

А. В. Миллер^{1,2}, В. В. Каичев^{1,2}, И. П. Просвирин², В. И. Бухтияров^{1,2}

¹ Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

² Институт катализа СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: vvk@catalysis.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА Pt(111) И Pd(111) МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и масс-спектрометрии проведено *in situ* исследование окисления метанола на поверхности Pt(111) и Pd(111). Показано, что в обоих случаях при низкой температуре в диапазоне 300–450 К поверхность металлов покрыта углеродными отложениями, образующимися в результате разложения метанола, которые блокируют поверхность и препятствуют протеканию катализа. В присутствии кислорода в реакционной смеси при нагреве до температур выше 450 К происходит удаление углеродных отложений, и, как следствие, с заметной скоростью протекает конверсия метанола. Скорость конверсии увеличивается с ростом температуры. На палладии основным маршрутом реакции является дегидрирование метанола до СО и H₂. Водород частично окисляется до воды. На платине преобладает полное окисление метанола. Основными продуктами являются СО₂ и вода. Показано, что окисление метанола на платине протекает по двум конкурирующим маршрутам: полное дегидрирование метанола до СО с последующим его окислением до СО₂, и окисление метанола, протекающее через образование и разложение формиатов. В последнем случае образуются СО₂ и H₂, однако водород на платине также частично окисляется до воды.

Ключевые слова: *in situ* РФЭС, катализ, окисление метанола, палладий, платина.

Введение

Метанол, один из основных продуктов многотоннажной химии, широко используется для получения множества ценных химических веществ. Мировое производство метанола превышает 20 млн тонн в год. Его доступность и невысокая стоимость побуждают исследователей постоянно искать новые области применения метанола, в том числе и в области альтернативной энергетики. На сегодняшний день метанол рассматривается как наиболее перспективный тип альтернативного энергоносителя. Например, метанол может использоваться как в классических двигателях внутреннего сгорания, так и в специальных топливных элементах для получения электричества [1]. Несомненно, идеальным экологически чистым видом топлива является водород, однако метанол более энергоемкий энергоноситель, чем водород, и по объему и по весу. Более того, для хранения водорода необходимы специальные сосуды, выдерживающие высокое давление либо охлаждаемые до криогенных температур. Именно отсутствие

экономически оправданных безопасных средств хранения водорода на борту автомобиля сдерживает активное внедрение водорода в автомобильной промышленности. Важным сдерживающим фактором является также и высокая стоимость создания водородной инфраструктуры, в то время как для метанола можно использовать уже имеющуюся бензиновую инфраструктуру.

Актуальными и наименее затратными разработками в области транспортной энергетики являются исследования, направленные на изучение возможности работы двигателей на смесевом топливе – бензине и водороде, а также применение синтез-газа (смесь СО и водорода) в качестве добавки к используемому в двигателях углеводородному топливу. В обоих случаях наблюдается значительное снижение концентрации вредных примесей (СО, С_xН_y и NO_x) в выхлопных газах двигателей без применения каталитических нейтрализаторов и существенная экономия топлива, особенно на малых и средних нагрузках [2; 3]. С этой точки

зрения представляет особый интерес рассмотрение возможности получения синтез-газа или водорода непосредственно на борту автомобиля из метанола.

Известно, что водород и синтез-газ можно получать путем каталитической конверсии метанола на поверхности металлов платиновой группы, однако механизм данного процесса до конца не ясен. Ранее мы исследовали разложение метанола на поверхности палладия и показали, что разложение протекает по двум маршрутам: полное дегидрирование до СО и водорода, и разложение метанола с разрывом С—О связи [4–6]. Во втором случае происходит образование углерода, блокирующего поверхность и тем самым препятствующего дальнейшему протеканию катализа.

В данной работе представлены результаты исследований окисления метанола на платине и палладии. Исследования проводились с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии в режиме *in situ*, т. е. непосредственно в условиях протекания каталитического процесса. Метод РФЭС дает прямую информацию о составе адсорбированных слоев и химическом состоянии поверхности катализатора, масс-спектрометрия – о протекании каталитических реакций и составе продуктов в газовой фазе.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB HP, специально разработанном компанией «Vacuum Generators» (Великобритания) для записи фотоэлектронных спектров в режиме *in situ* [7; 8]. Аббревиатура HP в его названии обозначает «высокое давление» (high pressure) и отражает его отличие от серийных спектрометров возможностью записи фотоэлектронных спектров при давлении газа над образцом вплоть до 0,1 мбар, что на 5 порядков превышает давление, допустимое в обычных спектрометрах. Принципиальная возможность записи РФЭС спектров при повышенном давлении над образцом следует из того факта, что длина свободного пробега электронов при давлении газа 0,1 мбар составляет около 4 мм. Соответственно, чтобы не происходило значительного рассеяния фотоэлектронов в газе, их путь через область повышенного давления должен быть как можно короче.

В фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB HP для этой цели используется специальная «ячейка высокого давления», которая непосредственно встраивается в камеру анализатора спектрометра (рис. 1). Ячейка имеет форму трубки из нержавеющей стали. Исследуемый образец с помощью специального держателя помещается внутрь этой ячейки. Один конец ячейки вакуумно-плотно закрывается держателем с помощью витоновой прокладки. Другой конец используется для подачи реакционной смеси внутрь ячейки. В ячейке сделаны два небольших отверстия (диаметром около 3 мм) для входа рентгеновского излучения и выхода фотоэлектронов, что обеспечивает перепад давления между ячейкой и другими частями спектрометра. Кроме того, спектрометр оснащен двухступенчатой системой дифференциальной откачки: первая ступень включает откачку камеры анализатора высокопроизводительным диффузионным насосом, вторая – независимую откачку источника рентгеновского излучения, электростатических линз и самого анализатора кинетической энергии электронов диффузионными насосами. При давлении внутри ячейки на уровне 10^{-1} мбар система дифференциальной откачки обеспечивает давление в камере анализатора на уровне 10^{-4} мбар, а внутри источника рентгеновского излучения и анализатора – на уровне 10^{-6} мбар.

Для получения РФЭС спектров использовали немонахроматизированное излучение Al K_{α} ($h\nu = 1486,6$ эВ). Перед проведением каждого цикла экспериментов шкала энергий связи ($E_{св}$) спектрометра была калибрована по положению пиков Au $4f_{7/2}$ ($E_{св} = 84,0$ эВ) и Cu $2p_{3/2}$ ($E_{св} = 932,7$ эВ) в спектрах поверхности очищенной золотой и медной фольги соответственно. Для детального анализа спектров применяли разложение на индивидуальные составляющие. Для этого после вычитания фона по методу Ширли [9] экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с энергетических уровней атомов в различном химическом окружении. Форма линий аппроксимировалась функцией Дониака – Санджика [10].

В качестве модельных катализаторов использовали монокристаллы Pd(111) и Pt(111) толщиной 2 мм. Образцы закрепляли на специальный держатель с помощью двух

вольфрамовых проволочек диаметром 0,3 мм, выполняющих дополнительно роль резистивного нагревателя [11]. Для контроля температуры использовали хромель-алюмелевую термопару, приваренную точечной сваркой к боковой грани кристалла. Управление температурой образца осуществляли с помощью автоматизированной системы [12]. Процедура очистки образцов заключалась в травлении поверхности монокристаллов пучком ионов аргона с энергией 2 кэВ в течение 20 мин, последующего нагрева до 1 200 К в вакууме, охлаждения до комнатной температуры в кислороде при давлении 10^{-7} мбар и быстрого нагрева в вакууме до $\sim 1\ 200$ К [4–6]. Для контроля чистоты поверхности образцов использовали метод РФЭС. Структуру поверхности монокристаллов определяли методом дифракции медленных электронов. После нескольких циклов такой обработки в приповерхностном слое не наблюдалось каких-либо примесей (в том числе С и О) и структура поверхности соответствовала грани (111).

Состав газовой фазы в ячейке контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра SRS RGA-100, также оснащенного системой дифференциальной от-

качки, соединяющегося с помощью вентиля-натекателя непосредственно с камерой анализатора (см. рис. 1). Для измерения давления газовой смеси внутри ячейки использовали датчик Пирани (ПМТ-6-3), принцип действия которого основывается на изменении теплопроводности газа в зависимости от давления.

Кислород (99,99 %) в ячейку подавался из газового баллона через отдельный вентиль-натекатель. Метанол подавался в ячейку в газообразном состоянии при комнатной температуре. Как известно, давление насыщенных паров метанола уже при 10 °С составляет 72 мбар, что очевидно достаточно для проведения *in situ* экспериментов. Соответственно перед проведением экспериментов метанол (чистота 99,9 вес.%) наливался в стеклянную колбу, соединенную через отдельный вентиль-натекатель непосредственно с ячейкой высокого давления. Далее колбу охлаждали с помощью жидкого азота вплоть до замерзания метанола и откачивали до сверхвысокого вакуума. Данная процедура необходима для удаления воздуха и растворенных примесей. После трехкратного повторения данной процедуры каких-либо примесей в метаноле не обнаруживалось.

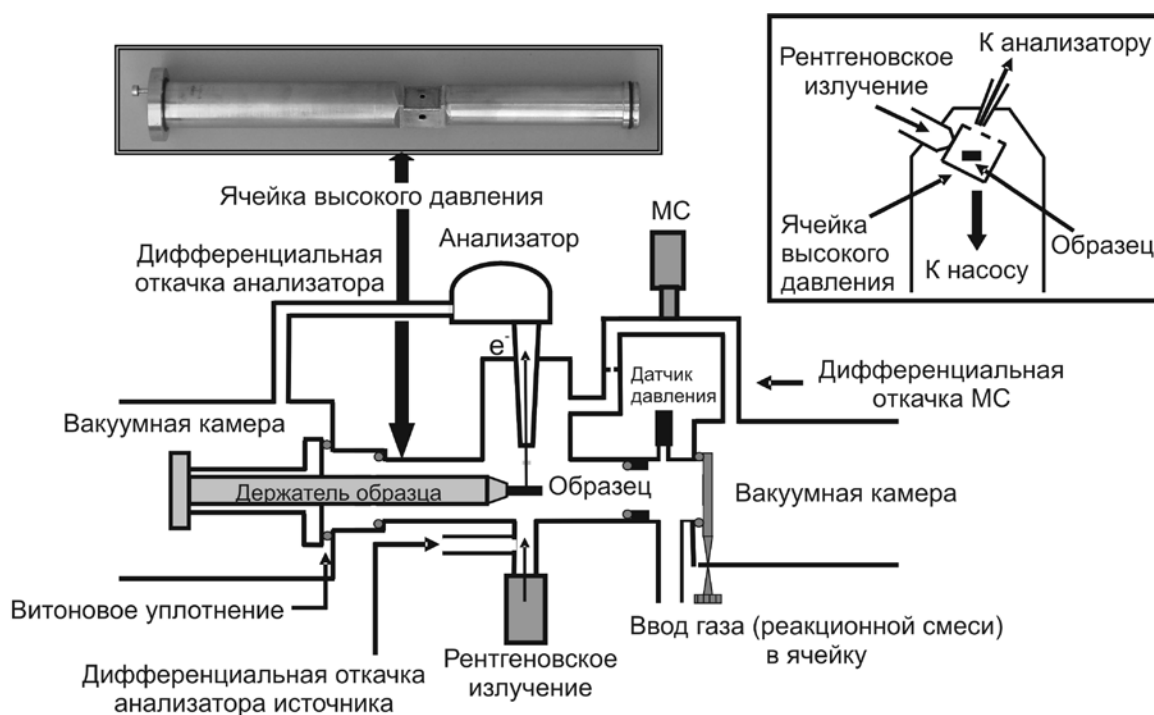


Рис. 1. Функциональная схема фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB HP

Результаты и обсуждение

Изучение механизма окисления метанола на поверхности платины и палладия проводили с использованием двух методик: температурно-программируемой реакции (ТПР) и *in situ* РФЭС. В первом случае с помощью масс-спектрометра изучали зависимости выхода продуктов реакции от температуры при нагреве катализатора с постоянной скоростью 1 К/с непосредственно в потоке реакционной смеси. При этом все сигналы ($m/z = 2, 18, 28, 30, 31, 32, 44$) записывались одновременно с периодом около 10 с. Во втором случае в идентичных условиях записывались $C1s$ и $Pd3d$ (или $Pt4f$) спектры поверхности катализатора при ступенчатом нагреве от 300 К до 400, 500, 600, 700 и 800 К. Кроме того, для точного определения состава исходной реакционной смеси (т. е. молярного отношения CH_3OH/O_2), перед началом экспериментов записывались $O1s$ спектры газовой фазы внутри ячейки. Анализ $O1s$ спектров поверхности монокристаллов не проводился вследствие их перекрытия со спектрами $Pd3p_{3/2}$ и $Pt4p_{3/2}$ соответственно.

На рис. 2 представлен типичный $O1s$ спектр газовой фазы. Два интенсивных пика в районе 534,6 и 539 эВ соответствуют атомам кислорода в составе молекул метанола и кислорода. Слабое плечо в районе

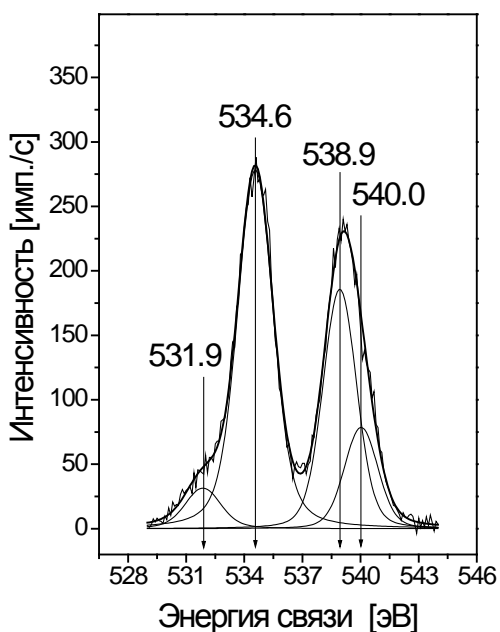
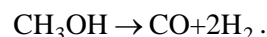


Рис. 2. Спектры $O1s$ газовой фазы внутри ячейки высокого давления. Давление 0,03 мбар

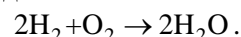
531,9 эВ определяется фотоэмиссией электронов с поверхности ячейки. Следует отметить, что спектр молекулярного кислорода (линия в районе 539 эВ) представляет собой неразрешенный дублет, интенсивности линий которого соотносятся как 2 : 1. Расщепление линии $O1s$ определяется возможностью образования вследствие фотоэмиссии электрона двух конечных состояний молекулярного иона O_2^- с различной мультиплетностью $^4\Sigma^-$ и $^2\Sigma^-$. Величина мультиплетного расщепления составляет 1,11 эВ. Молярное отношение CH_3OH/O_2 равно отношению площади пика с энергией связи 534,6 эВ к площади дублета с энергиями связи 538,9/540,0 эВ. В данном случае относительная интенсивность линий метанола и молекулярного кислорода соответствует молярному отношению

$$CH_3OH/O_2 = 2,3.$$

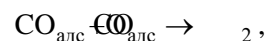
Спектры ТПР, полученные в ходе окисления метанола на поверхности $Pd(111)$, представлены на рис. 3. Как можно заметить, при низкой температуре скорость конверсии метанола крайне мала. После нагрева выше 450 К наблюдается резкое увеличение скорости конверсии метанола, что приводит к падению интенсивности сигналов O_2 ($m/z = 32$) и CH_3OH ($m/z = 31$) и увеличению интенсивности сигналов CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) и CO_2 ($m/z = 44$). Основным продуктом реакции является CO . Это свидетельствует о том, что основным маршрутом реакции в данных условиях является полное дегидрирование метанола:



Низкая интенсивность сигнала H_2 ($m/z = 2$) определяется как низкой чувствительностью масс-спектрометра к водороду, так и протеканием вторичной реакции – окисление водорода до воды:



Скорость дегидрирования увеличивается с ростом температуры в диапазоне 450–620 К. Скорость выделения CO_2 растет в диапазоне 450–550 К, после чего выходит на некий уровень в диапазоне 560–620 К. Полагая, что CO_2 преимущественно образуется на поверхности палладия путем окисления адсорбированного CO



такое поведение можно объяснить резким уменьшением концентрации адсорбирован-

ного СО вследствие десорбции при температуре выше 550 К.

Наблюдаемое в наших экспериментах замедление роста скорости образования СО при температуре выше 650 К и даже падение выхода СО при 800 К (см. рис. 3) связано с сегрегацией примесей из объема монокристалла. Действительно, методом РФЭС было установлено, что при нагреве в реакционной смеси до высоких температур на поверхности Pd(111) накапливаются примеси, блокирующие поверхность. Суммарное количество примесей (в данном случае Si, Cl и I) при 800 К составило 0,3 ML (1 ML – монослой соответствует плотности атомов Pd в верхнем слое плоскости (111), $1,53 \cdot 10^{15}$ атом/см²). Данное явление достаточно часто наблюдается при длительном нагреве монокристаллов в реакционных смесях, несмотря на то что чистота используемых монокристаллов составляет 99,99 %. Чтобы избежать проявления данного эффекта, необходимо многократно проводить стандартную процедуру очистки кристаллов с целью уменьшения концентрации примесей в приповерхностных слоях монокристаллов, а также уменьшать температуру *in situ* экспериментов, подавляя тем самым диффузию примесей к поверхности. Соответственно перед каждым экспериментом проводилась стандартная процедура очистки, и, более того, *in situ* РФЭС эксперименты проводились в диапазоне температур от 300 до 600 К.

Полученные результаты ТПР исследований хорошо согласуются с литературными данными. Так, в ранних работах [13], проведенных в условиях сверхвысокого вакуума, было показано, что на поверхности палладия уже при комнатной температуре происходит быстрое дегидрирование метанола до СО и водорода. Вопрос о вероятности протекания альтернативной реакции – разложения метанола с разрывом С—О связи долгое время оставался дискуссионным [14]. Для однозначного ответа на данный вопрос необходимо было переходить к повышенным давлениям, так как в условиях сверхвысокого вакуума скорость разложения метанола с разрывом С—О связи пренебрежимо мала. И действительно, проведение *in situ* исследований подтвердило, что наряду с дегидрированием метанола до СО и водорода на палладии происходит образование углеродных отложений вследствие разрыва

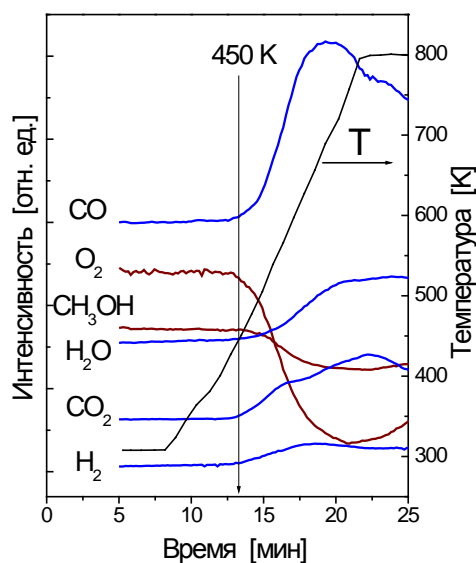


Рис. 3. ТПР спектры, полученные в ходе окисления метанола на Pd(111) при давлении 0,025 мбар. Молярное отношение в исходной смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 2,0$. Данные приводятся в условных единицах, соответствующих ионному току для заданных фрагментов молекул: H_2 ($m/z = 2$), H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), CH_3OH ($m/z = 31$), O_2 ($m/z = 32$) и CO_2 ($m/z = 44$). Из сигналов СО и O_2 вычтен вклад от метанола. Сигнал H_2 увеличен в 20 раз

С—О связи метанола и дегидрирования образовавшихся CH_x фрагментов [4–6]. Скорость образования углеродных отложений растет с увеличением давления и температуры. При температуре 400 К наблюдается частичное растворение углерода в приповерхностных слоях палладия. Данные углеродные отложения проявляют высокую реакционную способность по отношению к кислороду и полностью удаляются в атмосфере кислорода уже при температуре 400 К. Как следствие, в присутствии кислорода в реакционной смеси наблюдается достаточно высокая скорость конверсии метанола [15]. Варьирование молярного соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ в пределах от 1 до 4 не приводит к существенному изменению ТПР и РФЭС спектров.

Важно отметить, что в присутствии кислорода в реакционной смеси при температуре 300 К поверхность палладия блокирована углеродом и молекулами адсорбированного СО. В спектре $\text{C}1s$ (рис. 4) наблюдаются две интенсивные линии в районе 283,8 и 285,6 эВ, относящиеся соответственно к углероду в составе углеродных отложений и молекулам адсорбированного СО [4–6].

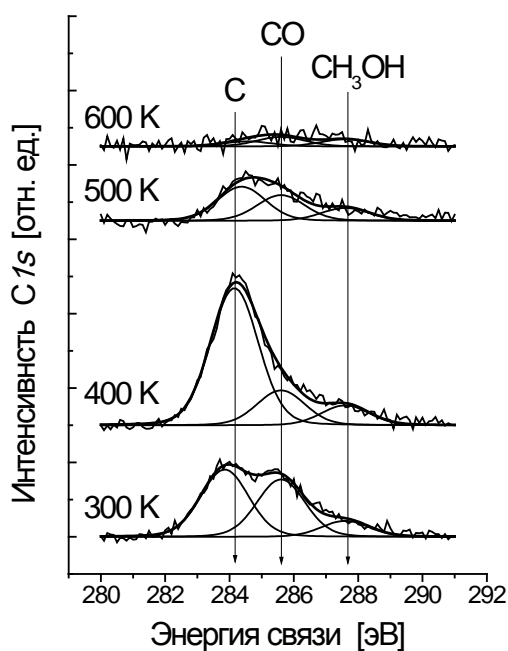


Рис. 4. C1s спектры полученные *in situ* в ходе окисления метанола на Pd(111) при давлении 0,03 мбар. Молярное отношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 2,3$. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров Pd3d

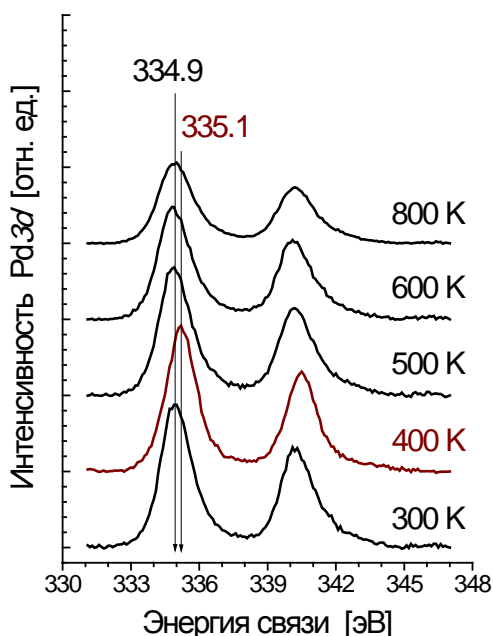


Рис. 5. Pd3d спектры полученные *in situ* в ходе окисления метанола на Pd(111) при давлении 0,03 мбар. Молярное отношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 2,3$

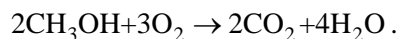
Дополнительный пик в районе 287,7 эВ соответствует метанолу в газовой фазе. Более того, в данных условиях при 400 К не только не происходит удаления углерода с поверхности, но и наблюдается существенное увеличение интенсивности «углеродного» пика C1s и его сдвиг в район 284,2 эВ. Данный сдвиг вызван растворением углерода в приповерхностной области палладия и образования фазы PdC_x [16].

Ранее было показано, что образование PdC_x приводит к увеличению активности палладиевых катализаторов в селективном гидрировании алкинов в алкены [17]. Результаты же наших исследований свидетельствуют о том, что образование PdC_x приводит к падению активности палладиевых катализаторов в реакциях дегидрирования и окисления метанола. Действительно, высокая скорость конверсии метанола наблюдается при температуре выше 450 К (см. рис. 3), когда основная часть углерода удалена с поверхности палладия.

На основании ранее проведенных исследований [4–6] можно оценить количество углерода и CO на поверхности Pd(111), считая, что при 300 К поверхностная концентрация CO соответствует 0,5 ML. Тогда при комнатной температуре концентрация углерода соответствует 0,6 ML, а CO – 0,5 ML. Повышение температуры приводит к росту концентрации углерода в приповерхностной области и уменьшению концентрации CO. Так, при 400 К концентрация углерода соответствует 1,2 ML, а CO – 0,3 ML. Столь высокая концентрация углерода подтверждает гипотезу о растворении углерода в приповерхностных слоях палладия. В спектрах C1s, записанных *in situ* при 500 К, интенсивность «углеродного» пика соответствует 0,1 монослоя. Иначе говоря, углерод удаляется с поверхности, и, как результат, большая часть поверхности катализатора становится доступной для адсорбции реагентов и протекания реакции дегидрирования метанола. Концентрация CO составляет 0,3 монослоя. При 600 К поверхностная концентрация не только углерода (0,08 ML), но и CO (0,04 ML) крайне низка. Фактически, скорость образования углерода при этой температуре существенно ниже скорости его удаления кислородом газовой фазы, а образующивавшиеся в результате дегидрирования метанола молекулы CO немедленно десорбируются с поверхности.

Активным состоянием катализатора является палладий в металлическом состоянии Pd^0 . В спектрах $Pd3d$, записанных *in situ* при температурах 300, 500, 600 и 800 К, наблюдается характерный дублет $Pd3d_{5/2} - Pd3d_{3/2}$ (рис. 5). Энергия связи $Pd3d_{5/2}$ составляет 334,9 эВ, что характерно для Pd^0 . В спектрах отсутствуют какие-либо пики в районе 337 эВ, соответствующие Pd^{2+} . Следовательно, наличие кислорода в газовой фазе не приводит к образованию оксида палладия. Небольшой сдвиг линии $Pd3d_{5/2}$ в спектре, записанном при 400 К, объясняется образованием поверхностной фазы PdC_x [16].

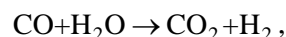
Несколько иная картина наблюдается при окислении метанола на Pt(111). Результаты ТПР эксперимента представлены на рис. 6. Как можно заметить, при низкой температуре скорость конверсии метанола крайне мала. При температуре выше 460 К наблюдается падение сигналов с $m/z = 31$ (CH_3OH) и $m/z = 32$ (O_2), что указывает на протекание каталитических реакций на поверхности платины. Основными продуктами являются CO_2 и H_2O , что свидетельствует о том, что основным маршрутом реакции является полное окисление метанола:



К сожалению, из-за высокого фонового содержания воды в камере спектрометра в спектрах ТПР не удалось зафиксировать резкого увеличения сигнала H_2O при нагревании монокристалла в реакционной смеси. Однако отсутствие пика выделения H_2 свидетельствует, что именно вода, а не водород является продуктом реакции окисления метанола.

Следует отметить, что в диапазоне температур 460–630 К происходит увеличение выделяемого в газовую фазу CO_2 . При температуре выше 630 К наблюдается уменьшение выхода CO_2 при продолжающемся росте сигнала CO (рис. 6). Одним из объяснений данного эффекта является наличие двух конкурирующих маршрутов окисления метанола на платине. Первый, называемый в англоязычной литературе «non-CO-involved», т. е. не включающий CO как интермедиат [18], состоит в частичном дегидрировании метанола до CHO или $HCOH$ с последующим образованием формиатных групп [$-COOH$]. Разложение формиатных групп приводит к образованию CO_2 как конечного продукта, который легко десорбируется с поверхности. Следовательно, данный меха-

низм можно назвать «формиатным». Вторым механизмом, который в частности реализуется при окислении метанола на палладию, состоит из двух стадий: полного дегидрирования метанола до CO и водорода и последующего окисления CO до CO_2 . Следует отметить, что при окислении метанола на палладию методом колебательной спектроскопии не было обнаружено следов образования формиатных групп [15]. Следовательно, «формиатный» путь образования CO_2 не характерен для палладия. Вклад вторичной реакции, так называемой реакции водяного газа



также приводящего к образованию CO_2 в диапазоне 300–600 К, как на платине, так и на палладию незначителен.

Для прояснения деталей механизма окисления метанола на платине были записаны *in situ* $C1s$ и $Pt4f$ спектры поверхности монокристалла Pt(111) непосредственно в реакционных условиях. Эксперименты проводились при давлении реакционной смеси 0,006 мбар, когда в спектрах $C1s$ не проявляются линии газовой фазы [4–6]. Это позволило избежать перекрытия пиков формиатных групп и газофазного метанола, имеющих близкие значения энергии связи $C1s$. На рис. 7 представлены $C1s$ спектры,

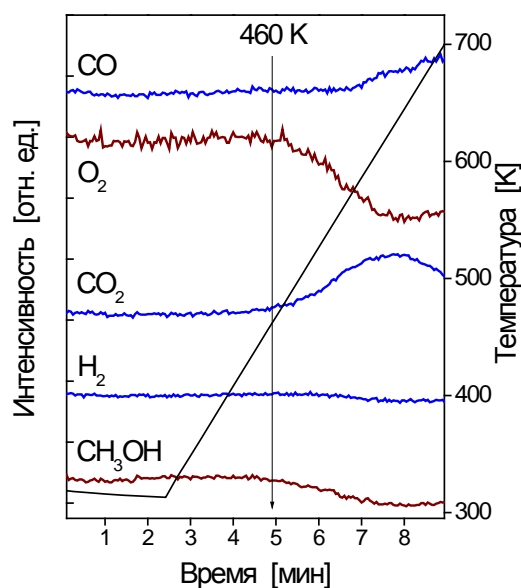


Рис. 6. ТПР спектры, полученные в ходе окисления метанола на Pt(111). Молярное отношение $CH_3OH/O_2 = 1$, давление 0,006 мбар. Из сигнала O_2 вычтен вклад от метанола, из сигнала CO – от метанола и CO_2

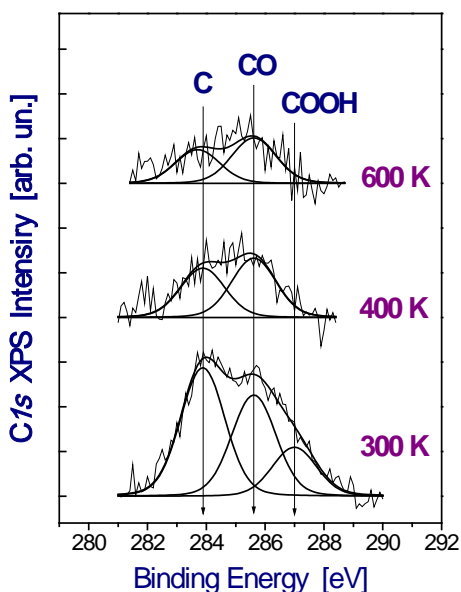


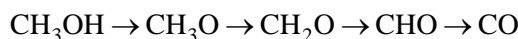
Рис. 7. C1s спектры, полученные *in situ* в ходе окисления метанола на Pt(111) при давлении 0,006 мбар. Молярное отношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2 = 2,3$. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров Pt4f

записанные *in situ* при температуре 300, 400 и 600 К. В спектре C1s, записанном при 300 К наблюдаются три линии с энергией связи 283,9, 285,6 и 287 эВ. В соответствии с литературными данными их можно отнести к углероду, молекулам адсорбированного СО и формиатным группам. Последующий нагрев приводит к удалению формиатных групп с поверхности.

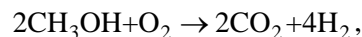
Как можно заметить, интенсивность спектров C1s падает с ростом температуры. Следовательно, как и в случае палладия, низкая активность платины при низкой температуре в реакции окисления метанола определяется блокированием поверхности углеродными отложениями. Удаление углерода кислородом газовой фазы при температурах выше 460 К приводит к резкому увеличению скорости конверсии метанола. Известно, что СО не диссоциирует на платине и палладии [4; 5; 19]. Следовательно, можно полагать, что углерод образуется путем разложения метанола, протекающего с разрывом С—О связи. В соответствии с квантово-химическими расчетами, на палладии разрыв С—О связи наиболее предпочтителен в продуктах частичного дегидрирования метанола: в гидроксометиловых (CH_2OH) и в метокси группах (CH_3O)

[19]. Увеличение порядка связи приводит к увеличению активационного барьера разрыва С—О связи. Из общих соображений можно полагать, что на платине также будет наблюдаться увеличение активационного барьера разрыва С—О связи в продуктах частичного дегидрирования метанола с ростом порядка С—О связи.

Обнаружение методом *in situ* РФЭС на поверхности Pt(111) как молекул адсорбированного СО, так и формиатных групп (см. рис. 7) свидетельствует о том, что на платине реализуются оба вышеупомянутых механизма окисления метанола. СО является продуктом полного дегидрирования метанола [20]



и может легко окисляться в присутствии кислорода до CO_2 . Как известно, именно платина является лучшим катализатором окисления СО. С другой стороны, было показано, что при окислении метанола уже при 160 К на поверхности Pt(111) происходит образование формиатов, стабильных до температур порядка 270 К [21]. Разложение формиатов приводит к образованию CO_2 и H_2 . Следовательно, на платине можно ожидать протекания не только полного, но и парциального окисления метанола



однако, как и на палладии, на платине водород легко может окисляться до воды. В соответствии с данными ТПР и *in situ* РФЭС в области средних температур на платине преобладает маршрут окисления метанола, протекающий через образование и разложение формиатных групп. С ростом температуры становится более энергетически выгодным полное дегидрирование метанола, и, как результат, при температуре около 700 К наблюдается увеличение выхода СО и падение выхода CO_2 (см. рис. 6).

Важным вопросом, касающимся механизма окисления метанола на поверхности платины, является вопрос о состоянии платины в ходе протекания реакции. Для ответа на него нами были получены *in situ* спектры Pt4f поверхности Pt(111) непосредственно в условиях окисления метанола. На рис. 8 представлены спектры Pt4f, записанные *in situ* при 300, 400, 600 и 800 К. Все спектры представляют собой характерный дублет Pt4f_{7/2} – Pt4f_{5/2}, интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 4 : 3.

Величина спин-орбитального расщепления (разница значений энергии связи $Pt4f_{7/2}$ и $Pt4f_{5/2}$) составляет 3,33 эВ. Энергия связи $Pt4f_{7/2}$ при всех температурах составляет 71,1 эВ, что характерно для Pt^0 . Для платины в окисленном состоянии Pt^{2+} энергия связи $Pt4f_{7/2}$ составляет 73–74 эВ.

Заключение

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что, действительно, как платина, так и палладий проявляют высокую активность в реакциях дегидрирования и окисления метанола. Однако в области низких температур происходит дезактивация поверхности металлов вследствие образования углеродных отложений. Углерод образуется в результате разрыва C—O связи в продуктах частичного дегидрирования метанола с образованием метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) групп. Последующее дегидрирование CH_x групп приводит к образованию углерода. В случае палладия при температуре 400 К наблюдается растворение углерода в приповерхностных слоях с образованием фазы PdC_x .

Удаление углерода из приповерхностной области платины и палладия кислородом газовой фазы при температуре выше 450 К приводит к резкому увеличению скорости конверсии метанола. Активными состояниями катализаторов окисления метанола являются палладий и платина в металлическом состоянии. На палладии основными продуктами реакции являются CO и вода, что свидетельствует о преобладании маршрута дегидрирования метанола до CO и водорода. Вода является продуктом вторичной реакции окисления водорода кислородом. На платине основными продуктами являются CO_2 и вода, т. е. преобладает маршрут полного окисления метанола. В то же время обнаружение формиатных групп в условиях реакции свидетельствует о том, что окисление метанола протекает на поверхности платины через «формиатный» механизм. Разложение формиатов приводит к образованию CO_2 и водорода, однако водород на платине также легко окисляется до воды.

Следовательно, платину целесообразно использовать в топливных элементах, основанных на прямом сжигании метанола, либо как катализатор синтеза водорода. Очевидно, что при синтезе водорода необходимо

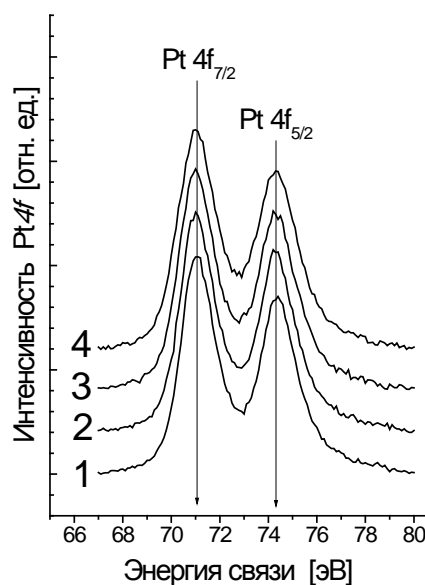


Рис. 8. Спектры $Pt4f$, полученные *in situ* в ходе окисления метанола при температурах 300 К (1), 400 К (2), 600 К (3) и 800 К (4)

подавлять протекание вторичной реакции – окисление водорода до воды, например, путем уменьшения времени контакта. Палладий же лучше использовать как катализатор для создания бортовых конвертеров метанола для получения синтез-газа. Однако и в этом случае необходимо подавлять окисление водорода до воды. Использование мембранных технологий позволит использовать палладий и для получения чистого водорода из метанола при достаточно низких температурах.

Список литературы

1. Гринберг В. А., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Пасынский А. А. Наноструктурные катодные катализаторы для прямого метанольного топливного элемента // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 1. С. 72–76.
2. Бризицкий О. Ф., Терентьев В. Я., Христолюбов А. П. и др. Разработка компактных устройств для получения синтез-газа из углеводородного топлива на борту автомобиля в целях повышения топливной экономичности и улучшения экологических характеристик автомобилей // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 11. С. 17–23.
3. Садыков В. А., Кузнецова Т. Г., Бунина Р. В. и др. Удаление оксидов азота из от-

ходящих газов дизельных двигателей: проблемы и перспективы их решения // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 713–724.

4. 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, № 2. С. 288–301.

5. Kaichev V. V., Morkel M., Unterhalt H. et al. C—O Bond Scission on «Defect-Rich and Perfect» Pd(111)? // Surf. Sci. 2004. Vol. 566–568. Part 2. P. 1024–1029.

6. Morkel M., Kaichev V. V., Rupprechter G. et al. Methanol Dehydrogenation and Formation of Carbonaceous Overlayers on Pd(111) Studied by High-Pressure SFG and XPS // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. No. 34. P. 12955–12961.

7. Joyner R. W., Roberts M. W., Yates K. A «High-Pressure» Electron Spectrometer for Surface Studies // Surf. Sci. 1979. Vol. 87. P. 501–509.

8. 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 // Topics Catal. 2005. Vol. 32. No. 1–2. P. 3–15.

9. Shirley D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. No. 12. P. 4709–4714.

10. Doniach S., Sanjic M. Many-Electron Singularity in X-Ray Photoemission and X-Ray Line Spectra from Metals // J. Phys. C. 1970. Vol. 3. P. 285–291.

11. Bukhtiyarov V. I., Kaichev V. V., Prosvirin I. P. Oxygen Adsorption on Ag(111): X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Angular Dependent X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ADXPS) and Temperature-Programmed Desorption (TPD) Studies // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. No. 5. P. 2169–2175.

12. Каичев В. В., Сорокин А. М., Тимошин А. И., Вовк Е. И. Информационно-измерительная система для термодесорбционных исследований // ПТЭ. 2002. № 1. С. 58–62.

13. Gates J. A., Kesmodel L. L. Methanol Adsorption and Decomposition on Clean and Oxygen Precovered Palladium (111) // J. Catal. 1983. Vol. 83. P. 437–445.

14. Guo X., Hanley L., Yates J. T., jr. Thermal Stability of the C—O Bond of Methanol on the Pd(111) Surface: An Isotopic Mixing Study // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. No. 9. P. 3155–3157.

15. Borasio M., Rodrigues de la Fuente O., Rupprechter G., Freund H.-J. *In situ* Studies of Methanol Decomposition and Oxidation on Pd(111) by PM-IRAS and XPS Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. No. 38. P. 17791–17794.

16. Ziemecki S. B., Jones G. A., Swartzfager D. G. et al. Formation of Interstitial Pd—C Phase by Interaction of Ethylene, Acetylene, and Carbon Monoxide with Palladium // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. No. 15. P. 4547–4548.

17. Teschner D., Borsodi J., Wootsch A. et al. The Roles of the Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation // Science. 2008. Vol. 320. P. 86–89.

18. Gao W., Zhao M., Jiang Q. Pathways for the Non-CO-Involved Oxidation of Methanol // Chem. Phys. Chem. 2008. Vol. 9. P. 2092–2098.

19. Yudanov I. V., Matveev A. V., Neyman K. M., Rosch N. How the C—O Bond Breaks during Methanol Decomposition on Nanocrystallites of Palladium Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. No. 29. P. 9342–9352.

20. Desai S. K., Neurock M., Kourtakis K. A Periodic Density Functional Theory Study of the Dehydrogenation of Methanol over Pt(111) // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. No. 10. P. 2559–2568.

21. Endo M., Matsumoto T., Cubota J. et al. Formation of Formate in the Deep Oxidation of Methanol on Pt(111) under UHV Condition Studied by IRAS // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. No. 20. P. 4916–4922.

A. V. Miller, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov

**THE INVESTIGATION OF CATALYTIC METHANOL OXIDATION ON Pt(111) AND Pd(111)
BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND MASS-SPECTROMETRY**

Oxidation and dehydrogenation of methanol over Pt(111) and Pd(111) single-crystals were studied using *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and mass-spectrometry. It was found that for both metals the methanol dehydrogenation proceeds via two routes: dehydrogenation to CO and hydrogen, and decomposition of methanol with C–O bond scission [1–3]. The rate of the second route is several times lower, however, carbon production in this case leads to formation of carbon deposits, which block the surface and hinder the catalytic reactions. Even in the presence of O₂ in the gas phase, the main route of methanol conversion over Pd is dehydrogenation to CO and H₂. Hydrogen is partially oxidized to water, and CO is oxidized to CO₂. The reactions start at temperature above 450 K when surface carbon depositions are removed by oxygen. In contrast, over Pt in presence of O₂, the main reaction products are CO₂ and water. Reaction also starts above 450 K when the surface carbon deposits are removed. We suppose that the reaction comes via two stages: at first, methanol dehydrogenates to CO and H₂, and then total oxidation of these intermediates occurs. At the same time we detected by *in situ* XPS the formation of formates on the Pt surface. It means that methanol over Pt partially oxidize via non-CO-involved route when the formation and following decomposition of surface formates lead to CO₂ and H₂ yield. The difference in product distribution over Pt and Pd in the methanol oxidation is in a good agreement with the fact that Pt is more active in the CO oxidation than Pd. In both cases, the active state in the methanol oxidation is Pt or Pd in the metallic state.

Keywords: *in situ* XPS, catalysis, methanol oxidation, palladium, platinum.