

УДК 541.183+541.66

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. В. БАТЫЧКО, М. Т. РУСОВ, Л. М. РОЕВ

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ОКИСИ АЗОТА НА НИКЕЛЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 5 VIII 1969)

В работах (1, 2) по изучению адсорбции окиси азота на никеле методом и.-к. спектроскопии основное внимание было уделено выяснению природы связи между молекулой и металлом. Представляет интерес изучить адсорбцию окиси азота на никеле при различных температурах и различной обработке поверхности металла, поскольку при этом можно ожидать несколько разных форм адсорбции. В настоящей работе изучена адсорбция окиси азота на никеле в температурном интервале от 20 до 150° С на неспеченных и спеченных образцах никеля.

Приготовление образцов металлического никеля, нанесенного на аэросил, производилось по методике, опубликованной в (3). Толщина образцов составляла 10—20 мг/см². Время адсорбции для всех приведенных спектров составляло 2 часа, за исключением специально оговоренных в тексте. Спектры снимались на приборе UR-20 в области 1400—4000 см⁻¹.

На рис. 1 приведены спектры окиси азота, адсорбированной на никеле при разных температурах и давлении газа 30 мм рт. ст. Спектр, полученный при адсорбции при 50°, не приведен, так как он практически не отличается от спектров, полученных при 20 и 100°. В спектрах *a* и *б* наблюдается интенсивная полоса поглощения 1860 см⁻¹ и слабая 1820 см⁻¹. Нагрев образца до 150° в атмосфере окиси азота в течение 2 час. приводит к появлению полосы поглощения 2190 см⁻¹, практически не изменяя полосы 1860 и 1820 см⁻¹. Откачка при 20° и давлении 10⁻⁵—10⁻⁶ мм рт. ст. не изменяет ни положения, ни интенсивности всех полос. Полосы поглощения 1860 и 1820 см⁻¹ исчезают при откачке при температурах 200—250°, а уменьшение интенсивности и полное исчезновение полосы 2190 см⁻¹ происходит во время откачки при температурах 350—400°.

На рис. 2 приведены спектры окиси азота, адсорбированной на никеле при 20 и 150°, предварительно нагретом в вакууме при 450—480° в течение 17 час. Как видно из спектров, спекание образцов никеля приводит к уменьшению интенсивности полосы 1860 см⁻¹ и практически к полному исчезновению полосы 2190 см⁻¹. Впуск 200 мм рт. ст. кислорода в кювету с адсорбированной при 20° окисью азота на никеле приводит к смещению полосы 1860 см⁻¹ к 1820 см⁻¹, уменьшая ее интенсивность. Действие кислорода на полосу поглощения 2190, которая возникает при адсорбции окиси азота на никеле лишь при 150°, сводится к сильному уменьшению ее интенсивности.

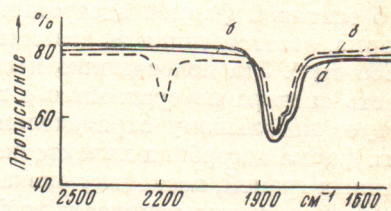


Рис. 1. Хемосорбция окиси азота на никеле при разных температурах: *a* — 20°, *б* — 100°, *в* — 150°

Влияние водорода на спектры окиси азота, адсорбированной на никеле при 20 и 150°, весьма незначительно: полоса 1860 см⁻¹ смещается к 1870 см⁻¹, а полоса 2190 см⁻¹ — к 2180 см⁻¹.

Значительно большее изменение в спектре окиси азота, адсорбированной на никеле, происходит при последующей адсорбции окиси углерода (рис. 3). В спектре окиси азота на никеле, когда адсорбция проводилась при 20°, после выдержки в атмосфере СО появляются дополнительные полосы 2190 и 2050 см⁻¹. Полоса 2050 см⁻¹ исчезает при вакуумировании уже при 50°, а поведение полос 2190, 1860 и 1820 см⁻¹ аналогично указанному при описании рис. 1. Выдержка образца никеля с окисью азота, адсорби-

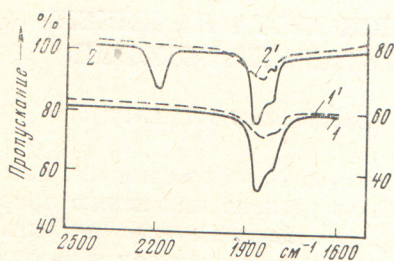


Рис. 2. Влияние спекания поверхност никеля на хемосорбцию окиси азота: хемосорбция при 20° (1) и 150° (2) до спекания и соответственно после спекания (1', 2')

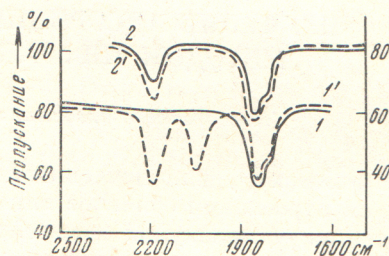


Рис. 3. Влияние СО на хемосорбцию NO на Ni: адсорбция NO при 20° (1) и 150° (2); после выдержки 22 час. в атмосфере СО при давлении 20 мм соответственно 1', 2'

рованной при 150°, в атмосфере окиси углерода не приводит к существенным изменениям в спектре (рис. 2 и 3).

Обсуждение результатов. Из приведенных спектров видно, что основной формой адсорбции окиси азота на никеле при 20° является форма, ответственная за возникновение в и.-к. спектре полосы поглощения 1860 см⁻¹. Эта полоса лишь незначительно смещена в низкочастотную область спектра по сравнению с газообразной NO (1876 см⁻¹), что соответствует небольшому отрицательному заряду на молекуле окиси азота (1). Эта форма адсорбции характерна, по-видимому, для наиболее плотноупакованных граней, поскольку спекание образцов приводит лишь к некоторому уменьшению интенсивности этой полосы из-за общего уменьшения поверхности металла. При впуске кислорода эта полосы смещается к 1820 см⁻¹, что связано с образованием поверхностного окисла. Основанием для такой интерпретации является полоса поглощения 1805 см⁻¹, наблюдаемая при адсорбции окиси азота на NiO (4). Наличие слабой полосы во всех спектрах у 1820 см⁻¹ при адсорбции окиси азота на никеле в отсутствие кислорода, по-видимому, позволяет утверждать что адсорбция NO на никеле частично сопровождается диссоциацией окиси азота и последующая адсорбция NO может происходить на образовавшемся поверхностном окисле.

Полоса поглощения 2190 см⁻¹ принадлежит активированной форме адсорбции окиси азота, которая образуется лишь при 150° и выше. Поведение этой полосы при спекании образцов позволяет утверждать, что она принадлежит молекулам окиси азота, адсорбированным на углах, ребрах или на дефектных (неплотноупакованных) гранях кристаллической решетки металла. Эта полоса не может принадлежать хемосорбированным на никеле молекулам азота, которые могли образоваться при диссоциации NO на никеле, поскольку: 1) полоса поглощения адсорбированного азота на никеле, как это показано нами в дополнительных опытах, лежит у 2220 см⁻¹ и исчезает в процессе откачки при 50°; 2) последующая адсорбция окиси углерода вытесняет адсорбированный азот с поверхности никеля. Оба эти факта не согласуются с поведением полосы 2190 см⁻¹.

Весьма интересно, что полоса поглощения 2190 см^{-1} возникает при 20° , когда в кювету с адсорбированной NO впускается CO . Эту полосу нельзя приписать молекулам окиси азота, присоединившимся к тому же атому металла, что и молекула CO , поскольку при удалении окиси углерода полоса 2190 см^{-1} остается в спектре. По-видимому, наличие в кювете окиси углерода стимулирует адсорбцию окиси азота в этой форме, которая в отсутствие CO является активированной.

Таким образом, наблюдаются два типа адсорбции окиси азота на никеле. Первый из них реализуется при 20° и сопровождается небольшим смещением электронов от металла к молекуле окиси азота, второй имеет место при температурах выше 150° и сопровождается оттягиванием электронов от молекулы NO к металлу (1). Кроме того, при адсорбции окиси азота на никеле может происходить диссоциация молекулы NO . Последнее было ранее отмечено в работе Блайхольдера (2).

Институт физической химии
им. Л. В. Писсаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
28 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Terenin, L. Roev, *Spectrochim. acta*, 3—4, 274 (1959). ² G. Blyholder, M. Allen, *J. Phys. Chem.*, 69, 3998 (1965). ³ R. Eichens, W. Pliskin, *Advances in Catalysis*, 9, 662 (1957). ⁴ Л. М. Роев, А. В. Алексеев, *Сборн. Элементарные фотопроцессы в молекулах*, «Наука», 1966, стр. 346.