

Н. П. СОКОЛОВА

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОКИСИ УГЛЕРОДА,
ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ НА АДсорбЕНТАХ ИРИДИЙ — РОДИЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 VI 1971)

Исследование спектров адсорбированных молекул дает в ряде случаев детальную информацию о геометрии поверхностных соединений, о природе взаимодействия с адсорбентами и о силе адсорбционных связей. Изучение колебательных спектров газов, адсорбированных на металлах и сплавах, интересно не только с точки зрения получения фактического материала по колебаниям молекул, но и с точки зрения выявления влияния поверхности адсорбента на хемосорбированную молекулу. Наиболее полно исследованы и.-к. спектры окиси углерода, адсорбированной на металлах (¹⁻⁴). Значительно меньше сведений, относящихся к исследованию поверхностных соединений СО на сплавах. Более ранние исследования в этом направлении не носили систематического характера (⁵). Тем не менее, изучение поверхностных соединений СО на сплавах может дать ценные сведения не только о строении хемосорбированной окиси углерода, но и о структуре самих сплавов.

Целью настоящей работы было исследование и.-к. спектров СО, адсорбированной на сплавах Ir — Rh различного состава и в широком интервале температур. Данные адсорбенты были выбраны по следующим соображениям. Иридий и родий имеют одинаковое кристаллографическое строение, близкие атомные радиусы, но разные потенциалы ионизации, теплоты сублимации и другие свойства. Кроме того, эти металлы отличаются по адсорбционным свойствам в отношении окиси углерода. Так, например, для СО, хемосорбированной на иридии, в спектре наблюдается интенсивная полоса при 2070 см^{-1} , в спектрах родия две полосы различной интенсивности 2050 и 1860 см^{-1} (²). Кроме того, адсорбционные комплексы СО на этих металлах отличаются по термической устойчивости и реакционной способности в отношении других газов (⁶). Представляло интерес исследовать спектры и термическую устойчивость СО, хемосорбированной на иридии с добавлением родия, на сплаве 50% Ir и 50% Rh, а также на родии с добавлением иридия.

Образцы, пригодные для исследования и.-к. спектров, готовились следующим образом: окись алюминия высокой степени чистоты пропитывалась рассчитанными количествами придохлористоводородной кислоты и хлористого родия. После высушивания и прессования образцы помещались в специальную кварцевую кювету, где подвергались восстановлению в водороде и термической обработке в вакууме. И.-к. спектры регистрировались на спектрометре ИКС-21 в области $1700\text{—}2200\text{ см}^{-1}$. Результаты исследования представлены на рис. 1, 2.

На рис. 1 представлены спектры СО, адсорбированной на иридии, родии и их сплавах различного состава при комнатной температуре. Как видно из рис. 1, в случае 90% содержания иридия и родия спектры похожи на спектры СО, адсорбированной на чистых металлах. Однако имеются и различия: наблюдается сдвиг полос в низкочастотную область, изменяется симметрия высокочастотной полосы: полоса 2070 см^{-1} в случае чистого иридия при добавлении различных количеств родия сдвигается к 2020 см^{-1} и становится более узкой. Изменения в спектрах СО, хемосорбированной на

сплавах, по сравнению с чистым металлом наблюдаются при десорбции СО с повышением температуры от 100 до 400°. На рис. 2А (кривые 1—5) приведены спектры СО, адсорбированной на сплаве 90% Ir и 10% Rh при различных температурах. При комнатной температуре в спектре (кривая 1) наблюдаются интенсивная полоса 2020 см⁻¹ и слабые полосы в области 1790—1850 см⁻¹. Нагрев образца приводит к ослаблению интенсивности по-

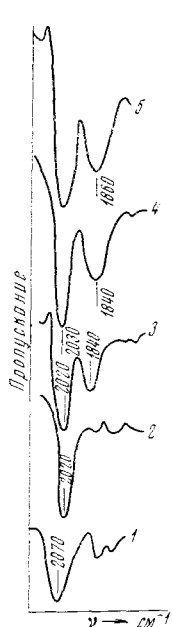


Рис. 1

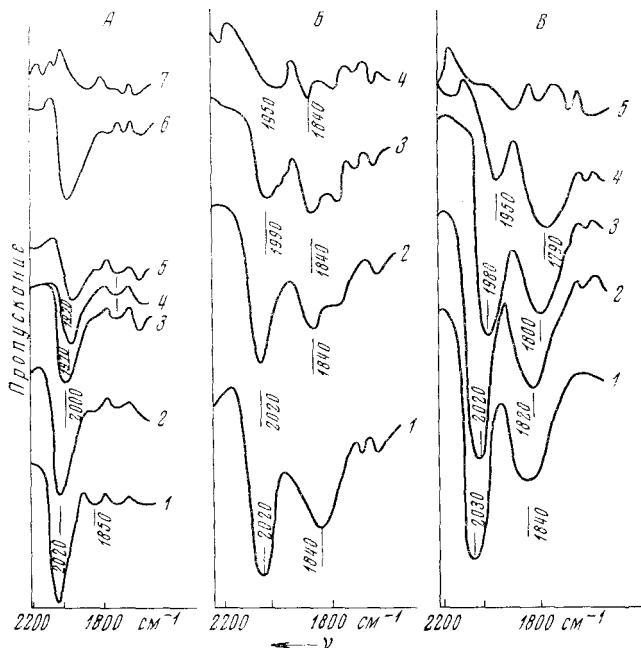


Рис. 2

Рис. 1. И.-к. спектры СО, хемосорбированной на сплавах Ir—Rh различного состава при комнатной температуре: 1 — спектр СО, хемосорбированной на чистом иридии, 2 — на сплаве 90% Ir и 10% Rh, 3 — на 50% Ir и 50% Rh, 4 — на 10% Ir и 90% Rh, 5 — на чистом родии

Рис. 2. И.-к. спектры СО, хемосорбированной на сплавах 90% Ir и 10% Rh (А), 50% Ir и 50% Rh (В) и 10% Ir и 90% Rh (В) при различных температурах и после взаимодействия с Н₂: 1 и 6 — спектр СО, хемосорбированной при комнатной температуре, 2 — после десорбции при 100°, 3 — после десорбции при 200°, 4 — после десорбции при 300°, 5 — после десорбции при 400°, 7 — после взаимодействия с Н₂ при 300°

лос 2020 см⁻¹ и сдвигу ее в низкочастотную область. Полоса при нагревании становится несимметричной, наблюдается ее уширение с низкочастотной стороны. Начиная с 300°, асимметрия полосы увеличивается. Однако даже при 400° эта полоса остается еще заметной в спектре. На рис. 2Б изображены спектры адсорбционных комплексов СО на сплаве состава 50% Ir и 50% Rh при различных температурах. При комнатной температуре спектр напоминает спектр СО, хемосорбированной на родии. При повышении температуры спектры уже отличаются от спектров СО на чистом металле. Наблюдается уменьшение интенсивности высокочастотной полосы, а начиная с 200° отмечается ее сдвиг в низкочастотную область. При 300° все полосы становятся слабыми. В спектрах СО, адсорбированной на сплавах 90% Rh и 10% Ir, сдвиг в низкочастотную область наблюдается уже при 100°.

Известно, что максимум поглощения адсорбированной СО чувствителен к действию других газов. С этой целью было исследовано влияние водорода на спектры СО, адсорбированной на сплавах Ir—Rh различного состава. Введение Н₂ в кювету с СО, хемосорбированной на сплаве 90% Ir и 10% Rh,

при 30 и 100° не изменяет спектра. Сдвиг полосы в область низких частот и уменьшение интенсивности наблюдается только начиная с 200—300°. Действие H_2 на СО, хемосорбированную на 50% Ir и 50% Rh, при 100 и 200° сводится к уменьшению интенсивности высокочастотной полосы и сдвигу ее к 1980 cm^{-1} . В случае 10% Ir и 90% Rh (рис. 2B) взаимодействие с H_2 начинается уже при 100°: полоса 2020 cm^{-1} смещается к 1980 cm^{-1} , при 200° в спектре имеется полоса 1950 cm^{-1} , низкочастотная полоса смещается к 1990 cm^{-1} . При 300°, как и в случае чистого родия, исчезают все полосы поглощения в спектре.

Анализ п.-к. спектров СО, хемосорбированной на сплавах Ir — Rh, показал, что основной формой поверхностного соединения на адсорбенте состава 90% Ir и 10% Rh является форма, которой в спектре принадлежит полоса поглощения 2020 cm^{-1} . В случае 50% Ir и 50% Rh и 10% Ir и 90% Rh имеются два вида адсорбционных комплексов, характеризующихся полосами в области 2020 и 1840 cm^{-1} . Кроме того, адсорбция СО на сплавах такого состава сопровождается понижением частоты колебания связи C—O.

Увеличение длины связи, происходящее при взаимодействии молекулы СО с поверхностью металлов, как правило, сопровождается понижением частоты C—O. В этих случаях имеется взаимодействие p -орбиты молекулы с d -электронами металла. Поскольку в сплавах содержится не менее двух металлических компонентов, механизм хемосорбции СО на них гораздо сложнее, чем на чистых металлах, хотя бы потому, что компоненты сплавов обладают неодинаковой способностью взаимодействовать с данной молекулой. Кроме того, взаимодействие в этом случае осложняется электронными переходами между компонентами сплава. Можно предположить, что понижение частоты валентного колебания СО, хемосорбированной на сплавах Ir — Rh (потенциалы понижения Ir и Rh различны), связано с усилением донорных свойств поверхности за счет электронных переходов между металлами.

Термическая устойчивость поверхностных соединений СО на сплавах отличается от их устойчивости на чистых металлах. Так, например, введение 10% иридия в состав родиевого адсорбента повышает устойчивость адсорбционного комплекса к термодесорбции и, наоборот, добавление 10% родия ослабляет связь СО с поверхностью иридиевого адсорбента, что объясняется разной прочностью связи СО, хемосорбированной на Ir и Rh.

Взаимодействие с H_2 поверхностных соединений СО на сплавах также отличается от подобного взаимодействия на чистых металлах. Так, в случае адсорбционных комплексов на иридии взаимодействие с H_2 не наступает даже при 400°. При добавлении 10% родия к иридиевому адсорбенту это происходит уже при 200°.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при хемосорбции СО на сплавах состава Ir — Rh образуются поверхностные комплексы, отличные от поверхностных соединений, образуемых на отдельных компонентах сплава. Кроме того, введение 10% родия в состав иридиевого адсорбента изменяет их термическую устойчивость и способность к взаимодействию с другими газами.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Эйшенс, В. Плискин, Катализ, Исследование поверхности катализаторов, ИЛ, 1960. ² Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, ДАН, 162, 847 (1965). ³ Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, ДАН, 172, № 2 (1967). ⁴ Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., 1969. ⁵ R. P. Eischens, Zs. Elektrochem., 60, 782 (1956). ⁶ Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, ДАН, 181, № 1 (1968).