

В. А. СЕЛЕЗНЕВ, А. А. КАДУШИН,
член-корреспондент АН СССР [С. З. РОГИНСКИЙ]

О «МОСТИКОВОЙ» И «ЛИНЕЙНОЙ» СТРУКТУРАХ ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ОКСИИ УГЛЕРОДА

В работе, посвященной изучению хемосорбции смесей CO с O₂ на твердых растворах NiO — MgO методом и.-к. спектроскопии (¹), было указано на необходимость дальнейшего экспериментального исследования структуры окиси углерода, хемосорбированной на этих же твердых растворах, но в интервале концентраций NiO от 8,0 до 1,0 мол.%. В настоящей работе приводятся результаты такого исследования.

Исходным материалом для получения твердых растворов служили смешанные гидроксиды Ni(OH)₂ — Mg(OH)₂, которые получали при совместном осаждении аммиаком из растворов азотнокислых солей обоих металлов (²). Таким способом были получены образцы с содержанием 1,0; 2,0;

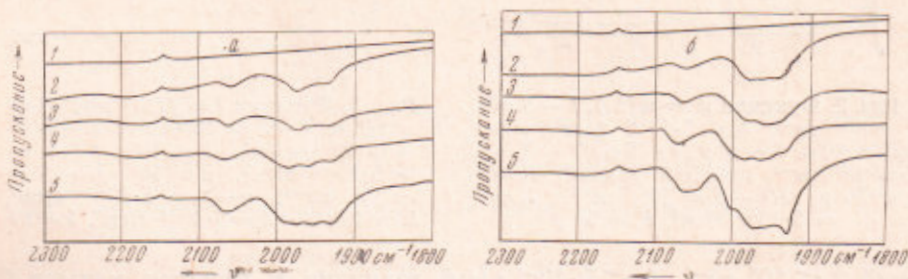


Рис. 1. И.-к. спектры адсорбированной СО, снятые через 15 мин. (а) и через 18 час. (б) после адсорбции. 1 — MgO; 2 — 1,0% NiO в MgO; 3 — 2,0% NiO в MgO; 4 — 4,75% NiO в MgO; 5 — 8,3% NiO в MgO

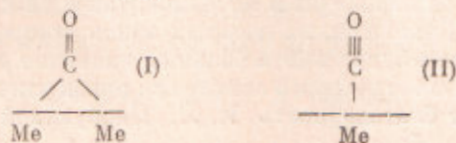
4,75 и 8,3 мол. % Ni(OH)₂ в Mg(OH)₂. При термическом разложении смешанные гидроксиды никеля и магния дают твердые растворы NiO — MgO (²). Исходные гидроксиды таблетировались при давлении 5000 кг/см²; количество вещества в таблетках составляло 20—25 мг/см². Изучение адсорбции СО проводилось на образцах NiO — MgO, полученных разложением таблетированных гидроксидов непосредственно в вакуумной кювете при 420° С и вакууме 10⁻⁵ тор в течение 10 час. В конце разложения вакуум составлял 10⁻⁶ тор. Удельная поверхность полученных таким образом образцов составляет ~200 м²/г, а пропускание в диапазоне 1800—2300 см⁻¹ изменяется в пределах от 60 до 80%.

Адсорбция СО проводилась при давлении 30 тор. Все спектры снимались на двухлучевом спектрофотометре UR-10W. Спектральная ширина щели в диапазоне 1800—2200 см⁻¹ составляла 4 см⁻¹ (призма LiF).

На рис. 1 а, кривые 2, 3, 4 и 5, приведены спектры СО, снятые через 15 мин. после впуска СО. Как видно из рисунка, положение полос поглощения адсорбированной СО для всех твердых растворов почти одинаково. После выдерживания образцов в атмосфере СО в течение 18 час. происходит лишь общее увеличение интенсивности полос поглощения (рис. 1 б). Для чистой MgO в диапазоне 1800—2100 см⁻¹ полос поглощения хемосорбированной СО не наблюдается (кривые 1 на рис. 1 а и б), т. е. СО не адсорбируется на ионах магния.

Из полученных и.к. спектров следует, что образование хемосорбированных форм CO не зависит от наличия непрерывной решетки NiO и что по мере разбавления NiO в MgO происходит лишь уменьшение интегральной интенсивности всех полос поглощения.

В литературе (3, 4) имеются указания на существование двух возможных структур поверхностных соединений, образующихся при адсорбции CO на некоторых металлах и их оксидах. Это «мостиковая» структура — полосы поглощения ниже 2000 см^{-1} (I) и «линейная» структура — полосы поглощения выше 2000 см^{-1} (II)



Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи углерод — кислород, отнесены к указанным структурам по аналогии с и.к. спектрами карбониллов металлов, имеющих линейные и мостиковые группы CO (2).

В работе (5) был сделан теоретический расчет адсорбированных форм CO по методу Хюккеля и было высказано предположение, что все полосы поглощения в области $1800\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ обусловлены только линейной формой адсорбции CO. Наличие нескольких полос поглощения в этой области объясняется особенностями валентной связи между CO и поверхностными атомами металла. Автор работы (5) считает, что поверхностный атом металла, на котором происходит адсорбция CO, может образовывать π -связь с соседними атомами за счет незамещенных d -орбиталей металла, а окись углерода как лиганд будет конкурировать за d -электроны центрального атома металла.

Если допустить существование мостиковых и линейных структур адсорбированной CO, то по мере разбавления NiO, т. е. при удалении ионов Ni^{2+} друг от друга, относительная интенсивность полос поглощения линейной структуры должна резко возрастать, в то время как мостиковой — резко падать.

Соотношение средних интегральных интенсивностей полос поглощения, относимых к мостиковой и линейной структурам, показывает, что доля мостиковой структуры практически остается постоянной. Расчет средних интегральных интенсивностей производился по формуле Симпсона. Результаты расчета приведены в табл. 1.

На основании полученных результатов можно заключить, что наблюдаемые полосы поглощения в области $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ принадлежат одной линейной форме адсорбированной CO.

Следует отметить, что при совместном осаждении гидроокисей никеля и магния не исключается вероятность образования на поверхности твердых растворов участков с повышенной концентрацией ионов никеля (6). Это может приводить к тому, что полосы поглощения, приписываемые мостиковой структуре CO, могут наблюдаться в спектрах, снятых для твердых растворов с очень низкой концентрацией NiO. Не исключена возможность и того, что окись углерода может адсорбироваться в виде мостиковой структуры на ионе никеля и на ионе магния. Последний может приобретать такую способность в результате соседства с ионами никеля. Однако такое предположение мы считаем маловероятным.

Таблица 1

Твердые растворы NiO—MgO, мол. % NiO	Средняя интегральная интенсивность полос поглощения		E_m/E_l
	мостиковые структуры $E_m \cdot 10^3$	линейные структуры $E_l \cdot 10^3$	
8,3	12,0	4,7	2,5
4,75	3,3	1,5	2,2
2,0	2,7	0,9	3,0
1,0	2,5	0,7	3,6

Сделанный в работе вывод согласуется с предположением, высказанным в работе ⁽⁵⁾, о том, что все полосы поглощения CO, адсорбированной на атомах металлов, в области 1800—2100 см⁻¹ относятся только к линейной структуре. Однако в отличие от поверхностных атомов никеля, которые могут образовывать π -связь с соседними атомами металла за счет их незаполненных d -орбиталей поверхностные ионы никеля в твердых растворах NiO — MgO не могут образовывать такой связи, так как окружающие их кислород и магний не имеют d -электронов. Этот факт заслуживает дальнейшего экспериментального и теоретического изучения как на твердых растворах других окислов переходных металлов, так и на сплавах переходных металлов с такими металлами, на которых окись углерода не адсорбируется. Такое исследование будет иметь большое значение для понимания глубокого механизма каталитического окисления окиси углерода.

Авторы приносят благодарность И. Л. Парбузиной за оказанную помощь в проведенной работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, В. А. Селезнев, А. А. Кадушни, ЖФХ, 43, № 5, 1075 (1969). ² С. З. Рогинский, В. А. Селезнев, М. Я. Кушнеров, ДАН, 177, № 1, 152 (1967). ³ Р. Эйшенс, В. Плискин, Каталза, Тр. I Международн. конгресса, М., 1960, стр. 741. ⁴ M. Courtois, S. J. Teichner, J. Catalysis, 1, 121 (1962). ⁵ G. Blyholder, J. Phys. Chem., 68, 2772 (1964). ⁶ С. М. Ария, В. Витруфф, Н. Л. Лукных, Вест. Ленингр. унив., № 22, физ. хим., в. 4 (1969).