

А. А. СЛИНКИН, М. И. ЛОКТЕВ, А. М. РУБИНШТЕЙН

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НИКЕЛЯ НА МЕХАНИЗМ ХЕМОСОРБЦИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 5 IV 1972)

Изучению механизма хемосорбции H_2 различными физико-химическими методами посвящено большое количество работ (^{1, 2}). Как показывают данные исследований (³⁻⁶), проведенных в последние годы, формы хемосорбции H_2 разнообразны и зависят от температуры адсорбции, степени заполнения поверхности никеля водородом и характера адсорбента (пленка, порошок и т. п.). Магнитные методы являются одними из наиболее перспективных в изучении механизма хемосорбции H_2 на никеле (^{7, 8}), однако до сих пор они применялись к изучению отдельных или нескольких катализаторов (в основном $Ni - SiO_2$), что не позволяло подойти к выяснению вопроса о влиянии дисперсности Ni на механизм хемосорбции. Для решения поставленной задачи необходимо было изучить хемосорбцию на катализаторах, содержащих кристаллы Ni , сильно отличающиеся по дисперсности, с применением комплекса методов, позволяющих получить достаточно полную информацию о процессе хемосорбции.

С этой целью мы исследовали хемосорбцию H_2 и O_2 на серии $Ni - SiO_2$ -катализаторов различной концентрации и дисперсности Ni с применением адсорбционных методов, а также комплекса магнитных методов (статические магнитные, индукционный и метод ферромагнитного резонанса).

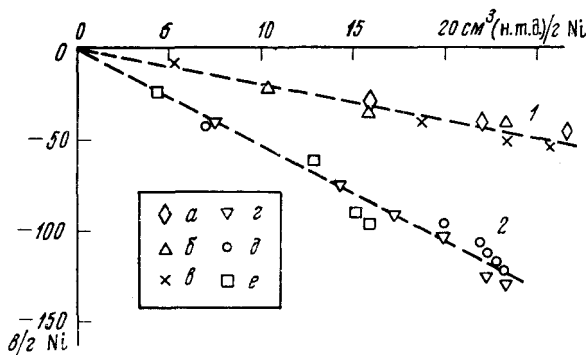


Рис. 1. Изменение намагниченности $Ni - SiO_2$ -катализаторов при адсорбции H_2 . а — 0,89, б — 2,35, в — 4,0, г — 8,6, д — 20,3, е — 39,1 вес.% Ni (с учетом степени восстановления)

В табл. 1 представлены некоторые структурные характеристики исследованных катализаторов, полученные разными методами. Приготовление катализаторов описано в (⁹). Следует отметить, что дисперсность Ni , определенная разными методами, примерно одинакова в катализаторах, восстановленных из гидроокисей, но занижена по хемосорбционным данным для катализаторов, восстановленных из прокаленных при 600° окислов. Это может быть обусловлено хорошо известным для подобных катализаторов эффектом экранировки части поверхности Ni оболочкой из SiO_2 (¹⁰).

На рис. 1 представлены данные по изменению намагниченности Ni в катализаторах, восстановленных из окислов, при адсорбции H₂, полученные на индукционной установке ⁽¹¹⁾, соединенной с объемной адсорбционной установкой. Можно видеть, что намагниченность линейно уменьшается при адсорбции H₂, причем уменьшение намагниченности для катализаторов с размерами кристаллов Ni до 25 Å меньше (прямая 1), чем для катализаторов с размерами кристаллов Ni выше 25 Å (прямая 2). Откачка H₂ в вакууме при 20°С не приводит к полной десорбции, причем более дисперсные кристаллы Ni удерживают больше водорода. Аналогичные результаты получены для катализаторов, восстановленных из гидроокисей.

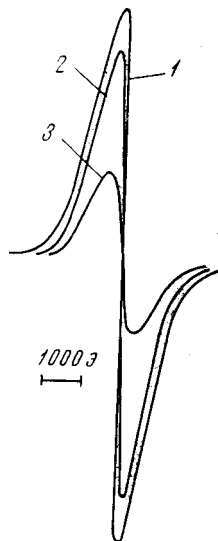


Рис. 2. Спектры ф.р. образца с 11,9 вес. % Ni, восстановленного из гидроокиси до адсорбции H₂ (1) и после адсорбции H₂ (2) и O₂ (3)

Полученные результаты можно объяснить, если принять, что в зависимости от дисперсности Ni существуют по крайней мере две формы хемосорбированного водорода. На кристаллах Ni размером до ~25 Å адсорбция H₂ более прочная и приводит к меньшему изменению намагниченности, чем адсорбция на кристаллах ~25–100 Å. Вероятно, на более высокодисперсном Ni диссоциативно адсорбированный водород находится частично в гидридной форме ⁽¹²⁾, что приводит к меньшему изменению намагниченности *, чем при образовании частично протонизированной формы на более крупных кристаллах Ni. Эта форма адсорбированного H₂ менее прочно связана с поверхностью Ni, удаляется откачкой при 20°С, и ее удобно исследовать методом ферромагнитного резонанса (ф.р.). На рис. 2 представлены спектры ф.р. катализатора № 4 ($g = 2,20$; $\Delta H = 380$ э) до и после адсорбции H₂ и O₂. Откачка H₂ при 20° приводит к исходной интенсивности сигнала ф.р., т. е. метод ф.р. фиксирует слабую, обратимую адсорбцию H₂ на более крупных кристаллах Ni. Это естественно, потому что в методе ф.р. мелкие кристаллы Ni (<15 Å) на носителе дают очень широкую линию ф.р. малой интенсивности, которая не вносит существенного вклада в наблюдаемый спектр.

Поскольку изменение интенсивности сигнала ф.р. (ΔJ) пропорционально изменению намагниченности насыщения, то по формуле ⁽⁷⁾

$$\Delta J = 2N_{\text{н}}\epsilon\beta / J_{\text{сп}}V,$$

где $N_{\text{н}}$ — число поверхностных атомов Ni, адсорбирующих H₂, β — магнетон Бора ($9,27 \cdot 10^{-21}$), $\epsilon = 0,72$ мВ, $J_{\text{сп}}$ — спонтанная намагниченность Ni при 20°С, равная 485 гс, V — объем кристалла Ni, можно рассчитать дисперсность Ni, участвующего в резонансном поглощении. Из полученных данных видно, что размеры кристаллов Ni, фиксируемые методом ф.р.,

Содержание Ni, вес. %	3,9	6,9	11,1	21,4**	2,35***
ΔJ	0,224	0,154	0,138	0,198	0,258
d , Å	95	138	154	107	82

больше среднего размера кристаллов, найденного другими методами (табл. 1).

Особый интерес представляет исследование механизма хемосорбции O₂ на Ni для выяснения влияния окисления и образования фазы NiO на на-

* Адсорбция H₂ в чисто гидридной форме (H⁻) должна приводить к увеличению намагниченности.

** Температура измерения и адсорбции H₂ 300°С.

*** Восстановлен из прокаленных окислов.

блюдаемые закономерности адсорбции. Применение индукционного метода показало, что при адсорбции O_2 намагниченность катализатора уменьшается значительно больше, чем при адсорбции H_2 . Откачка при $20^\circ C$ не приводит к удалению хемосорбированного кислорода, но часть его снимается действием H_2 при $20^\circ C$. Таким образом, можно говорить по крайней мере о двух формах хемосорбированного O_2 на исследованных $Ni-SiO_2$ -катализаторах. Часть хемосорбированного кислорода приводит к окислению кристаллов Ni с образованием нескольких слоев NiO , а часть кислорода хемосорбируется, возможно, в виде $O_2^{\delta-}$ и снимается при действии H_2 .

Таблица 1

Размеры кристаллов Ni в $Ni-SiO_2$ -катализаторах

№ п.п.	Содержание Ni, вес. %	Степень восста- новления, %	Размер частиц Ni, Å		
			по магнитным данным *	по хемосорб- ции, H ₂	по рентгеновским данным
Восстановлены из Ni(OH) ₂ —SiO ₂					
1	2,06	60,8	17	23	Рентгеноаморфный
2	4,14	94,5	18	46	То же
3	7,95	86,6	20	36	» »
4	11,9	94,0	29	37	» »
5	22,6	95,0	36	44	46
6	39,1	98,0	93	80	93
Восстановлены из NiO—SiO ₂					
7	2,06	43,5	24	44	Рентгеноаморфный
8	4,14	56,8	23	65	То же
9	7,95	50,4	26	53	» »
10	11,9	72,0	35	69	» »
11	22,6	90,0	38	69	40
12	39,1	100,0	43	101	56

* Низкополюсное приближение для температуры $88^\circ K$.

Таблица 2

Содержание Ni , вес. %	Размеры кристаллов Ni^* , Å	σ_s , ед. CGSM	$\sigma_s^{ож}$, ед. CGSM	$(\Delta\sigma_s/\sigma_s)_{ож}$	$\Delta\sigma/\sigma$, по данным ф.р.
3,9	18	2,24	1,83	0,18	0,67
6,9	20	3,96	3,05	0,23	0,78
11,1	29	6,42	4,93	0,23	0,73
21,4	36	12,3	9,95	0,19	0,45
38,3	93	22,0	19,7	0,10	0,13

* По магнитным данным.

Воздействие O_2 приводит к значительно большему и необратимому изменению интенсивности сигнала ф.р. (рис. 2) по сравнению с хемосорбцией H_2 . Такое изменение, конечно, обусловлено частичным образованием фазы NiO . Зная количество поверхностных атомов Ni из адсорбционных данных, мы провели расчет изменения экспериментальной намагниченности насыщения (σ_s) при условии образования мономолекулярного слоя NiO на поверхности кристаллов Ni , получили величины ожидаемой σ_s в результате образования такого слоя NiO ($\sigma_s^{ож}$) и сравнили эти данные с расчетом изменения намагниченности по спектрам ф.р. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Легко видеть, что экспериментальные изменения намагниченности малых кристаллов Ni существенно больше, чем рассчитанные в предположении об образовании мономолекулярного слоя NiO , т. е. окисление Ni идет

на большую глубину. Этот процесс необходимо учитывать при определении поверхности Ni по хемосорбции O₂, особенно если катализатор содержит небольшие кристаллы Ni.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Калвер, Ф. Томпкинс, В сборн. Катализ, ИЛ, 1963, стр. 126. ² Р. Зурман, В сборн. Катализ, ИЛ, 1958, стр. 334. ³ В. Понсц, В сборн. Проблемы кинетики и катализа, 14, «Наука», 1970, стр. 10. ⁴ В. И. Савченко, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 9, 142 (1968). ⁵ Ю. А. Баловнев, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1964. ⁶ Г. Д. Любарский, В. Ф. Хорьков, В сборн. Проблемы кинетики и катализа, 14, «Наука», 1970, стр. 129. ⁷ P. W. Selwood, Adsorption and Collective Paramagnetism, N. Y.—London, 1962; Я. Бродер, Л. Ван Райен и др., Хим. и хим. технол., № 8, 174 (1957); G. A. Martin, J. Chim. phys. et phys. chim. Biol., 66, 140 (1969). ⁸ A. A. Andreev, P. W. Selwood, J. Catalysis, 8, 375 (1967); 11, 261 (1968). ⁹ А. А. Слинкин, М. И. Локтев, А. М. Рубинштейн, ДАН, 191, 625 (1970). ¹⁰ Г. Скейт, Л. Ван Райен, В сборн. Исследование поверхности катализаторов, ИЛ, 1960, стр. 153. ¹¹ И. А. Лавров, А. А. Слинкин и др., Кинетика и катализ, 12, 1583 (1971). ¹² A. Hahn, Ann. Phys., 7, 11, 278 (1963).