

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИВТЭ УрО РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА
С ОКСИДНЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

**По результатам подготовленной
научно-квалификационной работы (диссертации)**

ФИО: Захаров Дмитрий Михайлович

Направление подготовки: 04.06.01 – Химические науки

Профиль (направленность) программы: 02.00.04 – Физическая химия

Структурное подразделение (лаборатория/отдел): Лаборатория
твердооксидных топливных элементов

Аспирант  /Захаров Д. М./
подпись

Научный руководитель  /Ананьев М. В./
подпись

Руководитель структурного подразделения  /Бронин Д. И./
подпись

Екатеринбург, 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Реакции каталитического риформинга легких углеводородов находят всё большее применение в водородной энергетике [1]. Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) – устройства, преобразующие энергию окислительно-восстановительной реакции между кислородом и водородсодержащим топливом (метан, водород, синтез газ, аммиак и т.д.), являются наиболее перспективным видом устройств для реализации реакций риформинга углеводородов. В последнее время широкое распространение получают протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ) и электролизеры (ПКЭ) [1] – устройства, состоящие из протонпроводящих материалов и способные утилизировать углеводородное топливо без предварительного риформинга в интервале температур 400–600 °С. Среди множества протонпроводящих материалов, используемых в конструкции ПКТЭ [2], стронцийзамещенные скандаты лантана $La_{1-x}Sr_xScO_{3-a}$ и композиты на их основе обладают наиболее высокой устойчивостью в сухих и влажных восстановительных средах [3], а также приемлемыми значениями проводимости. Однако, в литературе слабо представлена информация о кинетике и механизме взаимодействия данных материалов с легкими углеводородами, такими как метан.

Перспективным методом исследования кинетики и механизма взаимодействия метана с твердым телом является метод изотопного обмена, позволяющий однозначно судить о разрыве связей в молекулах и образовании устойчивых частиц в адсорбционном слое исследуемого материала. Первые попытки разработки теории для описания обмена между метаном и твердым телом были сделаны в работе Шестова А. А. и Музыкантова В. В. [4]. Тем не менее, в литературе отсутствует единая, математически строгая теория для описания перераспределения изотопов между конденсированной фазой и молекулами, содержащими четыре атома одного сорта, а реализованные к настоящему моменту методики исследования кинетики перераспределения изотопов водорода между метаном и твердым телом, в основном, направлены на изучение материалов, не обладающих протонной проводимостью.

Проведенные в рамках настоящей работы исследования отвечают пункту 206 Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 16-13-00053) и гранта Президента РФ (№ МД-6758.2018.3) «Кинетика взаимодействия компонентов газовой фазы с оксидными электрохимическими материалами с перовскитоподобной структурой».

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

Объект и предмет исследования. Объектами исследования в настоящей работе были порошкообразные протонпроводящие оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-a}$ (далее LSS) с $x = 0.02, 0.05, 0.10$ (LSS2, LSS5, LSS10) и керметы $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$ и $\text{Ni-Y}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{1.92}$ (далее Ni-LSS10 и Ni-YSZ).

Предметом исследования была кинетика перераспределения изотопов водорода в системах «метан–оксид», «метан–водород–кермет» и «водород–кермет».

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработана теория пяти типов обмена¹ для описания перераспределения изотопов водорода между метаном и конденсированной фазой с инкорпорированным и неинкорпорированным водородом.
2. Получены изотопно-кинетические уравнения для математического описания ряда механизмов обмена водорода между метаном и конденсированной фазой.
3. Разработана методика эксперимента по изотопному обмену водорода в метансодержащих атмосферах для оксидных материалов, обладающих протонной проводимостью.
4. Методом изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» исследована кинетика перераспределения изотопов водорода между метаном в газовой фазе и протонпроводящими перовскитами LSS2, LSS5, LSS10 в интервале температур 400–700 °С при общем давлении 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 % метана. Выявлены скоростьопределяющие стадии обмена водорода между метаном и оксидами LSS.
5. Методами ядерного магнитного резонанса (¹H ЯМР) и рамановской спектроскопии проанализирован состав и строение водородсодержащих форм на поверхности оксидов LSS.
6. Методом изотопного обмена водорода в системе «водород–кермет» исследована кинетика перераспределения изотопов между водородом в газовой фазе и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ в интервале температур 400–800 °С при общем давлении водорода 2 мбар. Выявлены скоростьопределяющие стадии обмена водорода между водородом в газовой фазе и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ.

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

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

На защиту выносятся следующие положения:

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

2. Методика эксперимента по изотопному обмену водорода между метаном в газовой фазе и материалами на основе протонпроводящих оксидов в смесях метан + водород с различным содержанием метана, а также нейросетевой алгоритм для расчета концентрации компонентов газовой фазы на основе метода масс-спектрометрии.

3. Зависимости мольных долей изотопологов метана и водорода в газовой фазе от времени, полученные методом изотопного обмена водорода в системах: «метан–оксид» на образцах LSS2, LSS5, LSS10 в интервале температур 400–700 °С при 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 % метана; «водород–кермет» на образцах Ni-LSS10 и Ni-YSZ в интервале температур 400–800 °С при 2 мбар водорода; «метан–водород–кермет» на образце Ni-LSS10 в температурном диапазоне 300–450 °С при 2 мбар смеси метан + водород, содержащей 5, 10 и 20 % метана.

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

5. Состав и строение водородсодержащих форм на поверхности оксидов LSS и кермета Ni-LSS10.

6. Физические модели для описания механизмов изотопного обмена водорода между метаном в газовой фазе и LSS, между водородом в газовой фазе и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ, между метаном в газовой фазе и Ni-LSS10. Выявленные скоростьопределяющие стадии обмена водорода для исследованных материалов.

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

Научная новизна. Разработана новая *теория пяти типов обмена* для описания перераспределения изотопов между конденсированной фазой и молекулами газовой фазы, содержащими четыре атома одного сорта. Показана кинетическая различимость пяти типов обмена, что позволяет использовать её для широкого класса объектов. Показано, что любой механизм обмена водорода между метаном и твердым телом может быть выражен через пять типов обмена.

Показано, что разработанная теория хорошо описывает экспериментальные данные, полученные в рамках настоящей диссертационной работы и взятые из литературных источников для систем: «метан–твердое тело» на примерах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гидратированного Al_2SiO_5 , «метан–водород–твердое тело» на примере металлического Ni, «метан–жидкость» на примере суперкислоты $\text{HSO}_3\text{F}:\text{SbF}_5$.

Разработана методика проведения экспериментов по изотопному обмену водорода в метансодержащих атмосферах с материалами на основе протонпроводящих оксидов. Впервые показана возможность применения метода изотопного обмена водорода для анализа механизмов взаимодействия метана газовой фазы с материалами на основе протонпроводящих оксидов. Разработан нейросетевой алгоритм, основанный на методах машинного обучения, для определения концентрации компонентов газовой фазы (CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 , CO , CO_2 , H_2 , D_2 , HD , H_2O , N_2) в условиях перекрывания масс-спектров индивидуальных компонентов газовой фазы с учетом погрешности масс-спектрометра.

Предложен ряд физических моделей, соответствующих возможным механизмам обмена водорода между метаном и конденсированной фазой: одноступенчатые модели; двухступенчатые модели, включающие две последовательные и / или параллельные стадии; многоступенчатая модель, состоящая из ряда последовательных и параллельных стадий.

Показана возможность инкорпорирования водорода из метана газовой фазы в перовскиты с протонной проводимостью на основе LSS, методами ^1H ЯМР и изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид».

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

Методами изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид», ^1H ЯМР и рамановской спектроскопии установлено наличие водородсодержащих адсорбционных форм с различной атомностью, что объясняется ступенчатой диссоциацией метана на поверхности LSS.

Увеличение мольной доли водорода в образцах LSS с ростом температуры указывает на то, что доля адсорбционных форм метана с меньшим количеством атомов водорода увеличивается с температурой и приводит к образованию углерода при температурах ≥ 800 °С.

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

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

Теоретическая значимость. Теория пяти типов обмена может быть использована для описания кинетики перераспределения изотопов между конденсированной фазой и любыми молекулами газовой фазы, содержащими четыре атома одного сорта (CD_4 , C_2D_4 , $^{13}C_4H_{10}$, CD_3COOD , CD_3OD , $CD_3CD = O$, $^{13}C_4H_8$ и т.д.). Рассмотренные физические модели могут быть использованы в гетерогенном катализе для изучения механизмов взаимодействия конденсированной фазы с такими молекулами.

Практическая значимость. Предложенные модели могут быть использованы для обработки экспериментальных данных по изотопному обмену водорода между метаном и твердым телом в системах: «метан–твердое тело» и «метан–водород–твердое тело», что позволяет исследовать механизмы каталитической конверсии метана в анодном пространстве электрохимических устройств (ТОТЭ, ПКТЭ, ПКЭ).

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

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

Результаты исследования кинетики перераспределения изотопов в системе «метан–оксид» показывают, что протонпроводящие оксиды на основе LSS, являются перспективными компонентами электродных материалов ПКТЭ и ПКЭ для конверсии метана и получения водорода высокой чистоты.

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

Личный вклад автора. Вывод изотопно-кинетических уравнений для *теории пяти типов обмена*, анализ кинетической различимости пяти типов обмена. Вывод кинетических уравнений физических моделей, для описания механизмов обмена водорода в системе «метан–твёрдое тело». Постановка методики изотопного обмена водорода в системах «метан–оксид» и «метан–водород–кермет». Проведение экспериментов по изотопному обмену водорода в системах «метан–оксид», «водород–кермет», «метан–водород–кермет». Разработка нейросетевого алгоритма для определения концентрации компонентов газовой фазы. Интерпретация экспериментальных данных, полученных методами рамановской спектроскопии и ^1H ЯМР.

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

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

Измерения методом ^1H ЯМР и первичная обработка полученных данных была выполнена гл. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН, д-р хим. наук Денисовой Т. А. и ст. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН, канд. хим. наук Журавлевым Н. А. Расчеты методом теории функционала плотности были выполнены ст. науч. сотр. ИФМ им. Н. М. Михеева УрО РАН, канд. физ.-мат. наук Белозеровым А. С. Характеризация образцов выполнялась с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества». Фазовый состав образцов определяла науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН Ходимчук А. В., удельную поверхность образцов измеряла инж. ИВТЭ УрО РАН Солодянкина Д. М. и ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН, канд. хим. наук Поротникова Н. М. Измерения методом рамановской спектроскопии выполняла ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН, канд. техн. наук Вовкотруб Э. Г. Измерения методом растровой электронной микроскопии

выполнялись канд. хим. наук Фарленковым А. С. Подготовка шлифов керметов Ni-LSS10 и Ni-YSZ осуществлялась Кисимовым А. А.

Оценка достоверности результатов исследования. Достоверность результатов работы обосновывается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования, реализованных на современном оборудовании. Обработку экспериментальных данных осуществляли с учетом величины инструментальных погрешностей приборов. Уточнение параметров и оценку их точности выполняли с использованием метода наименьших квадратов, качество обработки экспериментальных данных оценивали на основании стандартного статистического коэффициента корреляции. Интерпретация полученных данных осуществлялась с учетом имеющейся в литературе информации по теме исследования.

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

Публикации. Основные результаты работы представлены в трёх статьях международных рецензируемых журналов из базы данных Web of Science Core Collection и в шести тезисах докладов, представленных на всероссийских и международных конференциях

Структура и объем научно-квалификационной работы. Текст научного доклада состоит из общей характеристики, основного содержания работы, выводов и списка использованных источников. Работа изложена на 25-и страницах, в том числе 11-и рисунках и пяти таблицах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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

Во второй главе описываются методы получения и исследования материалов на основе протонпроводящих оксидов, использованные в диссертационной работе. Фазовый состав порошков LSS контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D/MAX-2200 (RIGAKU, Япония). Удельную поверхность материалов измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием прибора Сорби N 4.1 (МЕТА, Россия). Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Поверхность исследуемых образцов до и после экспериментов по изотопному обмену водорода изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием рамановского спектрометра-микроскопа Renishaw U 1000 (Renishaw, Англия). Исследование водородсодержащих форм на поверхности и в объеме LSS выполняли методом ^1H ЯМР на образце LSS5 с использованием импульсного ЯМР спектрометра Agilent VNMR 400 (Agilent Technologies, США, 9.39Т). Моделирование взаимодействия метана и LSS выполняли посредством *ab initio* метода теории функционала плотности (ТФП). Исследование кинетики перераспределения изотопов водорода в системах «метан–оксид», «водород–кермет», «метан–водород–кермет» выполняли методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы на уникальной научной установке УНУ «Изотопный обмен», оснащенной квадрупольным масс-спектрометром Microvision 2 Vision 2000P (MKS instruments, США) с использованием детекторов чаши фарадея (мониторинг сигналов 50-и массовых чисел) и вторичного ионного умножителя (мониторинг сигналов 15-и массовых чисел). Чистота использованных газов составляла: H_2 (об. доля 99.9999 %, природный изотопный состав), D_2 (об.

доля 99.9999 %, обогащение 99.9 %), CH_4 (об. доля 99.999 %, природный изотопный состав), CD_4 (массовая доля 99 %, массовая доля водорода 1%, степень обогащения дейтерием 99.3 %).

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

Таблица 1

Уравнения элементарных реакций изотопного обмена водорода между метаном и конденсированной фазой, иллюстрирующие теорию пяти типов обмена; H_S/D_S – протий и дейтерий в твердом теле; X – произвольный изотоп водорода протий или дейтерий; индекс m соответствует метану

Тип обмена	Уравнение реакции
r_0^m -тип	$\text{CD}_4 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{CD}_2\text{H}_2$
r_1^m -тип	$\text{CX}_3\text{D} + \text{H}_S \rightleftharpoons \text{D}_S + \text{CX}_3\text{H}$
r_2^m -тип	$\text{CX}_2\text{D}_2 + 2\text{H}_S \rightleftharpoons 2\text{D}_S + \text{CX}_2\text{H}_2$
r_3^m -тип	$\text{CXD}_3 + 3\text{H}_S \rightleftharpoons 3\text{D}_S + \text{CXH}_3$
r_4^m -тип	$\text{CD}_4 + 4\text{H}_S \rightleftharpoons 4\text{D}_S + \text{CH}_4$

Таблица 2

Величины для описания перераспределения изотопов водорода между метаном и конденсированной фазой в рамках теории пяти типов обмена;
 i – соответствует номеру типа обмена

Наименование величины	Уравнение
Средняя доля дейтерия среди изотопологов метана в газовой фазе	$\delta^m = \frac{x_{\text{CH}_3\text{D}}}{4} + \frac{x_{\text{CH}_2\text{D}_2}}{2} + \frac{3}{4}x_{\text{CHD}_3} + x_{\text{CD}_4}$
Переменные, характеризующие отклонение мольной доли изотопологи метана от изотопно-равновесной мольной доли	$Y_0 = x_{\text{CH}_4} - (1 - \delta^m)^4$
	$Y_1 = 4\delta^m(1 - \delta^m)^3 - x_{\text{CH}_3\text{D}}$
	$Y_2 = 6\delta^m(1 - \delta^m)^2 - x_{\text{CH}_2\text{D}_2}$
	$Y_3 = 4\delta^m(1 - \delta^m) - x_{\text{CHD}_3}$
	$Y_4 = x_{\text{CD}_4} - \delta^m$
Общая скорость обмена водорода между метаном и твердым телом	$r^m = \sum_{i=0}^4 r_i^m$
Скорость межфазного обмена водорода между метаном и твердым телом	$r_H^m = \sum_{i=0}^4 \frac{i r_i^m}{4}$
Вклад i -го типа обмена в общую скорость	$\chi_i = r_i^m / r^m$

Сформулированы основные положения *теории пяти типов обмена*: в изотопном обмене участвуют молекулы, содержащие четыре атома одного сорта, представленные двумя типами изотопов (D/H , $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$, $^{15}N/^{14}N$); в состоянии изотопного равновесия молярные доли изотопологов газовой фазы подчиняются биномиальному закону распределения; вклад изотопных эффектов в обмен пренебрежимо мал; обмен осуществляется на границе раздела фаз; не учитывается конечная скорость диффузии водорода в объеме (приближение экспоненциальной кинетики); поверхность конденсированной фазы однородна т.е. обменивающиеся атомы равноценно обменоспособны; для промежуточных частиц выполняется принцип изотопной квазистационарности.

Показано, что пять типов обмена водорода между метаном и конденсированной фазой являются кинетически различимыми, что позволяет использовать разработанную теорию для описания любого механизма обмена водорода между метаном и конденсированной фазой. Примеры успешного использования *теории пяти типов обмена* на различных системах представлены на рисунке 1.

Установлено, что соотношение скоростей пяти типов обмена водорода позволяет определить физическую модель для описания механизма обмена. Показана взаимосвязь между вкладами пяти типов обмена водорода и количеством скоростьопределяющих элементарных стадий, а также атомностью водородсодержащих адсорбционных форм. Проанализирован ряд физических моделей: одноступенчатые модели; двухступенчатые модели, включающие две последовательные и / или параллельные стадии; многоступенчатая модель, состоящая из ряда последовательных и параллельных стадий. На рисунке 2 представлен пример взаимосвязи между вкладами пяти типов обмена для случая двухступенчатой модели, состоящей из двух последовательных стадий: диссоциативной адсорбции метана (1) с образованием различных водородсодержащих форм в адсорбционном слое твердого тела и инкорпорирования водорода (2) из адсорбционных форм в структуру твердого тела. Видно, что в зависимости от соотношений скоростей элементарных стадий одному механизму могут соответствовать различные соотношения вкладов пяти типов обмена.

В разделе 3.2 приводится описание разработанной методики изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы между метаном в газовой фазе и материалами на основе протонпроводящих оксидов. Принципиальная схема установки изображена на рисунке 3. Результатами эксперимента были зависимости сигналов 15-и массовых чисел (1, 2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 28, 44 а. е. м) от времени.

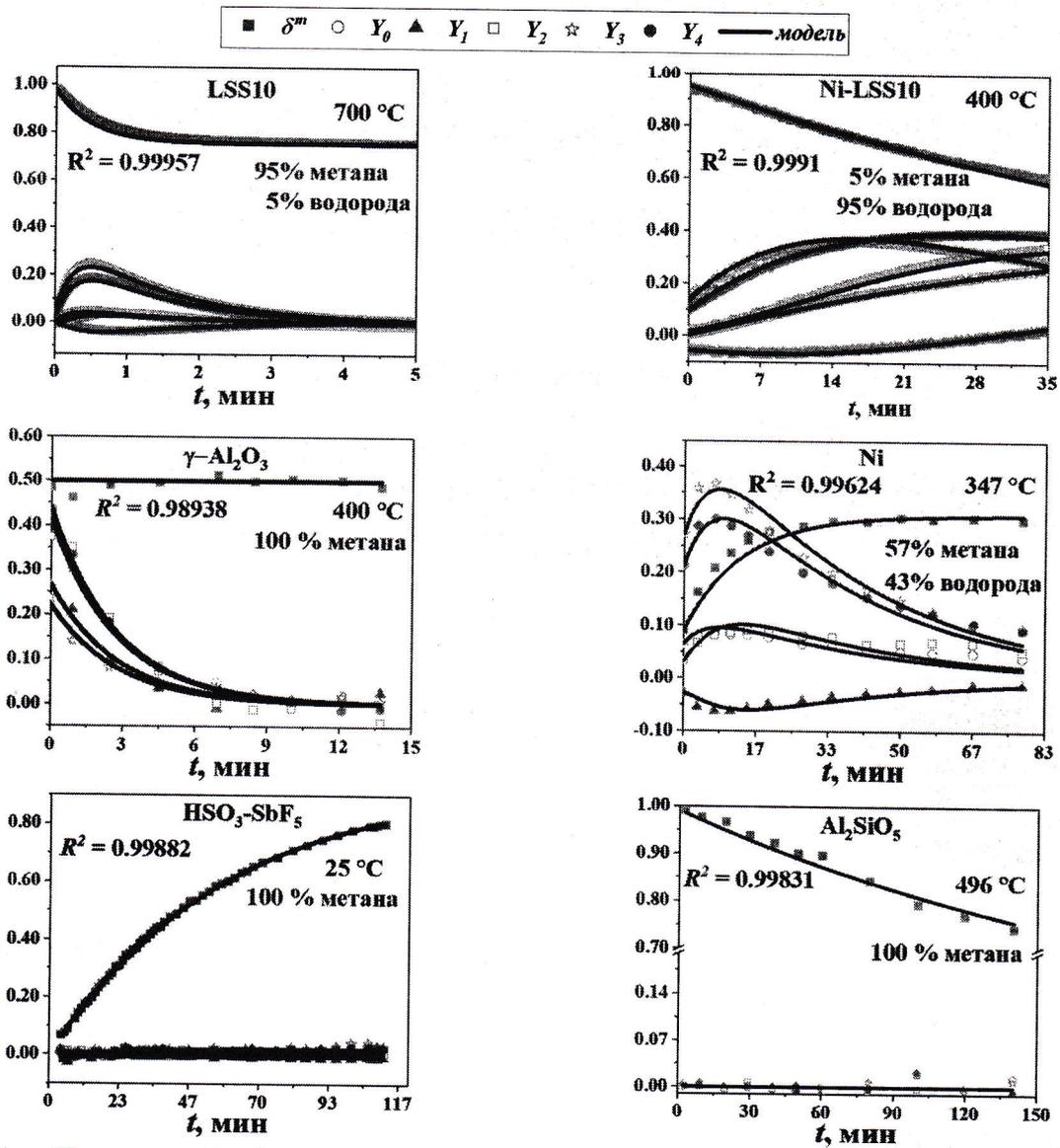


Рис. 1. – Примеры обработки экспериментальных данных в рамках теории пяти типов обмена, полученных нами на оксиде LSS10 и кермете Ni-LSS10, а также литературных данных, для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5], Ni [6], $\text{HSO}_3\text{F}:\text{SbF}_5$ [7] и Al_2SiO_5 [8]

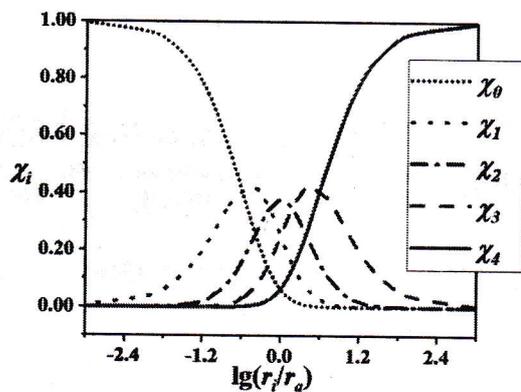
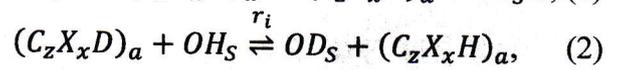
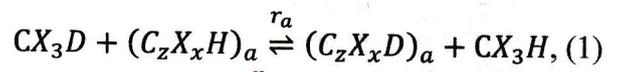


Рис. 2. – Зависимость вкладов пяти типов от соотношения скоростей диссоциативной адсорбции (1) и инкорпорирования (2) для двухступенчатой модели обмена водорода между метаном и твердым телом



где $z = 1, 0$ $x = 0 - 3$

$(\text{C}_z\text{X}_x\text{H})_a / (\text{C}_z\text{X}_x\text{D})_a$ – водородсодержащие адсорбционные формы

$\text{OH}_S / \text{OD}_S$ – инкорпорированный водород в твердом теле

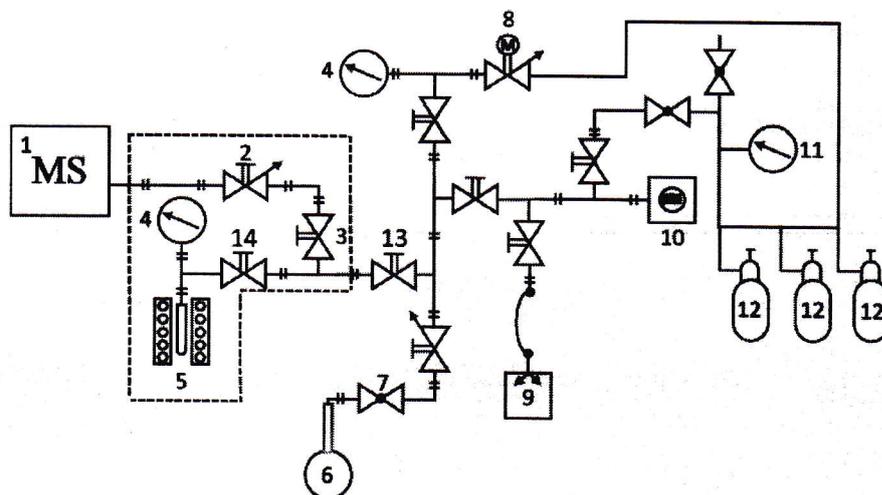


Рис. 3. – (А) Схематическое изображение экспериментальной установки для изотопно-кинетических исследований: 1 – масс-спектрометр; 2 – вакуумный кран тонкой настройки; 3 – вакуумный кран Т-типа; 4 – датчики низкого давления; 5 – реактор с образцом; 6 – сосуд с CD_4 ; 7 – запорный вентиль высокого давления;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

Для пересчета полученных зависимостей в мольные доли компонентов газовой фазы (CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 , CO , CO_2 , H_2 , D_2 , HD , H_2O , N_2) использовался алгоритм на основе двухслойной нейронной сети. В качестве входных значений алгоритма использовались нормированные сигналы для 15-и массовых чисел, соответствующие молекулярным и осколочным ионам компонентов газовой фазы. Перед использованием, нейронная сеть была обучена на тренировочном наборе, полученном на основе экспериментально измеренных масс-спектров индивидуальных компонентов газовой фазы с учетом ошибки прибора и литературной информации по фрагментации изотопологов метана. По результатам обучения нейронная сеть была протестирована на калибровочных газовых смесях заданного состава.

В разделе 3.3 изложены результаты исследования механизма взаимодействия метана с протонпроводящими оксидами LSS методом изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» в интервале температур 400–700 °С при общем давлении 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 % метана.

Установлено, что средняя доля углерода среди компонентов газовой фазы оставалась постоянной в интервале температур 400–700 °С (см Рис. 4. (А)), что указывает на устойчивость LSS к полной диссоциации метана ($CH_4 = C + H_2$). При температуре 800 °С отмечено снижение средней доли углерода в газовой фазе и увеличение мольной доли водорода (см. Рис. 4. (А) и (Б)), что соответствует началу полной диссоциации метана на поверхности LSS5. Анализ поверхности

LSS5 после экспериментов при 800 °С показывает наличие дополнительных линий с волновыми числами 1341 и 1595 см^{-1} соответствующих образованию углерода (см. Рис. 4. (В)).

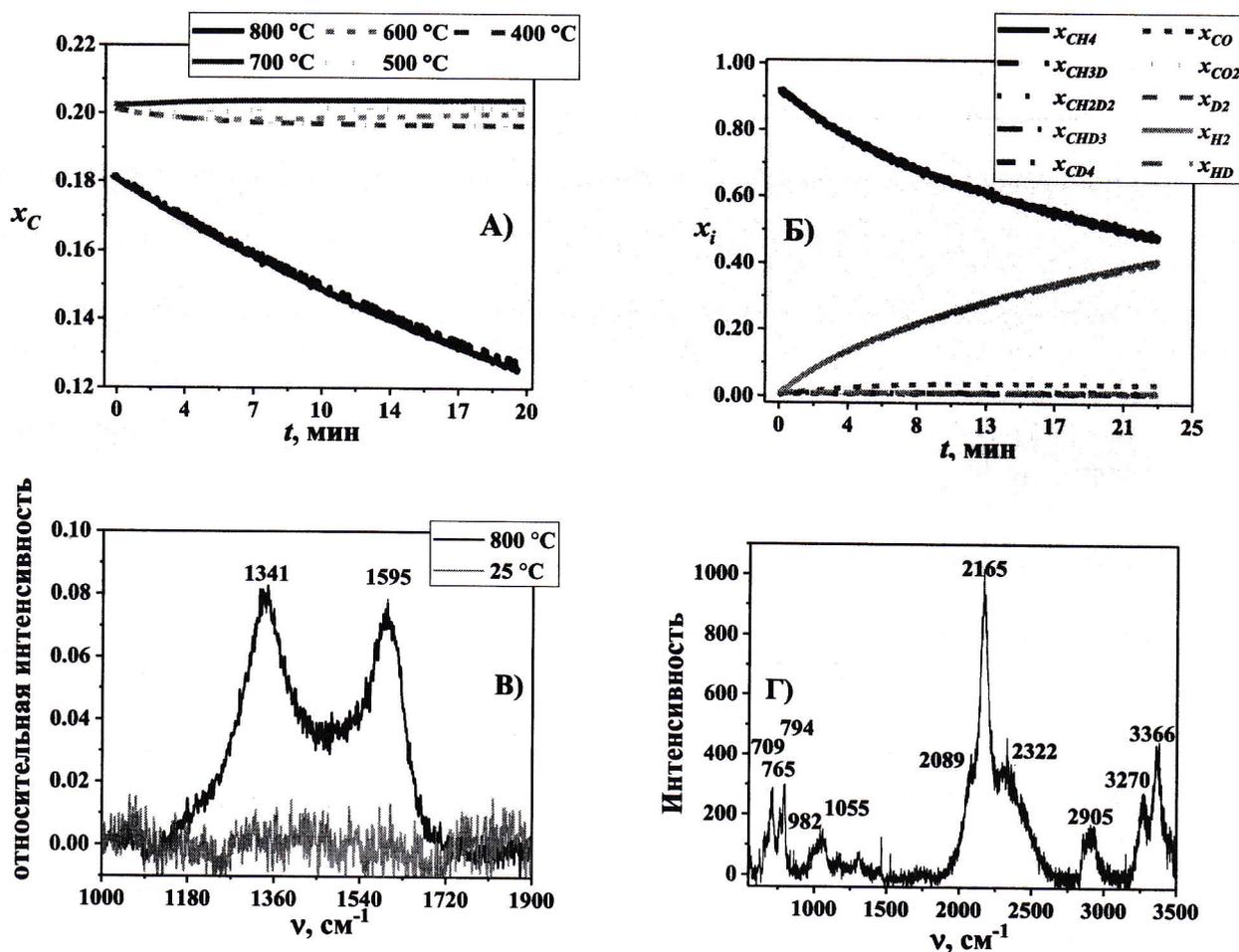


Рис. 4. – Зависимости: (А) – средней доли углерода среди компонентов газовой фазы и Б) – мольных долей компонентов газовой фазы от времени, полученные по результатам изотопно-кинетических экспериментов в системе «метан–оксид» при 800 °С и 1 мбар CH_4 для образца LSS5; В) Рамановские спектры образца LSS5 до и после экспериментов в системе «метан–оксид» при 800 °С и 1 мбар CH_4 ; Г) рамановские спектры образца LSS10 после изотопного обмена в системе «метан–оксид» при 700 °С и общем давлении 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 % метана

Анализ поверхности LSS10 методом рамановской спектроскопии после экспериментов по изотопному обмену водорода в системе «метан–оксид» показал наличие водородсодержащих адсорбционных форм на поверхности LSS10. Обнаруженные пики в области 700–1050 см^{-1} и 2080–2322 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям различных $-\text{CD}_x$ и $-\text{OCD}_x$ форм (где $x = 2, 3$), линия 2905 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $-\text{CH}_x$ форм (где $x = 1-3$), а линии в области 3270–3366 см^{-1} колебаниям $-\text{OH}$ групп (см. Рис. 4. (Г)).

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

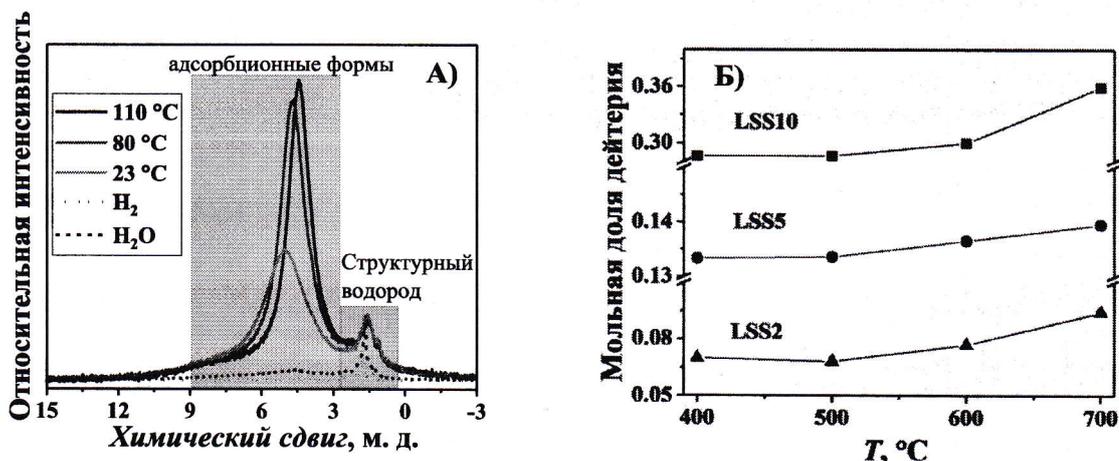


Рис. 5. – А) ^1H ЯМР спектры образца LSS5 обожженного в 10 мбар смеси метан + водород (95 % метана) при температуре 500 °C в сравнении со спектрами для LSS4 обожжённого в молекулярном водороде и воде [6]; Б) Температурные зависимости полного (поверхностного и объемного) содержания водорода в LSS, полученные методом изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» при 10 мбар смеси метан + водород (95 % метана) в интервале температур 400–700 °C

Анализ кинетики перераспределения изотопов водорода между метаном и LSS был выполнен в рамках теории пяти типов обмена и двухступенчатой модели (см. Рис. 6. (А)–(Б)). Установлено, что скоростьюопределяющей стадией обмена является инкорпорирование водорода в структуру оксида. Сравнение полученных результатов с обменом водорода в системе «водород–оксид» для LSS [3] показало, что инкорпорирование водорода происходит с образованием на поверхности LSS водородсодержащих адсорбционных форм $(\text{CH}_x)_a$ ($x = 1-3$). Принципиальная схема механизма обмена водорода между метаном и LSS представлена на рисунке 6 (Г) в виде графа переноса атомов.

Сопоставление результатов рамановской спектроскопии (Рис. 4. (В) и (Г)), ^1H ЯМР (Рис. 5. (А)) и метода изотопного обмена водорода в системе «метан–оксид» (Рис. 6.) позволяет сделать вывод о том, что диссоциация метана протекает ступенчато. Повышение температуры приводит к увеличению мольной доли водорода в оксиде LSS (см. Рис. 5. (Б)) и говорит об

увеличении доли адсорбционных форм $(CH_x)_a$ с меньшей атомностью по водороду, что приводит к полной диссоциации метана и образованию аморфного углерода при температурах ≥ 800 °C (см. Рис. 4. (B)).

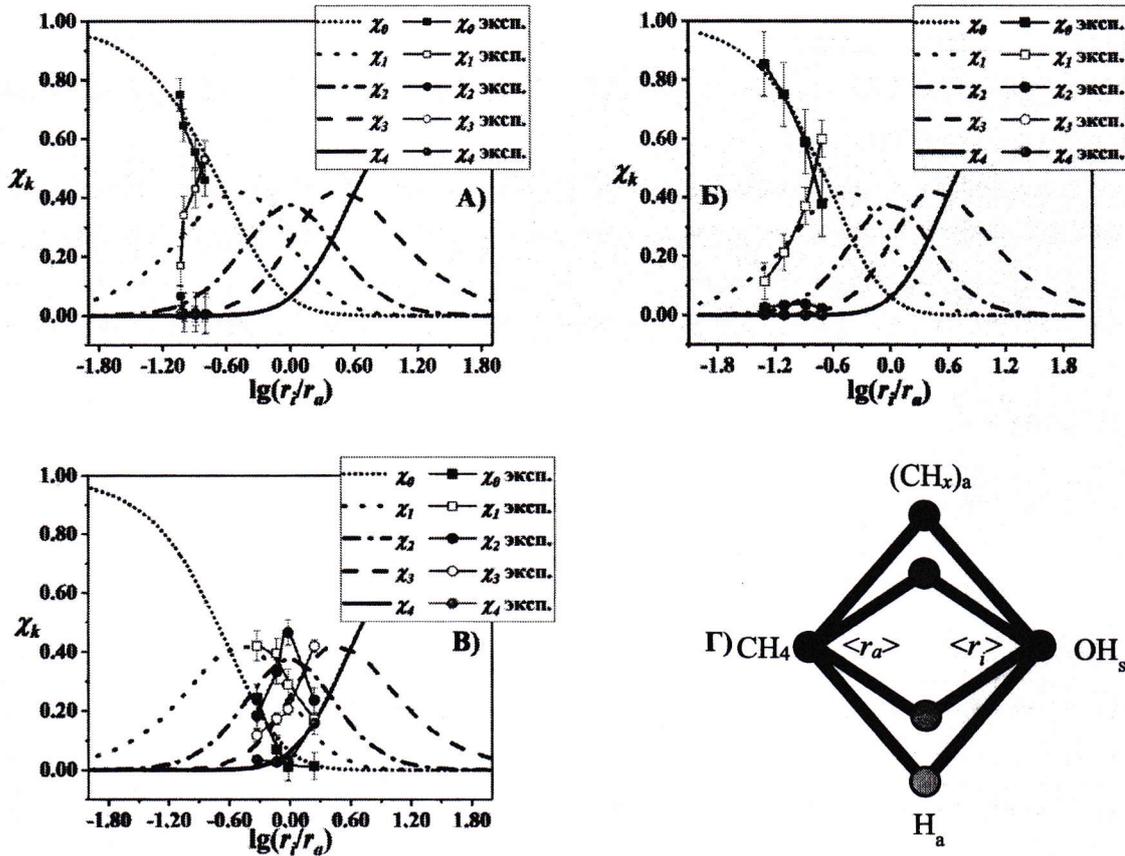


Рис. 6. – Зависимость вкладов пяти типов обмена от соотношения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования, полученная по результатам обработки экспериментальных данных в рамках модели пяти типов обмена и теоретически спрогнозированная с использованием двухступенчатой модели, для образцов: А) LSS2; Б) LSS5; В) LSS10; Г) граф переноса атомов механизма обмена водорода между метаном и LSS: вершины – частицы участвующие в обмене, ребра элементарные стадии обмена; $(CH_x)_a$ водородсодержащие адсорбционные формы метана; $\langle r_a \rangle / \langle r_i \rangle$ – средние скорости адсорбции и инкорпорирования водорода по всем водородсодержащим адсорбционным формам для двухступенчатой модели

Увеличение содержания стронция в LSS приводит к увеличению мольной доли водорода в LSS (см. Рис. 5. (Б)) и возрастанию скорости межфазного обмена водорода между метаном и LSS. Расчеты методом ТФП показали, что адсорбционные формы $(CH_x)_a$ могут быть локализованы в вакантных позициях кислорода поверхности LSS. Известно, что увеличение содержания стронция в LSS приводит к возрастанию кислородного дефицита и, как следствие, вакантных позиций кислорода, что объясняет роль стронция в увеличении мольной доли водорода в LSS и скорости межфазного обмена.

В разделе 3.4 изложены результаты исследования механизма взаимодействия водорода газовой фазы с керметами Ni-LSS10 и Ni-YSZ. Для обработки экспериментальных данных была использована теория трёх типов обмена. Основные уравнения и величины, использованные в расчетах представлены в таблицах 3 и 4.

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

Таблица 3

Уравнения элементарных реакций обмена водорода между газовой фазой и твердым телом в рамках теории трёх типов обмена; индекс h соответствует водороду газовой фазы

Тип обмена	Уравнение реакции
r_0^h -тип	$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$
r_1^h -тип	$XD + H_s \rightleftharpoons D_s + HX$
r_2^h -тип	$D_2 + 2H_s \rightleftharpoons 2D_s + H_2$

Таблица 4

Величины для описания перераспределения изотопов водорода между водородом газовой фазы и твердым телом в рамках теории трёх типов обмена;

i – соответствует номеру типа обмена

Наименование величины	Уравнение
Средняя доля дейтерия среди изотопологов водорода в газовой фазе	$\delta^h = \frac{x_{HD}}{2} + x_{D_2}$
Переменные, характеризующие отклонение мольной доли изотопологов водорода от изотопно-равновесной мольной доли	$X = x_{H_2} - (1 - \delta^h)^2$
	$Y = 2\delta^h(1 - \delta^h) - x_{HD}$
	$Z = x_{H_2} - \delta^{h^2}$
Общая скорость обмена водородом между водородом в газовой фазе и твердым телом	$r^h = \sum_{i=0}^2 r_i^h$
Скорость межфазного обмена водородом между водородом в газовой фазе и твердым телом	$r_H^h = \sum_{i=0}^2 \frac{i r_i^h}{2}$
Вклад i -го типа обмена в общую скорость	$\chi_i = r_i^h / r^h$

Установлено, что механизм обмена водорода на Ni-YSZ включает несколько параллельных маршрутов диффузии водорода: диффузия водорода по поверхности и в объеме Ni в направлении ТФГ, поверхностная диффузия водорода на YSZ в направлении к ТФГ.

На рисунке 7 (А) изображена принципиальная схема механизма обмена водорода на Ni-YSZ в виде графа переноса атомов.

Таблица 5

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

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

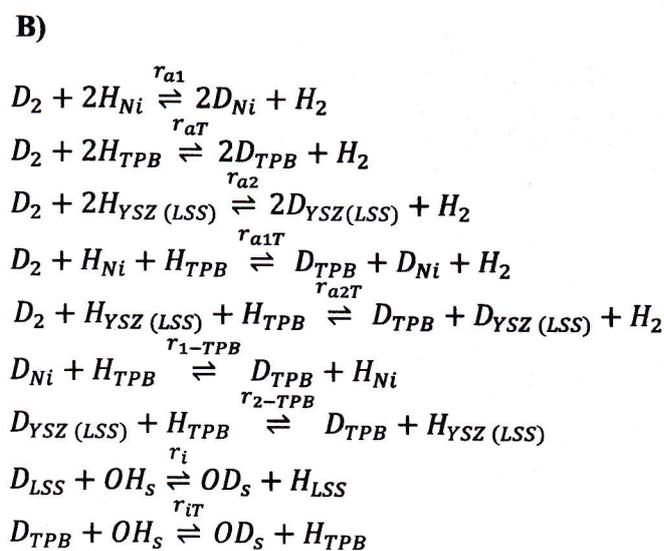
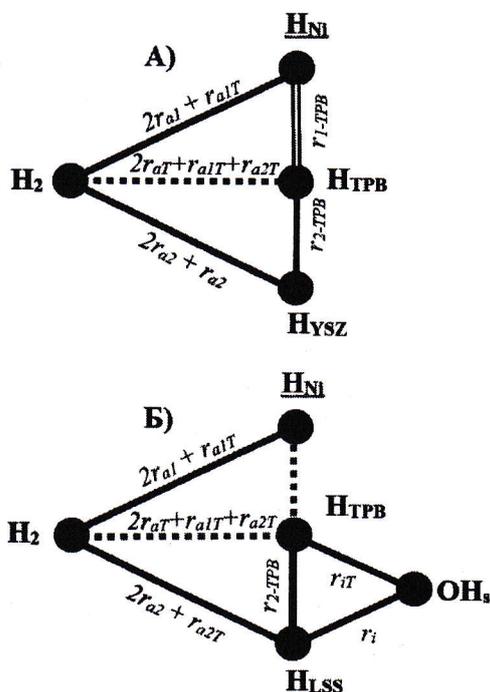


Рис. 7. – Графы переноса атомов для механизмов обмена водорода на поверхности керметов Ni-LSS10 и Ni-YSZ; А) Механизм обмена водорода на Ni-YSZ; Б) Механизм обмена водорода на Ni-LSS10; пунктирные линии показывают стадии, не определяющие скорость обмена; В) уравнения элементарных реакций обмена водорода

Из данных приведенных в таблице 5 видно, что механизм обмена водорода на Ni-LSS10 при температурах выше 600 °C близок к механизму обмена на Ni-YSZ. При температурах ниже

600 °C кинетика обмена водорода на Ni-LSS10 определяется быстрой стадией диффузии водорода по поверхности LSS10 в направлении к ТФГ (см. Рис. 7. (Б)), что подтверждается более высоким содержанием водорода в фазе LSS10 кермета Ni-LSS10 по сравнению с Ni-YSZ. Показано, что значения скорости межфазного обмена для Ni-LSS10 выше по сравнению с Ni-YSZ.

В разделе 3.5 изложены результаты исследования механизма взаимодействия метана с керметом Ni-LSS10. Установлено, что средняя доля углерода среди компонентов газовой фазы остается постоянной в интервале температур 300–400 °C при общем давлении 2 мбар смеси метан + водород (10 % метана) (см. Рис. 8. (А)). Снижение средней доли углерода при 450 °C в смеси, содержащей 10 % метана, а также при 400 °C в смеси, содержащей 20 % метана, указывает на начало реакции полной диссоциации метана $CH_4 = C + H_2$. Увеличение парциального давления метана до 95 % в смеси метан водород, снижает температуру начала полной диссоциации метана до 300 °C (см. Рис. 8. (Б)). Анализ поверхности кермета Ni-LSS10 после измерений показал наличие линий 1344, 1579 и 2710 cm^{-1} , соответствующих формированию графита (см. Рис. 8. (Г)).

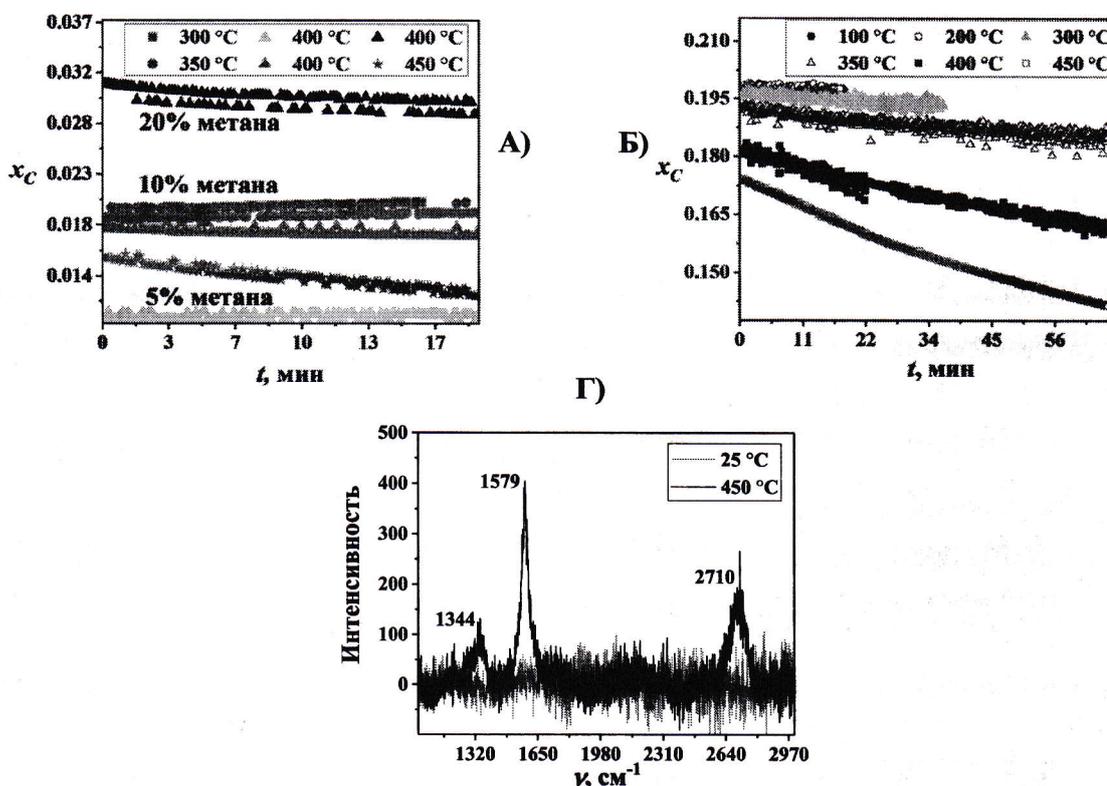


Рис. 8. – Зависимости средней доли углерода в газовой фазе от времени, полученные на Ni-LSS10 в ходе экспериментов по изотопному обмену в системах А) «метан–водород–кермет»; Б) «метан–кермет»; В) рамановские спектры образца Ni-LSS10 до и после экспериментов в системе «метан–водород–кермет» при 450 °C и 2 мбар смеси метан + водород

Анализ кинетики перераспределения изотопов в системе «метан–водород–кермет» показал существование двух маршрутов обмена водорода на кермете Ni-LSS10: первый маршрут связан с обменом между водородом в газовой фазе и керметом, второй – с обменом водорода между метаном в газовой фазе и керметом.

Зависимости концентраций изотопологов водорода от времени были обработаны в рамках теории трёх типов обмена (уравнения и величины представлены в таблицах 3 и 4). Обработка показала, что скоростьопределяющей стадией обмена водорода между водородом в газовой фазе и керметом Ni-LSS10 в смеси метан+водород является обмен между двумя типами водородсодержащих адсорбционных формам с различными энергиями адсорбции, например: H_{Ni} и H_{TPB} , H_{Ni} и H_{LSS} , H_{Ni} и OH_S , H_{Ni} и $(CH_x)_a$ ($x = 1-3$), H_{TPB} и H_{LSS} , H_{TPB} и OH_S , H_{TPB} и $(CH_x)_a$ ($x = 1-3$), H_{LSS} и OH_S , H_{LSS} и $(CH_x)_a$ ($x = 1-3$), OH_S и $(CH_x)_a$ ($x = 1-3$), где H_{Ni} , H_{LSS} и H_{TPB} представляют адатомы водорода на различных центрах адсорбции кермета Ni-LSS10, $(CH_x)_a$ являются адсорбционными формами метана с различным числом атомов водорода, а OH_S представляет инкорпорированный водород фазы LSS10.

Зависимости концентраций изотопологов метана от времени были обработаны в рамках теории пяти типов обмена. Рассчитанные значения вкладов пяти типов обмена представлены на рисунке 9 (А) и (Б). Нулевое значение вклада r_0^m -типа указывает на отсутствие обмена между формами $(CH_x)_a$ (см. Рис. 9.). Установлено, что механизм обмена водорода между метаном и керметом Ni-LSS10 состоит из элементарных стадий обмена между адатомами водорода и $(CH_x)_a$ формами на поверхности кермета Ni-LSS10.

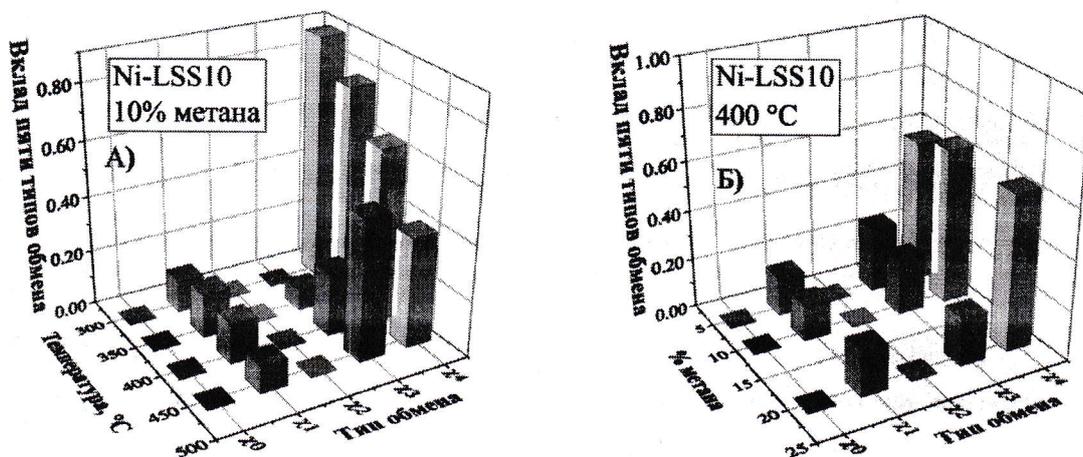


Рис. 9. – Зависимости вкладов пяти типов обмена от А) температуры и Б) парциального давления метана, рассчитанные по результатам экспериментов по изотопному обмену водорода в системе «метан–водород–кермет Ni-LSS10» при 2 мбар смеси метан + водород (5, 10, 20 % метана) в интервале температур 300–450 °С

Анализ температурных зависимостей скоростей межфазного обмена для метана и водорода показал, что скоростьюопределяющей стадией обмена водорода в смеси метан + водород на Ni-LSS10 является обмен между адсорбционными формами $(CH_x)_a$ и атомами водорода. Зависимости скорости межфазного обмена от температуры и парциального давления метана изображены на рисунке 10.

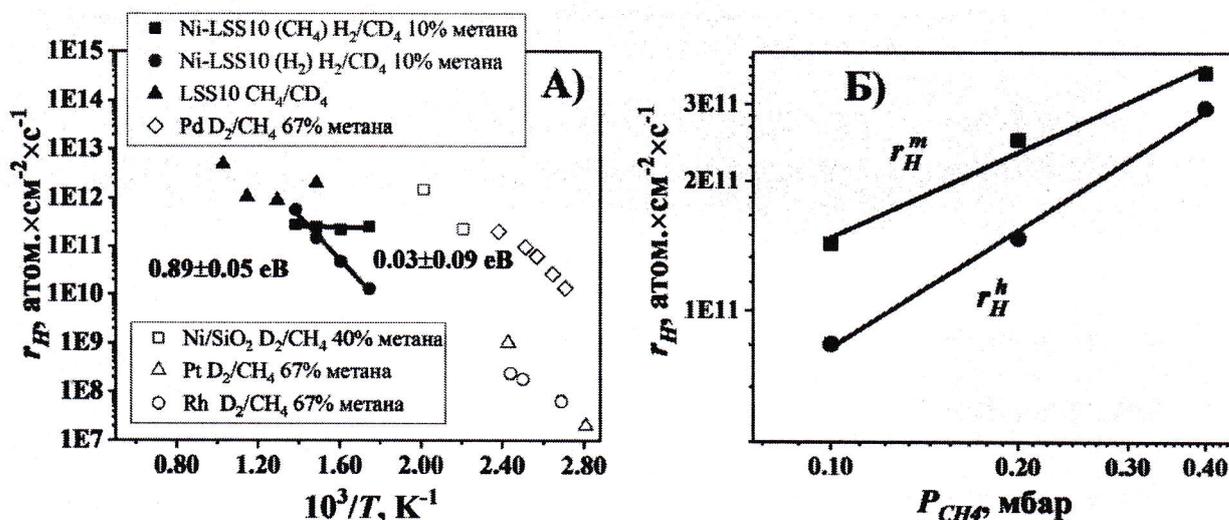


Рис. 10. – А) температурные зависимости скорости межфазного обмена рассчитанные по результатам изотопного обмена водорода в системе «метан–водород–кермет» на Ni-LSS10 в сравнении с чистым LSS10 исследованным в разделе 3.3 и литературными данными для Ni/SiO $_2$ [9], Pt, Rh [10], Pd [11] приведенными к парциальному давлению метана 0.2 мбар; Б) зависимость скорости межфазного обмена для водорода (r_H^h) и метана (r_H^m) в газовой фазе от парциального давления метана

Установлено, что фаза никеля в кермете Ni-LSS10 играет основную роль в ступенчатой диссоциации метана с отщеплением одного атома водорода на каждой стадии. Количество адсорбционных форм $(CH_x)_a$ с меньшей атомностью по водороду увеличивается с ростом температуры, что приводит к образованию углерода при температурах ≥ 450 °С. В этих условиях на поверхности фазы LSS10 существуют преимущественно $(CH_3)_a$ формы. Показано, что образующийся в ходе диссоциации метана водород на фазе Ni участвует в быстрой поверхностной диффузии к ТФГ (*спилловер* водорода) с последующим инкорпорированием в структуру фазы LSS10. Схематичное изображение механизма представлено на рисунке 11 (А). Вершинам графа переноса атомов соответствуют частицы участвующие в обмене, ребрам – элементарные стадии обмена.

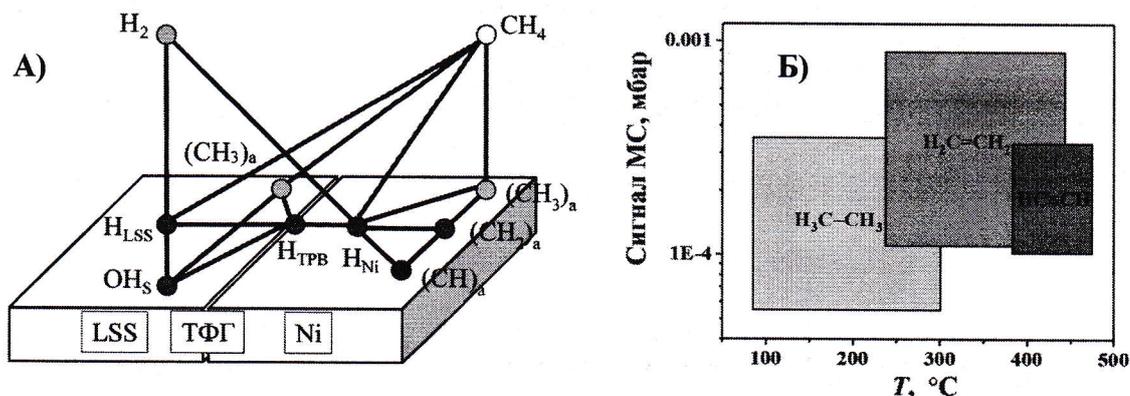


Рис. 11. – А) Граф переноса атомов для механизма изотопного обмена водорода в системе «метан–водород–кермет»; Б) Основные продукты димеризации метана при 10 мбар смеси метан + водород (95 % метана) в интервале температур 100–450 °С

В системе «метан–водород–кермет» обнаружены сигналы массовых чисел 27, 28, 29 и 31 а. е. м. в интервале температур 100–450 °С при общем давлении 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 % метана, что указывает на образование этана, этилена и ацетилена в данных условиях. Относительное содержание продуктов димеризации метана в зависимости от температуры изображено на рисунке 11 (Б).

Полученные результаты показывают, что кермет Ni-LSS10 является перспективным материалом для использования в таких электрохимических устройствах, как протонно-керамические мембранные реакторы для синтеза этана, этилена и ацетилена, а также получения водорода высокой чистоты.

ВЫВОДЫ

1. Разработана *теория пяти типов обмена* для описания кинетики перераспределения изотопов между молекулами, содержащими четыре атома одного сорта, и конденсированной фазой. Показано, что пять типов обмена являются кинетически различимыми. Любой механизм обмена может быть описан в рамках *теории пяти типов обмена*. Показана возможность применения разработанной теории к системам: «метан–твёрдое тело», «метан–водород–твёрдое тело» и «метан–жидкость» таких объектов как: LSS, Ni-LSS10, γ -Al₂O₃, металлический Ni, суперкислота HSO₃F:SbF₅ и гидратированный Al₂SiO₅.

2. Получены и проанализированы кинетические уравнения для ряда физических моделей обмена водорода между метаном и твёрдым телом: одноступенчатые модели; двухступенчатые модели, включающие две последовательные и / или параллельные стадии; многоступенчатая модель, состоящая из ряда последовательных и параллельных стадий. Показана взаимосвязь между скоростями стадий рассмотренных моделей и пяти типов обмена водорода.

3. Разработана методика изотопного обмена водорода между метаном в газовой фазе и материалами на основе протонпроводящих оксидов. На основе методов машинного обучения, предложен оригинальный нейросетевой алгоритм расчета концентраций компонентов газовой фазы с учетом перекрывания масс-спектров индивидуальных компонентов газовой фазы.

4. Исследована кинетика изотопного обмена водорода в системах: «метан–оксид» на образцах LSS в интервале температур 400–700 °С при 10 мбар смеси метан + водород, содержащей 95 % метана; «водород–кермет» на образцах Ni-LSS10 и Ni-YSZ в интервале температур 400–800 °С при 2 мбар водорода; «метан–водород–кермет» на образце Ni-LSS10 в интервале температур 300–450 °С при 2 мбар смеси метан + водород, содержащей 5, 10, 20 и 95 % метана. Рассчитаны вклады пяти и трёх типов обмена водорода для метана и водорода в газовой фазе, а также скорости межфазного обмена и общие скорости обмена водорода.

5. Предложена двухступенчатая модель для описания механизма обмена водорода между метаном в газовой фазе и LSS, состоящая из стадий диссоциативной адсорбции метана и инкорпорирования водорода в структуру LSS. Установлено, что скоростьопределяющей стадией обмена между метаном и LSS, является инкорпорирование водорода из водородсодержащих адсорбционных форм $(CH_x)_a$ с $x = 1-3$. Показано, что увеличение содержания стронция в LSS приводит к возрастанию скорости межфазного обмена водорода и мольной доли водорода в LSS. Установлено, что адсорбционные формы $(CH_x)_a$ могут локализовываться в вакантных позициях кислорода на поверхности LSS.

6. Предложены модели для описания механизма обмена водорода между молекулярным водородом в газовой фазе и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ, включающие следующие стадии: диссоциативную адсорбцию на отдельных фазах керметов; стадии диффузии водорода по поверхности и в объеме Ni в направлении ТФГ; поверхностную диффузию водорода на YSZ или LSS10 в направлении к ТФГ; инкорпорирование атомов водорода и форм на ТФГ в структуру LSS10. Установлено, что скоростьопределяющей стадией обмена водорода на керметах является диффузия водорода по поверхности фаз. Показано, что диффузия водорода по поверхности фазы LSS10 протекает быстрее чем по поверхности фаз Ni и YSZ при температурах < 600 °С.

7. Предложена модель для описания механизма обмена в системе «метан–водород–кермет» на Ni-LSS10, включающая ступенчатую диссоциацию метана на фазе Ni и быструю стадию диффузии атомов водорода по поверхности фазы Ni в направлении к ТФГ с последующим их инкорпорированием в структуру LSS10. Установлено, что скоростьопределяющей стадией обмена водорода является обмен между формами $(CH_x)_a$ и H_{Ni} .

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Разработанные теория и методика изотопного обмена могут быть в дальнейшем использованы для исследования механизмов взаимодействия метана в системах типа «газ–конденсированная фаза», содержащих несколько водородсодержащих компонентов, для таких практически важных классов каталитических материалов как: протонпроводящие перовскиты, гидратированные оксиды, органические и неорганические полимеры, а также протонные жидкие электролиты.

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

В целях практической реализации протонно-керамических устройств на основе LSS для конверсии углеводородного сырья, необходимы дальнейшие исследования *in operando* для анализа влияния электрического тока на механизм взаимодействия метана газовой фазы с электродными материалами на основе LSS. Основные положения *теории пяти типов обмена* могут быть распространены на другие молекулы, содержащие четыре атома одного сорта (CD_4 , C_2D_4 , $^{13}C_4H_{10}$, CD_3COOD , CD_3OD , $CD_3CD = O$, $^{13}C_4H_8$ и т.д.).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lefebvre-Joud, F. Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development / F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier, J. Mougins // Journal of Applied Electrochemistry. – 2009. – V. 39. – P. 535–543.
2. Iwahara, H. Proton conducting ceramics and their applications / H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86–88. – P. 9–15.
3. Фарленков, А. С. Взаимодействие газообразных кислорода, воды и водорода с протонпроводящими оксидами на основе скандата лантана и их структурно-морфологические свойства: дис. ... канд. хим. наук 02.00.04 / Андрей Сергеевич Фарленков. – Екатеринбург, 2020. – 156 с.
4. Шестов, А. А. Изотопная кинетика обмена и механизмы гетерогенно-каталитической активации метана и этена: дис. ... канд. хим. наук 02.00.15 / Александр Александрович Шестов. – Новосибирск, 1993. – 243 с.
5. Quanzhi, Li. Exchange reaction of methane on some oxide catalyst / Li. Quanzhi, Y. Amenomya // Applied Catalysis. – 1986. – V. 23. N. 1. – P. 173–182.
6. Kembal C. Reaction of methane and deuterium on evaporated nickel catalysts / C. Kembal // Proceedings of the Royal Society of London Series A. – 1951. – V. 207. N. 1091. – P. 539–554
7. Walspurger, S. H/D isotope exchange between methane and magic acid (HSO_3F-SbF_5): an in situ NMR study / S. Walspurger, A. Goepfert, M. Haouas, J. Sommer // New Journal of Chemistry. – 2004. – V. 28. – P. 266–269
8. Larson J. G. VII. Studies of hydrogen held by solids. The exchange of the hydroxyl group of alumina and silica-alumina catalyst with deuterated methane / J. G. Larson, W. K. Hall // Journal of Physical Chemistry. – 1965. – V. 69. – P. 3080–3089.

9. Frank Leach. The exchange of methane, ethane, and propane with deuterium on silica-supported nickel catalyst / F. Leach, C. Mirodatos, D. A. Whan // *Journal of Catalysis*. – 1980, – V. 63. – P. 138–151.

10. McKee, D. W. Methane-Deuterium Exchange over Platinum-Rhodium Alloys / D. W. McKee, F. J. Norton // *Journal of Catalysis*. – 1965. – V. 4. – P. 510–517.

11. McKee, D. W. Catalytic Exchange of Methane with Deuterium on Palladium-Gold Alloys / D. W. McKee // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1966. – V. 70. N. 2. – P. 525–530.

Публикации по теме диссертации:

Статьи

1. Ananyev, M. V. H/D isotopic exchange between methane and a proton-conducting oxide: theory and experiment / M. V. Ananyev, **D. M. Zakharov** // *Catalysis Science & Technology*. – 2020, – V. 10, – P. 3561–3571. (пл. 1.27) Scopus, WoS

2. **Zakharov, D. M.** Catalytic methane activation over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ proton-conducting oxide surface: A comprehensive study / **D. M. Zakharov**, N. A. Zhuravlev, T. A. Denisova, A. S. Belozеров, A. Y. Stroeва, E. G. Vovkotrub, A. S. Farlenkov, M. V. Ananyev // *Journal of Catalysis*. – 2021, – V. 394, – P. 67–82. (пл. 1.85) Scopus, WoS

3. **Zakharov, D. M.** H/D Isotopic Exchange and Electrochemical Kinetics of Hydrogen Oxidation on Ni-cermets with Oxygen-Ionic and Protonic Electrolytes / **D. M. Zakharov**, E. S. Tropin, D. A. Osinkin, A. S. Farlenkov, N. M. Porotnikova, M. V. Ananyev // *Journal of Power Sources*. Submitted to print

Тезисы

1. **Захаров, Д. М.** Изотопный обмен водорода в системе «метан – протонпроводящий оксид» / **Д. М. Захаров**, М. В. Ананьев // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXI Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В.М. Жуковского*, – 2021, – P. 143. (пл. 0.0625) РИНЦ

2. **Захаров, Д. М.** Изотопный обмен водорода молекулы метана с протонпроводящими оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ / **Д. М. Захаров**, М. В. Ананьев // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч. трудов*. – 2020, – P. 256–258. (пл. 0.125).

3. **Zakharov, D. M.** H/D isotopic exchange between methane from the gas phase and proton conducting oxide / **D. M. Zakharov**, M. V. Ananyev // *International Symposium on Isotopic Studies in Catalysis and Electrocatalysis*. – 2019, – P. 39–40. (пл. 0.125)

4. **Zakharov, D. M.** H/D isotopic exchange in the system of methane – proton conducting oxides / **D. M. Zakharov**, M. V. Ananyev // *13th international symposium on systems with fast ionic transport*. – 2018, – P. 115. (пл. 0.0625)

5. **Захаров, Д. М.** Изотопный обмен водорода между метаном в газовой фазе и протонпроводящим оксидом $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ / **Д. М. Захаров**, М. В. Ананьев // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXIX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 150-летию Периодической таблицы химических элементов*. – 2019, – P. 270. (пл. 0.0625) РИНЦ

6. **Захаров, Д. М.** Изотопный обмен водорода в системе «метан – протонпроводящий оксид» / **Д. М. Захаров**, М. В. Ананьев // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVIII Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В. А. Кузнецова*. – 2018, – P. 286. (пл. 0.0625) РИНЦ