этанол в последнее время активно используются в качестве добавок в топливо двигателей внутреннего сгорания, и также рассматриваются как перспективные носители водорода. В большинстве случаев для ускорения химических реакций с участием спиртов используют гетерогенные катализаторы. Для создания эффективных катализаторов необходимо понимание на атомно-молекулярном уровне процессов, протекающих на поверхности катализаторов различной природы, и соответственно, проведение фундаментальных исследований процессов адсорбции и собственно каталитических реакций.

В данной работе адсорбция и каталитические превращения метанола и этанола изучались на поверхности платины, которая, как известно проявляет высокую активность в разложении и окислении спиртов. Исследования проводились в режиме *in situ/operando* что, несомненно, повышает достоверность получаемых данных о процессах, протекающих на поверхности катализатора. В качестве основного метода исследования использовали ИК-спектроскопию отражения-поглощения с модуляцией поляризации инфракрасного излучения (Polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy, PM-IRRAS). Метод позволяет одновременно получать информацию об адсорбированных частицах и о молекулах в газовой фазе, т.е. идентифицировать интермедиаты и продукты реакции в условиях близких к реальному катализу. Применение PM-IRRAS в каталитических исследованиях открывает новые возможности в изучении механизмов гетерогенных каталитических реакций. В данной работе метод впервые применен для изучения адсорбции и окисления метанола и этанола на поверхности платины.

Степень разработанности темы. Ранее адсорбцию спиртов на поверхности металлов активно изучали при криогенных температурах в сверхвысоком вакууме различными методами. В большинстве работ строение адсорбированного слоя изучали при малых экспозициях спиртов, приводящих к образованию субмонослойных покрытий. Строение многослойных покрытий конденсированных спиртов изучено не было. В тоже время было предположено, что в процессе конденсации и кристаллизации при низких температурах может наблюдаться размерный эффект. Окисление метанола и этанола на платиновых катализаторах также изучалось ранее различными физическими методами. Исследования проводились как правило при низких давлениях порядка 10^{-6} мбар, либо изучали состояние катализатора и адсорбированных частиц до и после экспериментов в режиме *ex situ*, что не дает полную информацию о реакционных интермедиатах, образующихся на поверхности катализатора. Для детального понимания механизма газофазного окисления метанола и этанола на платине необходимо проводить *in situ/operando* исследования.

Целью настоящей работы является изучение адсорбции метанола и этанола при низких температурах на поверхности Pt(111), а также идентификация основных интермедиатов и их роли в образовании продуктов полного и парциального окисления этанола и метанола на поверхности платины и установление механизма реакций каталитического окисления метанола и этанола на поверхности платины при разных температурах и давлениях порядка 10 мбар. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Постановка методики проведения *in situ/operando* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций методом ИК-спектроскопии отражения-поглощения с модуляцией поляризации инфракрасного излучения на поверхности металлов.

2. Изучение адсорбции метанола и этанола на поверхности монокристалла Pt(111) при низких температурах.

3. Изучение окисления метанола и этанола на поверхности монокристалла Pt(111) при температурах от 300 до 600 К при варьировании парциальных давлений реагентов.

4. Установление механизма реакций каталитического окисления метанола и этанола на поверхности платины.

Научная новизна данной работы заключается в применении современных физико-химических методов в режиме *in situ* и *operando*. Детально исследованы особенности адсорбции метанола и этанола на металлических поверхностях при низких температурах. Установлена зависимость структуры твердой фазы метанола и этанола на поверхности платины от температуры. Проведены *operando* исследования окисления метанола и этанола на поверхности платины при давлениях близких к атмосферному в диапазоне температур от 300 до 600 К с помощью метода РМ-IRRAS. Данный метод позволил одновременно получить информацию как об интермедиатах в газовой фазе, так и об адсорбированных молекулах на поверхности монокристалла непосредственно во время протекания каталитических процессов. Показано, что протекание каталитических реакций в сверхвысоком вакууме и при давлениях близких к атмосферному отличается. Предложены механизмы реакций окисления спиртов на платине.

Теоретическая и практическая значимость. Исследование адсорбции метанола и этанола на платине при низких температурах позволило получить новые фундаментальные знания о механизме конденсации и о структуре адсорбированного слоя. Показана возможность формирования аморфной и кристаллических фаз при криогенных температурах. Использование новых методов в режиме *in situ* и *operando* необходимо в понимании механизмов окисления спиртов на платине. Полученные результаты позволили описать

пути окисления метанола и этанола на поверхности платины при давлениях порядка 10 мбар в зависимости от температуры. Полученная информация об интермедиатах на поверхности и в газовой фазе при окислении спиртов позволила расширить представления о дезактивации платиновых катализаторах в условиях, приближенных к условиям реального катализа.

Методология и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали монокристалл платины Pt(111), метанол и этанол. Анализ чистоты поверхности монокристалла проводили с помощью метода РФЭС. Анализ чистоты подаваемых газов проводили с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Исследования адсорбции метанола и этанола на поверхности Pt(111) при криогенных температурах были проведены с помощью методов ТПД и РМ-IRRAS. Окисление спиртов на Pt(111) изучали с помощью методов РФЭС в режиме *in situ* и РМ-IRRAS в режиме *operando*.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования адсорбции метанола на поверхности платины при низких температурах методами ТПД и РМ-IRRAS. Информация о влиянии температуры на структуру адсорбированного слоя метанола.
2. Результаты исследования адсорбции этанола на поверхности платины при низких температурах методами ТПД и РМ-IRRAS. Информация о влиянии температуры на структуру адсорбированного слоя этанола.
3. Результаты исследования методом РМ-IRRAS и механизм окисления метанола на поверхности платины при давлении порядка 10 мбар в диапазоне температур от 300 до 600 К. Информация о влиянии температуры и парциального давления кислорода на процесс окисления метанола.
4. Результаты исследования методом РМ-IRRAS и механизм окисления этанола на поверхности платины при давлении порядка 10 мбар в диапазоне температур от 300 до 600 К. Информация о влиянии температуры и парциального давления кислорода на процесс окисления этанола.

Личный вклад автора. Автор принимала участие в постановке задач, сформулировала выводы и основные научные положения. Автор самостоятельно проводила исследования по адсорбции и окислению метанола и этанола методами ТПД, РМ-IRRAS и РФЭС на спектральном комплексе XPS-РМ-IRRAS, проводила обработку и анализ полученных экспериментальных данных. Обсуждение полученных результатов, написание и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов исследования. Достоверность результатов, представленных в данной работе, подтверждается применением современного экспериментального оборудования. Полученные результаты проверялись на воспроизводимость и сопоставлялись с имеющимися литературными данными. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 5 конференциях в виде устных и стендовых выступлений: Научный семинар «Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии» (г. Новосибирск, 2021 г.), 3-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (г. Новосибирск, 2020 г.), VI Всероссийская научно молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2020 г.), XI Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (г. Сочи, 2019 г.), V Международная школа-конференция «Catalyst Design: 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists» (г. Москва, 2018 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных «Web of

Science» и «Scopus» и входящих в квартили Q1 и Q2. В материалах российских и международных конференций опубликовано 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и двух приложений. Работа изложена на 138 страницах, содержит 60 рисунков и 16 таблиц. Список литературы содержит 158 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, поставлены задачи, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость представляемой работы, объекты и методы исследования, применявшиеся в данной работе и положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** приведен литературный обзор по теме работы, состоящий из четырех разделов. Первый раздел описывает различные исследования по адсорбции метанола и этанола при разных условиях. Во втором разделе рассматриваются работы по изучению окисления метанола при разных условиях и на разных поверхностях монокристаллов платины. Третий раздел посвящен обзору исследований по окислению этанола на разных катализаторах при различных условиях. В четвертом разделе представлены основные выводы из литературного обзора. На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

В **Главе 2** описаны объекты исследования и используемое оборудование. Представлены также основные принципы экспериментальных методов исследования: ТПД, ИКС, РМ-IRRAS, РФЭС; и методики обработки полученных данных.

В **Главе 3** представлены результаты исследования адсорбции и окисления метанола и этанола на поверхности Pt(111). В первом разделе

описывается изучение процесса образования адсорбированного слоя метанола на поверхности монокристалла платины при низких температурах и дальнейшая его трансформация при нагреве.

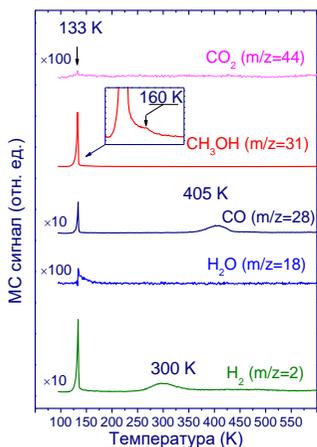


Рисунок 1. ТПД спектры после адсорбции 50 Л метанола на поверхности Pt(111) при 90 К.

Для начала была исследована адсорбция метанола на Pt(111) методом ТПД, изменяя экспозицию метанола от 0.25 до 50 Ленгмюр при 90 К и скорости нагрева 2 К/с. На спектрах десорбции 50 Л виден острый пик при температуре 133 К с небольшим плечом в районе 160 К (рисунок 1). Температуру 133 К можно отнести к десорбции конденсированного метанола, а большую температуру – к десорбции хемосорбированного метанола. При меньших экспозициях метанола пики десорбции имеют меньшую температуру. При этом площадь пика в районе 130 К растет с ростом экспозиции, при этом второй пик остается неизменным по площади, что как раз указывает на образование насыщенного хемосорбированного слоя. Нелинейный рост площади пика, а также сдвиг температуры десорбции в зависимости от экспозиции указывает, что адсорбция является сложным процессом, и не может быть описана простым механизмом послойного роста (layer-by-layer).

Методом РМ-IRRAS были изучены формирование адсорбированного слоя метанола на поверхности Pt(111) при 80 К и последующее его превращение при нагреве до 120 К. Монокристалл платины сначала охлаждали до 80 К в вакууме, затем подавали 50 Л метанола в течение 130 с, после чего ступенчато нагревали до следующей температуры. Спектр содержит характерные полосы адсорбированных молекул метанола (рисунок 2).

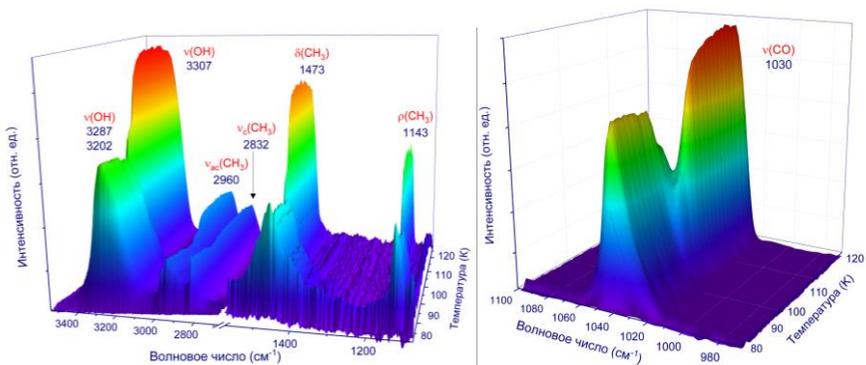


Рисунок 2. Эволюция ИК-спектров поверхности Pt(111) полученных при экспозиции 50 Л метанола при 80 К и нагреве в вакууме до 120 К.

При температуре 80 К спектр содержит широкую полосу валентного колебания $\nu(\text{OH})$ и полосу валентного колебания $\nu(\text{CO})$ на частоте 1045 см^{-1} . Данные полосы являются чувствительными к образованию водородных связей между молекулами. Положение и форма этих полос свидетельствуют об образовании аморфной фазы адсорбированного метанола на поверхности монокристалла. Аморфная фаза характеризуется молекулами метанола связанными водородными связями в димеры, тримеры и другие олигомеры. Однако это фаза термически нестабильна, водородные связи меняются, и при 100 К данные полосы изменяются. Полоса валентного колебания $\nu(\text{OH})$ становится уже, а полоса валентного колебания $\nu(\text{CO})$ смещается в сторону меньших частот. Это говорит о перестроении адсорбированного слоя метанола на поверхности платины в структурированную фазу в виде цепочек. При температуре 100 К происходит структурирование адсорбированного слоя.

Следующий раздел посвящен исследованию адсорбции этанола. Методом ТПД при разных экспозициях этанола была изучена адсорбция и десорбция этанола на поверхности Pt(111) при температуре 90 К и последующем постепенном нагреве. Основной пик десорбции этанола находится на температуре 130 К, а плечо небольшой интенсивности находится

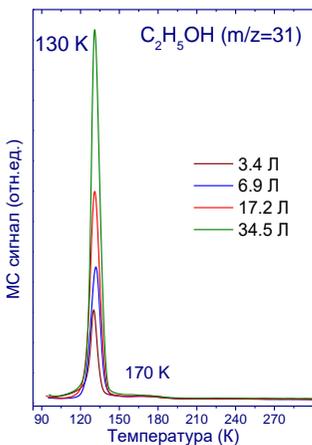


Рисунок 3. ТПД спектры после адсорбции этанола на поверхности Pt(111) при 90 К.

на температуре 170 К (рисунок 3). Интенсивный пик на меньшей температуре относится к десорбции конденсированного этанола, второй пик соответствует десорбции хемосорбированного этанола на поверхности платины. В отличие от метанола, температура десорбции этанола не зависит от экспозиции, можно предположить, что изменение структуры адсорбированного слоя этанола не происходит.

Аналогичный эксперимент был проведен по изучению адсорбции этанола на поверхности Pt(111) при низких температурах методом РМ-IRRAS (рисунок 4). Спектр содержит характерные полосы адсорбированных молекул этанола. Полоса валентного колебания $\nu(\text{OH})$ является широкой, которая содержит две компоненты, как при 80 К, так и при повышении температуры монокристалла. Широкие полосы валентного колебания $\nu(\text{OH})$ связаны с разным количеством водородных связей. Наличие различных водородных связей между молекулами этанола означает, что этанол адсорбируется в виде аморфной фазы без упорядоченной структуры на поверхности монокристалла платины при 80 К. Дальнейший ступенчатый нагрев до 120 К с шагом 10 К не приводит к изменению ИК-спектров адсорбированного этанола, изменение структуры адсорбированного слоя этанола на поверхности монокристалла не происходит. Отсутствие перестроения в структурированные цепочки возможно связано с тем, что молекула этанола больше по размерам, чем молекула метанола. В результате стерических затруднений структурирование адсорбированного слоя этанола не происходит.

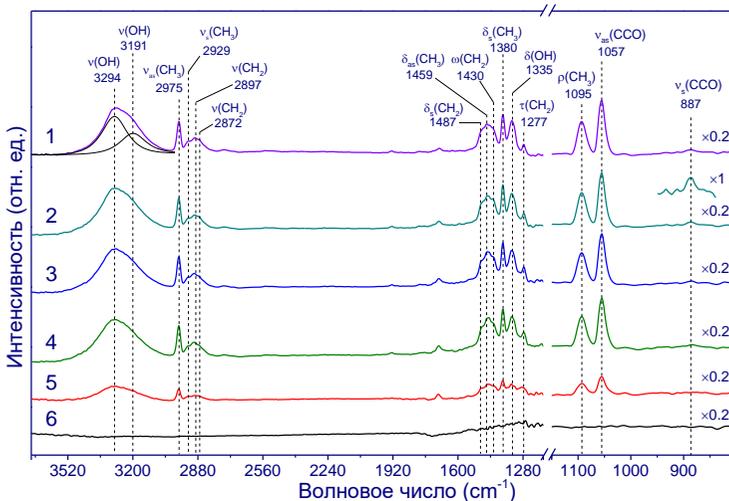


Рисунок 4. PM-IRRAS спектры поверхности Pt(111), полученные после экспозиции 35 Л этанола при 80 К, и при дальнейшем нагреве до 130 К.

В третьем разделе рассматривается окисление метанола на поверхности Pt(111). Исследования проводились методом PM-IRRAS при соотношениях метанол/кислород 1 к 1, 1 к 2 и 1 к 10 при общем давлении в камере 10-50 мбар в диапазоне температур от 300 до 550 К. Камера спектрометра использовалась как каталитический реактор закрытого типа. Метод PM-IRRAS позволяет записывать одновременно спектры газовой фазы и спектры адсорбированных частиц на поверхности. На спектре газовой фазы при температуре 300 К видны полосы, которые относятся к колебаниям функциональных групп метанола, других полос не наблюдается (рисунок 5а). Нагрев до 350 К приводит к изменениям в спектре, появляются новые полосы, которые можно отнести к метилформиату и формальдегиду. В спектре также присутствуют полосы, которые относятся к CO_2 и воде. Дальнейший нагрев монокристалла платины приводит к уменьшению интенсивности полос метанола, что сопровождается увеличением интенсивности полос продуктов реакции окисления метанола: формальдегида, метилформиата, воды и CO_2 . Метанол полностью не

расходится из-за недостатка кислорода (рисунок 5б). Спектры поверхности были получены одновременно со спектрами газовой фазы. При комнатной температуре на спектрах поверхности наблюдаются три полосы, которые можно отнести к адсорбированному CO в линейной координации, валентному колебанию $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ адсорбированного метилформиата и поверхностным карбонатам.

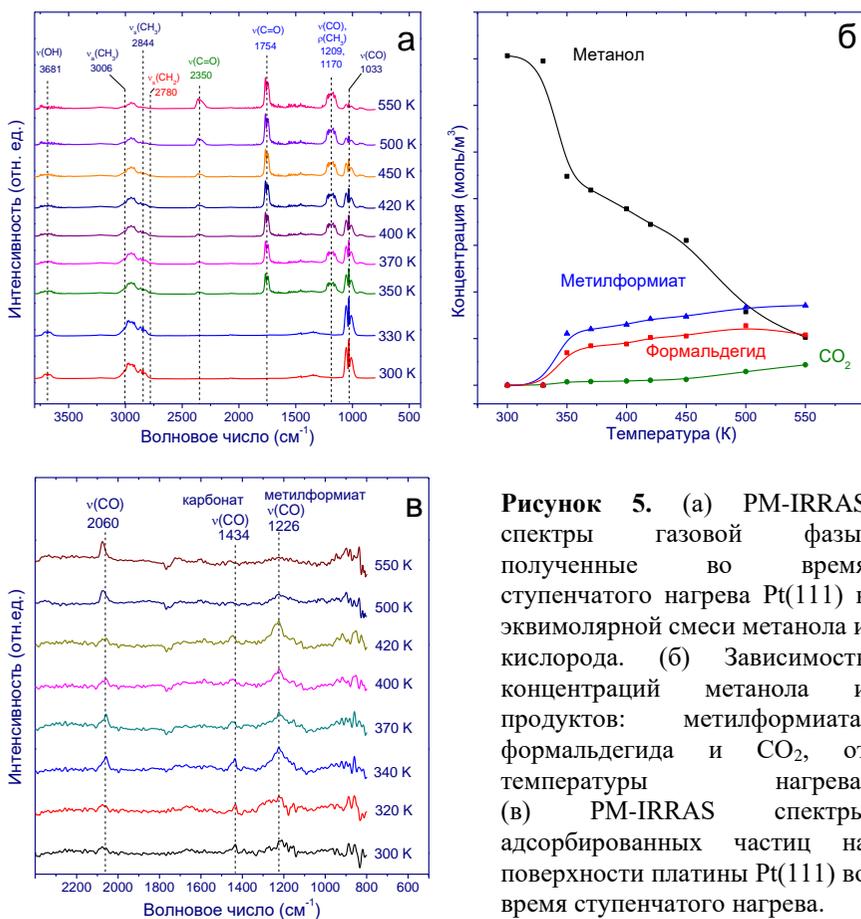


Рисунок 5. (а) PM-IRRAS спектры газовой фазы, полученные во время ступенчатого нагрева Pt(111) в эквимолярной смеси метанола и кислорода. (б) Зависимость концентраций метанола и продуктов: метилформиата, формальдегида и CO_2 , от температуры нагрева. (в) PM-IRRAS спектры адсорбированных частиц на поверхности платины Pt(111) во время ступенчатого нагрева.

Увеличение парциального давления кислорода в два раза не приводит к сильным изменениям в спектрах поверхности. На поверхности также наблюдается адсорбированные CO, метилформиат и карбонаты. Однако, в спектрах газовой фазы наблюдается увеличение интенсивности полос формальдегида, метилформиата и CO₂ в диапазоне температур от 350 до 450 К. При этом интенсивность полос метанола уменьшается, и при 450 К метанол уже израсходовался. При температуре 450 К интенсивность полос формальдегида падает, интенсивность полос метилформиата растет. Можно предположить, что метилформиат образуется из формальдегида.

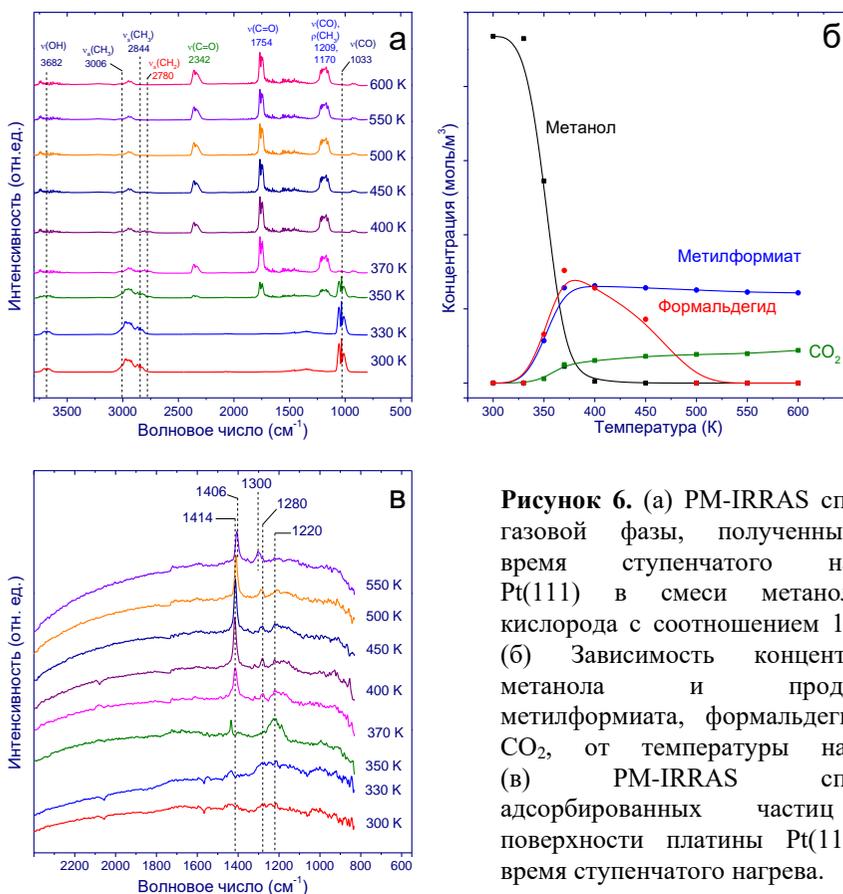


Рисунок 6. (а) РМ-IRRAS спектры газовой фазы, полученные во время ступенчатого нагрева Pt(111) в смеси метанола и кислорода с соотношением 1 к 10. (б) Зависимость концентраций метанола и продуктов: метилформиата, формальдегида и CO₂, от температуры нагрева. (в) РМ-IRRAS спектры адсорбированных частиц на поверхности платины Pt(111) во время ступенчатого нагрева.

Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода приводит к образованию карбонатов на поверхности уже при 370 К (рисунок 6в). Карбонаты присутствуют на поверхности при дальнейшем нагреве даже до 600 К, что говорит об их стабильности. Карбонаты могут блокировать поверхность платины и препятствовать протеканию каталитических реакций. Адсорбированный СО не наблюдается на поверхности Pt(111) при избытке кислорода. Окисление метанола происходит при температуре выше 350 К, при 400 К метанол весь прореагировал (рисунок 6). Основным продуктом является метилформиат. Полос поглощения СО в газовой фазе не наблюдается ни при каком соотношении газов.

Представленные данные позволяют предположить механизм окисления метанола (рисунок 7), учитывающий образование всех наблюдаемых продуктов реакции в газовой фазе и интермедиатов реакции на поверхности платины. Второстепенный путь окисления метанола включает образование атомов углерода на поверхности платины в результате разрыва связи С–О в метокси-группах и последующее дегидрирование метильных групп. Последующее окисление атомов углерода и водорода также приводит к образованию CO_2 и воды.

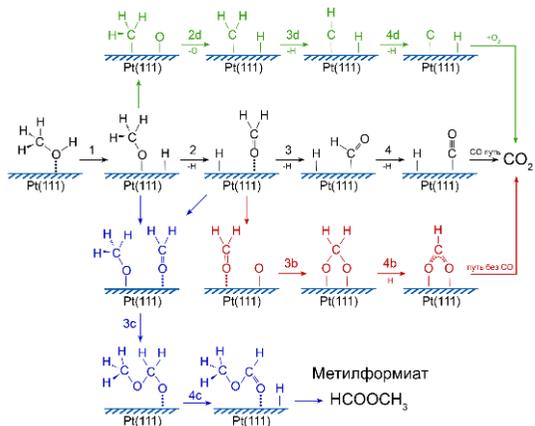


Рисунок 7. Схема реакции окисления метанола на платине.

Хотя скорость этого пути невелика, углерод может накапливаться на поверхности платины, блокировать ее и препятствовать окислению метанола при температурах 300–350 К. CO_2 , формальдегид и метилформиат были обнаружены среди продуктов в газовой фазе.

Одним из путей реакции является полное окисление метанола. Эта реакция включает расщепление связи O–H в метаноле с последующим последовательным отрывом водорода от образующихся интермедиатов: метокси-группы, формальдегида и формила. Даже в условиях дефицита кислорода CO и водород окисляются до CO₂ и воды. Формальдегид слабо связан с поверхностью платины, может десорбироваться в газовую фазу либо окисляться до формиатов. Разложение формиатов также приводит к образованию CO₂. Метокси-группа и формальдегид могут реагировать на поверхности платины с образованием метилформиата. Наконец, карбонаты могут образовываться на поверхности платины при окислении метанола. Поскольку карбонаты демонстрируют высокую термическую стабильность и наблюдаются в заметных количествах при 600 К, можно предположить, что они блокируют поверхность платины и препятствуют окислению метанола.

В последнем разделе представлены результаты исследования окисления этанола на поверхности Pt(111) методом PM-IRRAS при соотношениях этанол/кислород 1 к 1, 1 к 3 и 1 к 10 и общем давлении в камере 11-20 мбар. На спектре газовой фазы при температуре 300 К при соотношении 1 к 1 видны полосы, которые относятся к колебаниям функциональных групп этанола, других полос не наблюдается (рисунок 8а). При нагреве до 350 К видно появление новых полос, которые относятся к ацетальдегиду. Дальнейший нагрев до 450 К приводит к небольшому увеличению интенсивности полос ацетальдегида и уменьшению интенсивности полос этанола.

Наличие полос, относящихся к CO₂ и воде, при нагреве до 500 К и выше показывает, что окисление этанола частично проходит по пути глубокого окисления, конкурируя с дегидрированием этанола до ацетальдегида. При температурах выше 500 К видна полоса, которую можно отнести к уксусной кислоте. Считается, что уксусная кислота образуется в результате окисления ацетальдегида. Выход концентраций этанола и продуктов реакций на плато

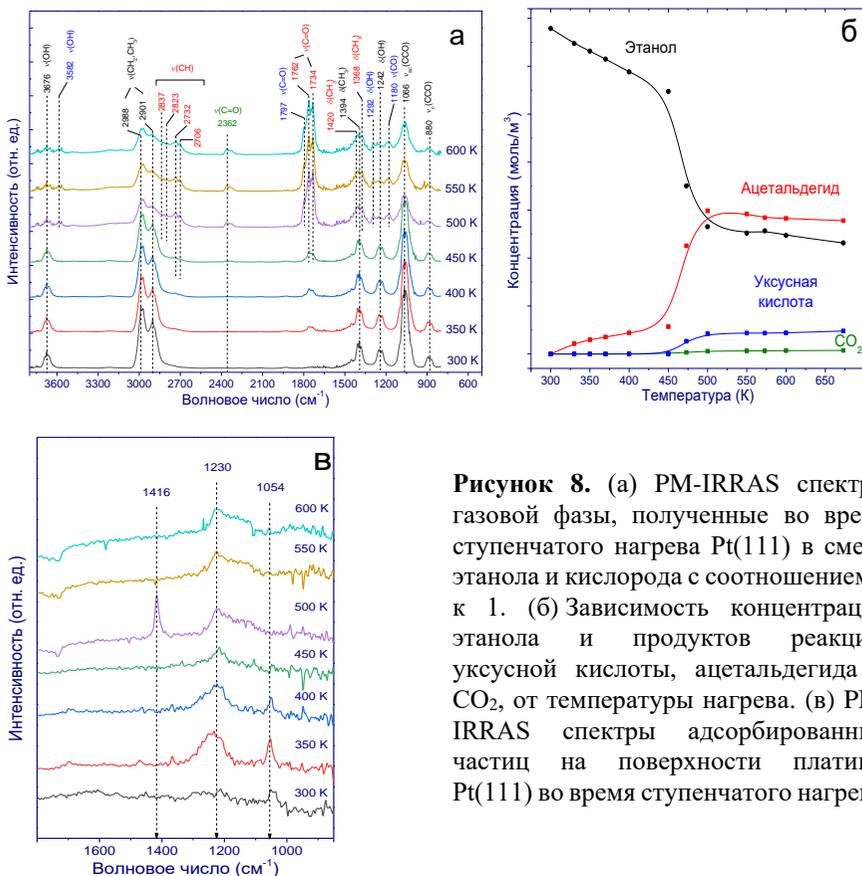


Рисунок 8. (а) PM-IRRAS спектры газовой фазы, полученные во время ступенчатого нагрева Pt(111) в смеси этанола и кислорода с соотношением 1 к 1. (б) Зависимость концентраций этанола и продуктов реакции: уксусной кислоты, ацетальдегида и CO_2 , от температуры нагрева. (в) PM-IRRAS спектры адсорбированных частиц на поверхности платины Pt(111) во время ступенчатого нагрева.

скорее всего означает, что в системе закончился кислород для дальнейшего каталитического окисления этанола и продуктов реакции таких как ацетальдегид и уксусная кислота (рисунок 8б). На спектрах поверхности (рисунок 8в), которые были получены одновременно со спектрами газовой фазы, при комнатной температуре можно видеть полосу в районе 1050 см^{-1} , которую можно отнести к валентному колебанию $\nu(\text{CCO})$ адсорбированных этокси-групп. При нагреве до 350 K наблюдаем две полосы колебаний адсорбированного ацетальдегида, который также наблюдается в качестве продукта и на спектрах газовой фазы. Нагрев до 500 K приводит к появлению

полосы монодентатных карбонатов. Однако при дальнейшем нагреве до 550 и 600 К она исчезает, на спектре наблюдается только полоса адсорбированного ацетальдегида, который из-за отсутствия кислорода не окисляется.

Аналогичным образом изучали окисление этанола на Pt(111) при стехиометрическом соотношении для полного окисления этанола 1 к 3, а также при избытке кислорода с соотношением 1 к 10 (рисунок 9). Спектры газовой фазы записанные при комнатной температуре содержат только те полосы, которые относятся к газообразному этанолу. Дальнейший нагрев до 400 К приводит к уменьшению интенсивности полос этанола, а также увеличению по интенсивности полос, относящихся к ацетальдегиду и CO_2 . При нагреве до 450 К на спектре наблюдается также появление полос, которые можно отнести к уксусной кислоте. Нагрев до 600 К приводит к исчезновению полос этанола и увеличению интенсивности полос продуктов таких как ацетальдегид, уксусная кислота, вода и CO_2 . Концентрация этанола монотонно уменьшается, при этом концентрация CO_2 монотонно увеличивается на протяжении всего нагрева. Однако, концентрация ацетальдегида увеличивается при нагреве начиная с 350 К, достигая максимума при 450 К, а затем медленно снижается почти до нуля при 600 К. Можно предположить, что при температурах выше 550 К окисление этанола закончилось и происходит полное окисление ацетальдегида и уксусной кислоты до CO_2 во вторичных реакциях.

Спектры адсорбированных частиц на поверхности (рисунок 9в), полученные при комнатной температуре при соотношениях 1 к 3 и 1 к 10, содержат полосы колебаний этокси-групп. Присутствие адсорбированного этанола также возможно, поскольку его полосы колебаний перекрываются с колебаниями этокси-групп. Нагрев до 350 и 400 К приводит к изменениям в спектрах, наблюдается две полосы, которые можно отнести к колебаниям ацетальдегида. Дальнейший нагрев приводит к исчезновению данных полос в спектрах. При температуре 450 К на спектре наблюдается только одна полоса,

этокси групп (1), которые в свою очередь дегидрируются до ацетальдегида (2). Адсорбированный ацетальдегид может десорбироваться (3), либо дегидрироваться до ацетила (4). В адсорбированном ацетиле происходит разрыв связи С–С, образуя при этом СО и метильную группу (5). Метильная группа быстро дегидрирует до углерода и водорода, которые быстро окисляются до CO_2 и воды даже при комнатной температуре (6-10). При этом ацетил может окисляться до ацетата (11), либо ацетальдегид может реагировать с группой OH и образовывать ацетат (12). Ацетаты нестабильны и могут разлагаться с образованием уксусной кислоты (13), либо окисляться до карбонатов (14).

Полученные данные показывают, что этанол на платине окисляется до CO_2 и воды. Однако помимо полного окисления также происходит частичное окисление с образованием ацетальдегида и уксусной кислоты, даже при избытке кислорода. При высоких температурах на поверхности остаются устойчивые карбонаты, которые блокируют поверхность и мешают дальнейшей адсорбции этанола. CO не был обнаружен в газовой фазе при таких давлениях, в отличие от данных, полученных в вакууме. Это означает, что давление влияет на пути протекания реакции.

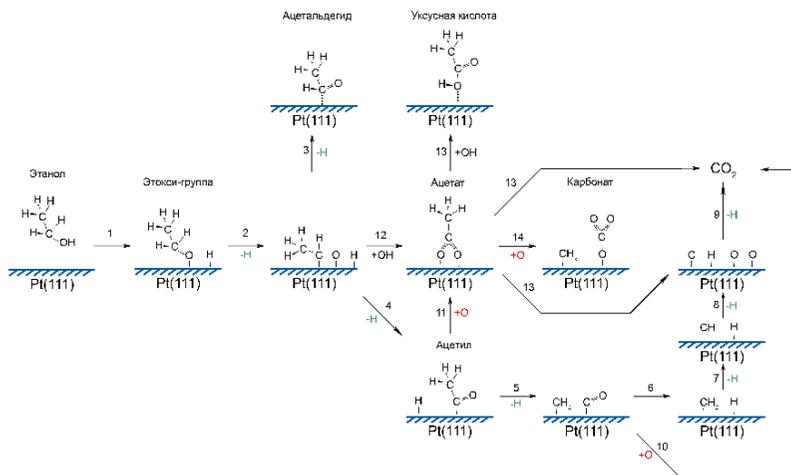


Рисунок 10. Схема реакции окисления этанола на платине.

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что при температуре ниже 100 К метанол на поверхности платины адсорбируется в виде аморфной фазы, состоящей из молекул, связанных водородными связями. При 100 К происходит упорядочение адсорбированного слоя в длинные цепочки метанола на поверхности платины, которые направлены преимущественно вдоль нормали к поверхности, т.е. формируется структура, похожая на α -фазу твердого метанола. При последующем нагреве до 120 К молекулы метанола десорбируются с поверхности платины.
2. Обнаружено, что этанол при низких температурах (80-100 К) на поверхности платины адсорбируется в виде аморфной структуры, которая может содержать димеры, тримеры и другие олигомеры молекул этанола, связанных водородными связями. При нагреве в результате стерических затруднений структурирование адсорбированного слоя этанола на поверхности платины не происходит и при температуре 120 К происходит десорбция этанола. Следовательно, скорость кристаллизации аморфных слоев этанола на поверхности платины ниже, чем скорость десорбции этанола.
3. Проведено *operando* исследование методом РМ-IRRAS реакции окисления метанола на поверхности Pt(111) в диапазоне температур от 300 до 600 К при давлениях порядка 10 мбар. Показано, что в условиях избытка и недостатка кислорода основными продуктами являются CO_2 , метилформиат и формальдегид; CO не обнаружен среди продуктов в газовой фазе. Установлено, что состав реакционных интермедиатов на поверхности платины зависит от соотношения реагентов: в условиях недостатка кислорода при температурах от 300 до 550 К наблюдается значительное количество адсорбированного CO, в избытке кислорода CO не наблюдается и на поверхности при температурах 400-550 К образуется

заметное количество карбонатов. Как CO, так и карбонаты могут блокировать поверхность и тем самым препятствовать окислению метанола.

4. При проведении *operando* исследований методом PM-IRRAS реакции окисления этанола на поверхности Pt(111) при давлениях порядка 10 мбар в диапазоне температур 300-600 К показано, что основными продуктами реакции является ацетальдегид, уксусная кислота, CO₂ и вода. Уксусная кислота и ацетальдегид более стабильны, чем этанол, и окисляются до CO₂ только при температуре выше 570 К. Анализ реакционных интермедиатов показал, что при низких температурах от 300 до 400 К на поверхности платины образуются этокси-группы и адсорбированный ацетальдегид, при более высоких температурах единственными поверхностными интермедиатами являются карбонаты. Карбонаты обладают высокой термической стабильностью (вплоть до 600 К) и могут блокировать поверхность платины и тем самым препятствовать окислению этанола. В отличие от сверхвысоковакуумных исследований, в ходе реакции окисления этанола при давлении порядка 10 мбар CO не был обнаружен ни на поверхности, ни среди продуктов в газовой фазе, что указывает на зависимость протекания реакции окисления этанола от давления.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Selivanova A.V., Saraev A.A., Kaichev V.V. *Operando* study of ethanol oxidation on Pt(111) by infrared spectroscopy at near-ambient pressure // Applied Surface Science. – 2023. – V. 615 – P. 156373:1-8.
2. Selivanova A.V., Demina V.G., Aydakov E.E., Saraev A.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. Mechanistic study of methanol oxidation on Pt(111) single crystal // Applied Surface Science. – 2022. – V. 579 – P. 152140:1-8.

3. Selivanova A.V., Aydakov E.E., Saraev A.A., Kaichev V.V. Low temperature multilayer adsorption of methanol and ethanol on platinum // Applied Spectroscopy – 2022. – V.76 – No. 6. – P. 660-666.
4. Selivanova A.V., Kremneva A.M., Saraev A.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. Multilayer adsorption of methanol on platinum at low temperatures // Applied Surface Science. – 2021. – V. 535. – P. 147717:1-6.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д-ру хим. наук Каичеву В.В. за помощь в постановке цели и задач и обсуждение результатов. Автор благодарен за помощь в рабочем процессе и проведении экспериментов канд. физ.-мат. наук Сараеву А.А., канд. хим. наук Кремневой А.М., Айдакову Е.Е. и Панафидиной В.Г.

СЕЛИВАНОВА Александра Васильевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА НА ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ОТРАЖЕНИЯ-ПОГЛОЩЕНИЯ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 11.10.2023. Заказ № 54. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.