

УДК 621.762

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ДЕЙТЕРИЙ–ВОЗДУХ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РОДИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 1–2 АТМ

© 2024 г. К. Я. Трошин^{1, *}, Н. М. Рубцов², В. И. Черныш², Г. И. Цветков², И. О. Шамшин¹,
Ю. А. Измайлова³, А. П. Калинин⁴, А. А. Леонтьев³, А. И. Родионов^{1,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

³АО “Научно-технический центр “Реагент”, Москва, Россия

⁴Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: troshin@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023;
после доработки 08.12.2023;
принята в печать 20.12.2023

Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий–воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С с использованием гиперспектрометров, работающих в диапазоне длин волн 400–1650 нм, и высокоскоростной киносъемки. Показано, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий–воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%, а при его содержании менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки. При одних и тех же условиях положение первичного очага воспламенения на поверхности катализатора изменяется. Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения над поверхностью родия смеси D₂–воздух заметно ниже, чем нижний предел воспламенения смеси H₂–воздух. Таким образом, D₂ более горюч, чем H₂ над поверхностью Rh при давлении выше 1 атм. Пределы каталитического воспламенения даже ниже 20 °С, хотя скорости пламени в смесях водород–воздух и температура пламени в этих смесях того же состава значительно выше, чем у смесей дейтерий–воздух. Природа обнаруженного кинетического “обратного изотопного эффекта” определяется высокой активностью дейтерида родия по отношению к реакции окисления дейтерия.

Ключевые слова: воспламенение, предел каталитического воспламенения, дейтерий, воздух, кинетический “обратный изотопный эффект”, гиперспектрометр, скоростная съемка.

DOI: 10.31857/S0207401X24070086

ВВЕДЕНИЕ

Сравнение закономерностей каталитического воспламенения двух наиболее легких изотопов водорода (протия и дейтерия) в кислороде и воздухе представляет значительный интерес для установления природы химических процессов, происходящих с участием, казалось бы, простейших видов топлива. В связи с этим актуально исследование химических свойств изотопов, растворенных в родии и палладии, а именно установление влияния гидридов и дейтеридов благородных металлов на горение водорода и дейтерия.

Известно, что водород и дейтерий образуют с палладием и родием бинарные интерметалли-

ческие гидриды/дейтерида. В отличие от многих известных гидридов металлов происходит очень незначительная макроскопическая деформация решетки палладия, и, в частности, поэтому механические свойства гидрида очень похожи на свойства чистого металла. Активные исследования системы гидрид/дейтерид палладия проводятся уже почти 150 лет. По изучению этой системы были опубликованы многочисленные обзоры литературы (см. работу [1] и цитируемые в ней ссылки). В 1957 г. были зарегистрированы первые дифракционные картины решеток β-PdH и β-PdD [2]. В работе [3] наблюдали “обратный изотопный эффект”, при котором более тяжелые изотопы

водорода имеют более высокую критическую температуру, при которой исчезают различия между жидкостью и паром, по сравнению с легкими. Аналогичный “обратный изотопный эффект” можно обнаружить для скоростей диффузии изотопов водорода через решетку палладия. При низких температурах изотопы водорода проявляют “обратный изотопный эффект”: более тяжелые изотопы диффундируют быстрее, чем их более легкие аналоги. В работе [4] показано, что при суммарных давлениях ниже 200 Торр температура каталитического воспламенения над поверхностью родия смеси $2D_2 + O_2$ достигает 100 °C, при этом для смеси $2H_2 + O_2$ эта температура не может быть ниже 200 °C, т.е. D_2 более активно воспламеняется над Rh (и Pd), чем H_2 . Из сказанного следует, что корректнее говорить о воспламенении водорода над гидридами/дейтеридами благородных металлов. Полученные результаты указывают на обнаружение в работе [4] “кинетического обратного изотопного эффекта”, который влияет на реакционную способность MeH и MeD, где Me = Rh, Pd. Укажем, что выявленная закономерность не связана с объемным воспламенением газа, поскольку константа скорости разветвления цепей при воспламенении смеси $D_2 + O_2$ ($D + O_2 \rightarrow OD + O$; $k = 9 \cdot 10^{13} \exp(-7500/T)$, $cm^3/молекула \cdot c$) меньше, чем при воспламенении смеси $H_2 + O_2$ ($H + O_2 \rightarrow OH + O$; $k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-8450/T)$, $cm^3/молекула \cdot c$) [5].

Природа “обратного изотопного эффекта” достоверно не установлена и активно обсуждается в литературе [3]. В этом контексте любопытно отметить существование весьма скандальной проблемы “холодного ядерного синтеза”, поднятой в работе [6], где представлена возможность такого синтеза при комнатной температуре при электролизе раствора электролита LiOD/ D_2O на Pd-катоде. В статье [7], опубликованной в журнале Nature 30 лет спустя, кратко излагается суть проблемы и описаны попытки, которые так и не привели к каким-либо доказательствам этого эффекта. Тем не менее продуктом этих исследований стало получение новых представлений о гидридах металлов и низкоэнергетических ядерных реакциях [7].

Следует также отметить, что имеется информация лишь о нескольких работах, посвященных горению водорода и некоторых углеводородных топлив над чистыми благородными металлами, не

нанесенными на какие-либо подложки [8–10]. Кроме того, в литературе отсутствуют данные о закономерностях каталитического воспламенения дейтерия в воздухе или кислороде при общем давлении выше 200 Торр.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию горения дейтерия над поверхностью Rh, нанесенного на Pd при общем давлении 1–2 атм и начальной температуре в диапазоне 20–250 °C, с целью установления зависимости пределов каталитического воспламенения над поверхностью металлического родия от температуры и выявления определяющих факторов воспламенения дейтерия над каталитической поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с газовыми смесями, состоящими из 8–20% D_2 –воздух, над поверхностью металлического Rh при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °C. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, оснащенный съемными крышками и оптическим окном из лейкосапфира в одном из фланцев [4]. Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью высокоскоростной камеры PHANTOM с разрешением до 10 000 кадров/с, чувствительной в спектральном диапазоне 420–740 нм. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [4]. Воспламенение и распространение пламени регистрировали двумя оптическими 4D-спектрометрами (гиперспектрометрами), чувствительными в спектральных областях 400–1000 нм (ВИД-ИК3) и 900–1700 нм (БИК) [11–13]. 4D-Спектрометр измеряет интенсивность излучения света вдоль вертикальной узкой полосы на тестируемом объекте (пространственная координата x) для диапазона длин волн λ с помощью двумерной матрицы, а временная координата t соответствует последовательности регистрируемых спектров.

Регистрация процесса горения с помощью гиперспектрометров описана в работах [10, 11]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций исполь-

зовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска и воспламенения газа регистрировали с помощью емкостного датчика давления. Реактор использовали для исследования термического/каталитического воспламенения над материалом Rh/Pd, который изготовили путем электрохимического осаждения слоя Rh толщиной 15 мкм на палладиевую проволоку толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм. Палладий был выбран потому, что его коэффициент теплового расширения наиболее близок к коэффициенту теплового расширения Rh и Ru [4], поскольку цельная родиевая проволока достаточно дорогая. Проволоку Rh/Pd использовали как для воспламенения газовой смеси, так и для измерения температуры проволоки в качестве плеча моста Уитстона. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Верхний и нижний пределы каталитического воспламенения (ВПКВ и НПКВ) определяли как среднее при данном давлении значение двух крайних температур вне и внутри области воспламенения.

а) ВПКВ определяли при подходе “снизу вверх” по температуре: при более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой температуре воспламенение имело место при прочих равных условиях; температуру повышали с шагом в 10° до тех пор, пока не происходило воспламенения над каталитической проволокой;

б) НПКВ определяли при подходе “сверху вниз”: при более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой температуре воспламенение отсутствовало; температуру снижали с шагом в 10° . Очевидно, что предельное значение воспламенения, измеренное над проволокой, над которой ранее не было воспламенений (ВПКВ), выше, чем значение НПКВ.

Каждое значение предела каталитического воспламенения на приведенных ниже графиках, является средним арифметическим из шести экспериментальных значений. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме — с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий–воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки докрасна в течение 5 мин.

Зависимости ВПКВ от содержания D_2 (светлые кружки) и НПКВ (темные кружки) от содержания H_2 [14] над Rh/Pd-проволокой при $P_0 = 1.75$ атм представлены на рис. 1. Чтобы получить воспроизводимые результаты, перед воспламенением смеси D_2 –воздух Rh/Pd-проволоку выдерживали в реакторе, содержащем 500 Торр D_2 , в течение 2 ч. Как видно из рис. 1, ВПКВ смесей D_2 –воздух над родием заметно ниже, чем НПКВ смеси H_2 –воздух над Rh; таким образом, D_2 активнее воспламеняется над Rh, чем H_2 , не только при низких давлениях [4], но и при давлении выше 1 атм. Пределы каталитического воспламенения ниже $20^\circ C$ не могут быть измерены с помощью используемой установки. Это согласуется с результатами работы [4].

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смесей 12–20% D_2 + воздух над Rh/Pd-проволокой с использованием камеры PHANTOM (600 кадров/с, разрешение — 2 Мпк) показали,

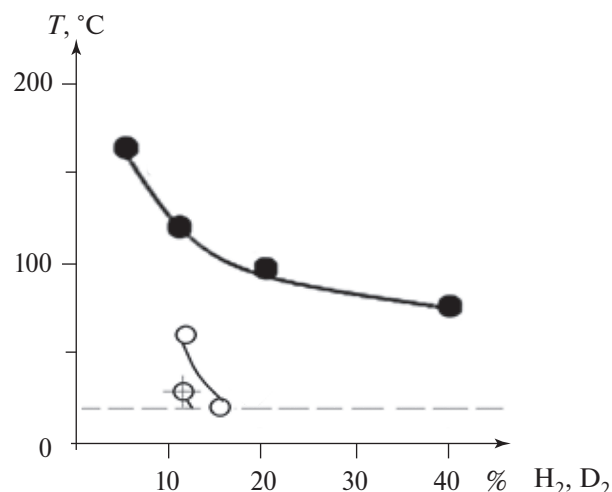


Рис. 1. Экспериментальные зависимости температур ВПКВ и НПКВ над Rh/Pd-проволокой от содержания D_2 в смеси (кружки). Перечеркнутый кружок обозначает температуру НПКВ, заполненные кружки указывают на температуры НПКВ смеси H_2 –воздух над Rh/Pd-проволокой [4, 12], штриховая линия соответствует $20^\circ C$.

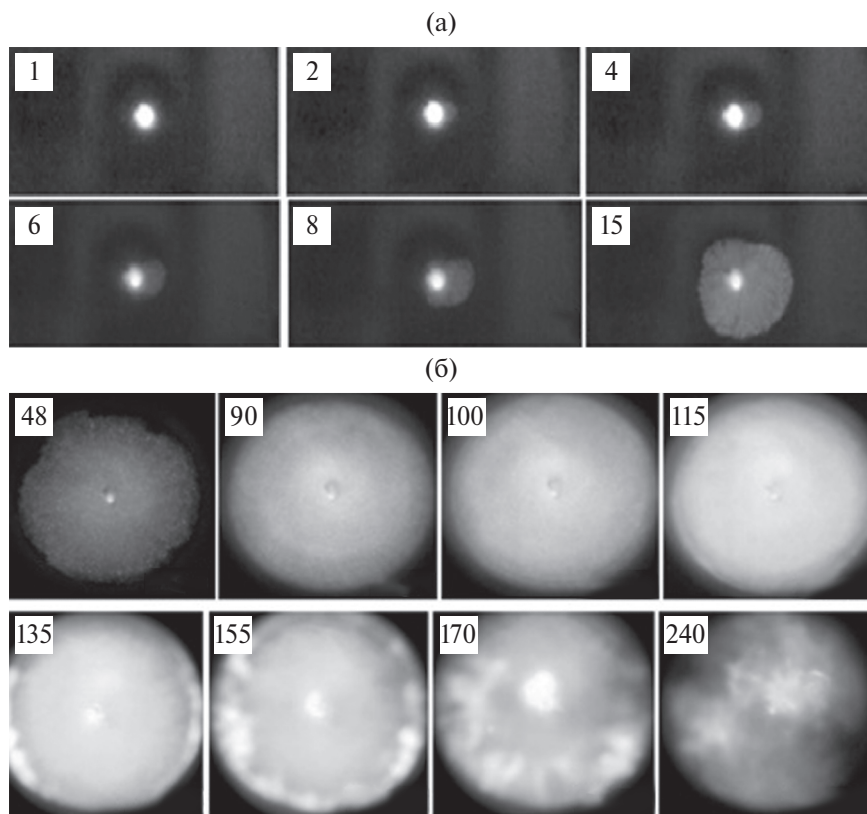


Рис. 2. *а* – Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси 15% D₂ + воздух над Rh/Pd-проволокой (600 кадров/с, $T_0 = 50^\circ\text{C}$, $P_0 = 1.75$ атм). Первый кадр соответствует моменту возникновения первичного очага возгорания. *б* – Высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 15% D₂ + воздух над Rh/Pd-проволокой (1200 кадров/с, $T_0 = 50^\circ\text{C}$, $P_0 = 1.75$ атм).

что первичный очаг воспламенения возникает на поверхности каталитической проволоки через $1.6 \cdot 10^{-3}$ с (первый кадр на рис. 2*а*). В последующих экспериментах при тех же условиях местоположение первичного центра изменяется. Следует отметить, что высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 12% D₂ + воздух над Rh/Pd-проволокой (1200 кадров/с; разрешение – 2 Мпк) показывает движение газа к центру реактора после касания стенок последнего. На это указывает движение к центру реактора твердых частиц, оторванных от стенок (кадры 135–170), означающее сжатие продуктов реакции (эффект Махе [15]).

На рис. 3*а, б* представлены типичные результаты одновременной регистрации изменений давления и средней температуры (температуру оценивали по измерениям сопротивления Rh/Pd-проволоки) при воспламенении смеси 20% D₂ + воздух при 63 °C и смеси 17% D₂ + воздух при температуре 24 °C. Согласно рис. 3*а, в*, общее давление в реакторе достигает требуемого давле-

ния перед воспламенением; т.е. воспламенение происходит после того, как давление газа установилось. Поскольку каталитическая проволока нагревается неравномерно из-за локальности первичных центров воспламенения и отвода тепла в местах пайки, зависимость сопротивления от времени запаздывает по сравнению с временной зависимостью давления. Вертикальный отрезок этой зависимости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения. Заметим, что температурные кривые имеют два максимума перед воспламенением. Это означает, что первичные центры воспламенения на поверхности активируются последовательно до тех пор, пока воспламенение не произойдет на наиболее активном участке поверхности. Температуру проволоки калибровали путем изменения температуры реактора, в котором находилась каталитическая проволока. Из сказанного следует, что температура, измеренная с помощью проволоки, является нижним пределом реальной температуры первичного очага каталитического воспламенения.

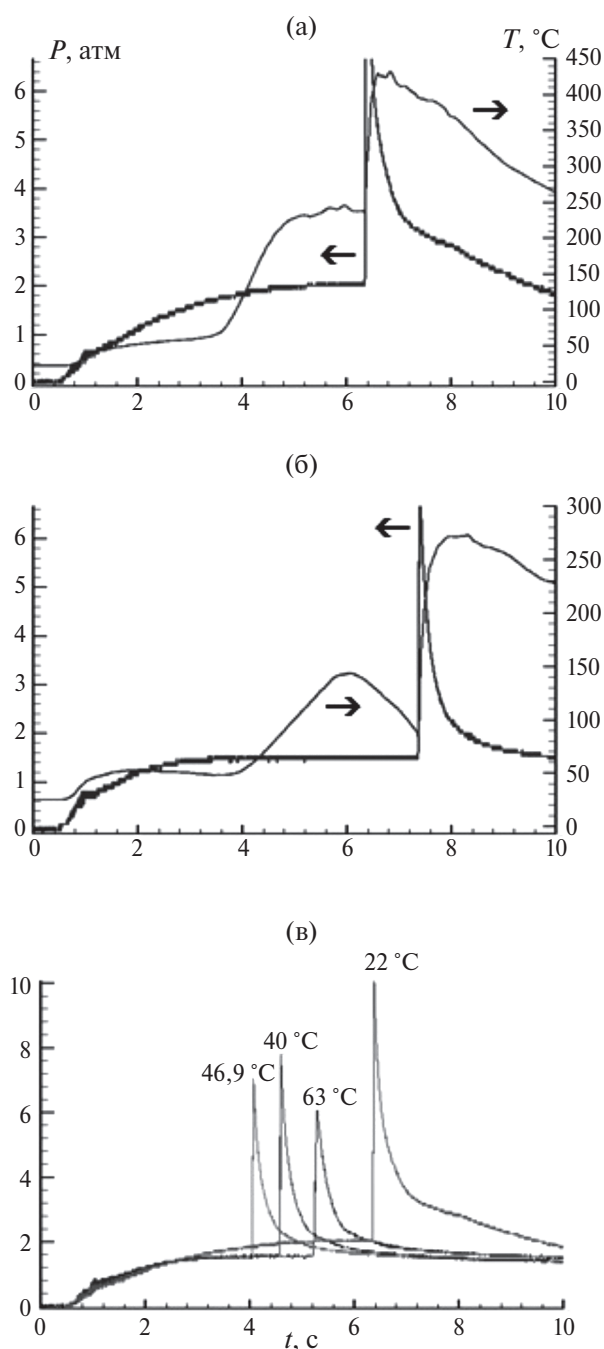


Рис. 3. Одновременная регистрация изменений давления и средней температуры Rh/Pd-проволоки во время воспламенения: *а* – смесь 20% D₂ + воздух ($T_0 = 63$ °C, $P_0 = 1.8$ атм); *б* – смесь 17% D₂ + воздух ($T_0 = 24$ °C, $P_0 = 1.5$ атм). *в* – Изменение давления во время воспламенения смеси 20% D₂ + воздух при разных температурах, $P = 1.8$ атм.

Зависимости сопротивления Rh/Pd-проволоки от времени при воспламенении смесей 20% D₂ + воздух показаны на рис. 3а. Эти зависимости соответствуют последовательным значениям температуры ниже ВПКВ. Как видно из рис. 3в, периоды задержки воспламенения сначала уменьша-

ются с понижением температуры, но затем их значения увеличиваются до тех пор, пока не достигается НПКВ. Таким образом, мы наблюдаем явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК), сходное с эффектом, известным из литературы [14]. В нашем случае обнаруженное нами явление ОТК имеет очевидное объяснение. Оно вызвано изменениями в состоянии поверхности Rh.

Оценим разогрев при каталитическом воспламенении смеси 17% D₂ + воздух. В этом случае использование значений температуры, полученных из измерения сопротивления нагретой проволоки, не подходит, так как эти измерения соответствуют средней температуре проволоки, но не газа. Поэтому используем осциллограмму давления, представленную на рис. 3б. Горение происходит в замкнутом объеме. Давление, возникшее при воспламенении, оценивается по формуле $P_{ign}/P_0 = T_{ign} n_{in}/T_0 n_{prod}$, или $6.6/1.5 = T_{ign} \cdot 2.88/3.2 \cdot 2 \cdot 3.38$, где P_0 – начальное давление горючей смеси, атм; T_0 – начальная температура горючей смеси, К; P_{ign} – давление воспламенения, атм; T_{ign} – температура воспламенения, К; n_{in} – количество молей смеси перед воспламенением; n_{prod} – количество молей сгорания продуктов после воспламенения. Из этой формулы находим, что температура T_{ign} составляет 1660 К. Это верхний предел оценки, поскольку фактическое воспламенение не происходит одновременно по всему объему, и потери при распространении пламени не учитываются.

Эта оценка может быть уточнена с использованием данных, полученных в результате спектроскопических измерений. На рис. 4а, б представлено сравнение спектров излучения воспламенения водорода [16, 17] и дейтерия, зарегистрированных в одном и том же реакторе гиперспектрометрическим методом в диапазонах длин волн 400–1000 нм (рис. 4а) и 900–1700 нм (рис. 4б) вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна реактора. Выше мы указали, что излучение атомов Na вызвано их тепловым возбуждением [18], которое происходит при температуре пламени не ниже 1200 °C [19]. Эти спектры содержат линии атомов щелочных металлов – натрия (581 нм) и калия (755 нм), характерные для всех горячих пламени [15]. Как видно из рис. 4а, интенсивность излучения Na в пламени, содержащем смесь 17% D₂ + воздух, очень низкая. Это означает, что температура пламени в этой

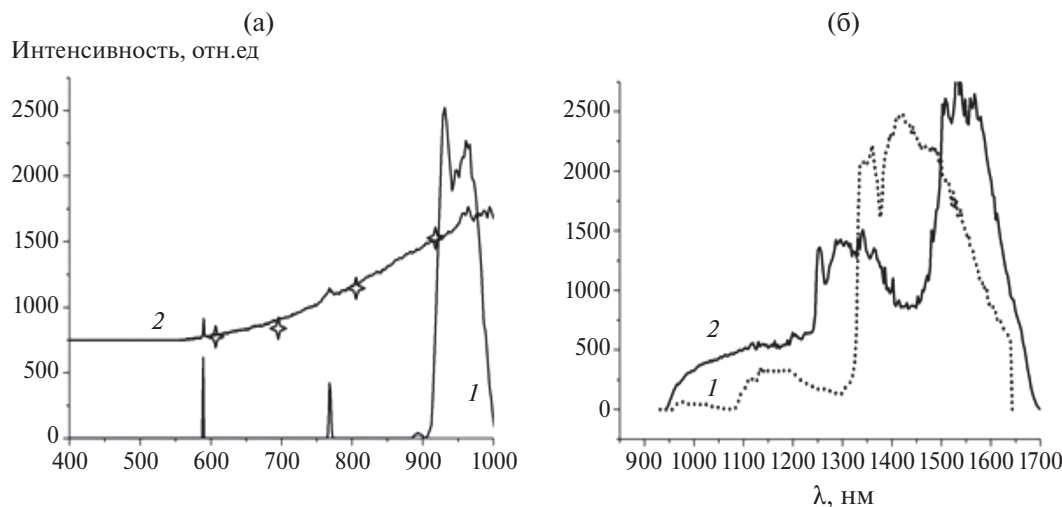


Рис. 4. Спектры излучения пламени смеси H₂/D₂–воздух: а – на длине волны 400–1000 нм; 1 – 40% H₂ + воздух, 2 – 17% D₂ + воздух, звездочки – расчеты по формуле Планка [20]; б – 900–1650 нм; 1 – 20% H₂ + воздух, 2 – 17% D₂ + воздух.

смеси ниже, чем в водородном пламени, но не намного выше 1200 К. На рис. 4а показаны спектральная кривая 2 и расчет по формуле Планка [20], представленный звездочками, для 1600 К. Таким образом, значение температуры пламени, равное 1600 К, является удовлетворительной оценкой.

Из рис. 4б следует, что спектры NIR, измеренные гиперспектрометром БИК в диапазоне $\lambda = 900\text{--}1700$ нм, содержат полосы воды (для горения водорода) и тяжелой воды (для горения дейтерия) в диапазоне $\lambda = 1300\text{--}1650$ нм. Например, длины волн полос, принадлежащих колебаниям $av_1 + bv_3 + b = 2$ (v_1 – симметричное растяжение, v_3 – асимметричное растяжение), удовлетворительно согласуются с их литературными значениями [21]: (D₂O – 6390 см^{–1} или 1.565 мкм; H₂O – 6900 см^{–1} или 1.45 мкм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием гиперспектрометрии в интервале $\lambda = 400\text{--}1700$ нм и высокоскоростной цветной киносъемки выявлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий–воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С. Установлено, что при содержании дейтерия более 12% имеет место каталитическое воспламенение смесей дейтерий–воздух; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только разогрев каталитической проволоки.

Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения смеси D₂–воздух над родием заметно ниже, чем нижний предел смеси H₂–воздух над поверхностью родия; пределы каталитического воспламенения даже ниже 20 °С. Высокая активность катализатора дейтерида родия, образующегося при растворении дейтерия в родии, является причиной обнаруженного кинетического “обратного изотопного эффекта”.

В части изучения горения над поверхностью металлического родия при использовании скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках госзадания (тема АААА-А17-117011910011-09) и в рамках госзадания Института структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук. В части изучения горения смесей дейтерий–воздух – в рамках госзадания Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (тема 1.4.1.5) и Института структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (тема № АААА-А19-119010990034-5). В части изучения горения методом 4D-спектроскопии работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы № 122040500060-4 и № 123021700057-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jewell L., Davis B. // Appl. Catal., A. 2006. V. 310. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.012>

2. *Worsham J.E., Wilkinson M.K., Shull C.G.* // *Chem. Solids*. 1957. V. 3. P. 303.
3. *Chen H., Liu F.-S.* // *Phys. Lett. A*. 1989. V. 137. P. 485.
4. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya.* // *Combust. and Flame*. 2020. V. 218. P. 179.
5. *Wesley F.* Table of recommended rate constants occurring in combustion. Washington, D.C.: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1980.
6. *Fleischmann M., Pons S.* // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989. V. 261. P. 301.
7. *Berlinguette C.P., Chiang Y.M., Munday J.N. et al.* // *Nature*. 2019. V. 570. P. 45.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1256-6>
8. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.* Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Dordrecht: Springer, 2001.
9. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. С. 74.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22080131>
10. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 3. С. 79.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030184>
11. *Родионов И.Д., Родионов А.И., Ведешин Л.А. и др.* // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2014. Т. 50. № 6. С. 989.
<https://doi.org/10.1134/S0001433814090175>
12. *Калинин А.П., Орлов А.Г., Родионов А.И., Трошин К.Я.* // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2009. Т. 8.
<http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/202/>
13. *Калинин А.П., Трошин К.Я., Орлов А.Г., Родионов А.И.* // *Датчики и системы*. 2008. № 12. С. 19.
14. *Rubtsov N.M., Troshin K.Ya., Alymov M.I.* // *Catalytic Ignition of Hydrogen and Hydrogen–Hydrocarbon Blends Over Noble Metals*. Cham: Springer, 2023. P. 153.
15. *Chalet D., Mahe A., Migaud J., Hetet J.-F.* // *Appl. Energy*. 2011. V. 88. P. 2988.
16. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 1. С. 25.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X220101629>
17. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 8. С. 74.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23080125>
18. *Lewis B., von Elbe G.* Combustion, Explosions and Flame in Gases. New York, London: Academic Press, 1987.
19. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Т. 1. Качественный анализ. М.: Химия, 1970.
https://www.spectralcalc.com/blackbody_calculator/blackbody.php
20. *Wang M., An H., Cai W., Shao X.* // *Chemosensors*. 2023. V. 11. P. 37.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010037>

CATALYTIC IGNITION OF DEUTERIUM–AIR MIXTURES OVER A METALLIC RHODIUM SURFACE AT PRESSURES OF 1–2 ATM

K. Ya. Troshin^{1*}, N. M. Rubtsov², V. I. Chernysh², G. I. Tsvetkov², I. O. Shamshin¹,
Yu. A. Izmaylova³, A. P. Kalinin⁴, A. A. Leont'ev³, A. I. Rodionov^{1,3}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

³*Scientific and Technical Center "Reagent", Moscow, Russia*

⁴*Ishlinsky Institute for Problems of Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: troshin@center.chph.ras.ru

The regularities of catalytic ignition of deuterium–air mixtures above the surface of metallic rhodium at pressures of 1–2 atm and temperatures of 20–250 °C using hyperspectrometers in the range of 400–1650 nm and high-speed filming have been established. It is established that the catalytic ignition of deuterium–air mixtures in the studied temperature range is observed at a deuterium content of more than 12%; and at a deuterium content of less than 12%, only intense heating of the catalytic wire is observed. It is shown that the initial ignition source occurs on the surface of the reactor. In subsequent experiments, under the same conditions, the location of the original center changes. It has been found that the upper limit of the catalytic ignition above the D₂–air mixture is noticeably lower than the lower ignition limit of the H₂–air mixture. Thus, D₂ is more combustible than H₂ over the surface of Rh at a pressure above 1 atm. The limits of catalytic ignition are even lower than 20 °C, although the flame velocity in hydrogen–air mixtures and the flame temperature in these mixtures of the same composition are much higher than those of deuterium–air mixtures. The nature of the detected kinetic inverse isotope effect is probably determined by the high level of activity of rhodium deuteride in relation to the deuterium oxidation reaction.

Keywords: catalytic ignition limit, deuterium, air, kinetic reverse isotope effect, hyperspectrometer, high-speed shooting.

REFERENCES

1. L. Jewell, B. Davis, *Applied Catalysis A: General* **310**, 1 (2006).
2. J. E. Worsham, M. K. Wilkinson, C. G. Shull, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **3**, 303 (1957).
3. H. Chen, F.-S. Liu, *Physics Letters A*, **137**, 485 (1989).
4. N. M. Rubtsov, V. I. Chernysh, G. I. Tsvetkov, K. Ya. Troshin, *Combust. Flame*, **218**, 179 (2020).
5. F. Wesley, *Table of recommended rate constants occurring in combustion*. National bureau of standards, Washington DC, 1980.
6. M. Fleischmann, and S. Pons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **261**, 301 (1989).
7. C.P. Berlinguette, Y.M. Chiang, J.N. Munday et al., *Nature* **570**, 45 (2019).
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1256-6>
8. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*, Springer Science & Business Media, 2001.
9. K. Ya. Troshin, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov et al., *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16**, 693. (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040303>
10. K. Ya. Troshin, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov, V. I. et al., *Russian Journal of Physical Chemistry B* **17**, 979. (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040310>
11. I. D. Rodionov, A. I. Rodionov, L. A. Vedeshin et al., *Izvestiya Atmospheric and Oceanic Physics*, **50**, 989 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S0001433814090175>
12. A.P. Kalinin, A.G. Orlov, A.I. Rodionov, K.Ya Troshin // *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*. 2009. V. 8.
<http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/202/>
13. A.P. Kalinin, K.Ya. Troshin, A.G. Orlov, A.I. Rodionov // *Sensors and systems*, **12**, 19 (2008).
14. N.M. Rubtsov, K.Ya. Troshin, M.I. Alymov, *Catalytic ignition of hydrogen and hydrogen-hydrocarbon blends over noble metals*, Springer International Publishing, 2023.
15. D. Chalet, A. Mahe, J. Migaud and J.-F. Hetet, *Applied Energy* **88**, 2988 (2011).
16. K. Ya. Troshin, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov et al., *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16**, 39, (2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312201016X>
17. K. Ya. Troshin, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov et al., *Russian Journal of Physical Chemistry. B* **17**, 979, (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040310>
18. B. Lewis, and G. von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, Academic, New York, London, 1987.
19. A.P. Kreshkov, *The grounds of analytical chemistry. V. 1. Theoretical grounds. Qualitative analysis*, Moscow, Chemistry, 1970 (in Russian). High-resolution spectral modeling.
https://www.spectralcalc.com/blackbody_calculator/blackbody.php
20. M. Wang, H. An, W. Cai, X. Shao, *Chemosensors*, **11**, 37 (2023).
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010037>