

УДК 535:544.723,54:54.74:546.81

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ-ОЛОВО

¹Мусаев Д., ¹Абдрахманова Х.К., ²Бахтибаев А.Н., ¹Абекова Ж.А.¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, e-mail: abekova68@mail.ru;²Международный Казахско-Турецкий университет имени Х.А. Яссави, Туркестан

При исследовании адсорбции оксида углерода, водорода и кислорода на нанесенных никель-оловянных системах различного содержания наблюдается высокочастотный сдвиг полос поглощения линейной формы хемосорбции СО при изменении содержания олова от 3.9 мас. % до 22.4 мас. %, этот факт можно объяснить увеличением размеров кристаллов никеля. Кроме того, данный факт подтверждает отсутствие твердого раствора Sn в Ni. Непрозрачность образцов с высоким содержанием олова определяется образованием при восстановлении образцов крупных частиц биметаллической системы. Наблюдавшийся высокочастотный сдвиг п.п. линейной формы хемосорбции СО с 2035 до 2045 см⁻¹ при изменении содержания олова от 3.9 мас. % до 22.4 мас. % можно объяснить увеличением размеров кристаллов никеля. Аналогичный высокочастотный сдвиг описан в работе [6] при исследовании хемосорбции СО на Ni-Cu / SiO₂ и Ni / SiO₂ системах, отличающихся размером Ni (30 и 60 Å). Высокочастотный сдвиг п.п. линейной формы хемосорбированного СО с 2035 см⁻¹ до 2063-2080 см⁻¹ под влиянием адсорбции водорода связан с образованием отрицательно заряженной формы хемосорбированного водорода, это приводит к уменьшению электронной плотности на атоме Ni и усилению связи C-O.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, адсорбция, дисорбция, оксид углерода, молекула водорода, молекула кислорода, структура поверхностных соединений, модифицированных образцов, биметаллические соединения, линейная форма связи

IR SPECTROSCOPY OF SURFACE COMPOUNDS OF NICKEL, TIN

¹Musaev D., ¹Abdrakhmanova K.K., ²Bahtibaev A.N., ¹Abekova Zh.A.¹South Kazakhstan University M. Auezov, Shymkent, e-mail: abekova68@mail.ru;²Mezhdunarodny Kazakh-Turkish University named H.A. Yassavi, Turkestan

In the study of the adsorption of carbon monoxide, hydrogen and oxygen over supported nickel-tin systems, different content is observed a high frequency shift of the absorption bands of the linear form of CO chemisorption at change of tin content of 3.9 wt. % To 22.4 wt. %, This fact can be explained by the increase in nickel crystal size. Furthermore, this fact confirms the absence of a solid solution of Sn in Ni. The transparency of the samples with a high tin content is determined by the reduction of the formation of large particles of samples of a bimetallic system. The observed high shear pp linear form of chemisorption of CO from 2035 until 2045 cm⁻¹ a change of tin content of 3.9 wt % to 22.4 wt % can be attributed to an increase in the nickel crystal size... A similar high shear is described in [6] in the study of CO chemisorption on the Ni-Cu / SiO₂ and Ni / SiO₂ systems differing in size Ni (30 and 60Å). High shear pp linear form chemisorbed CO from 2035 cm⁻¹ up to 2063-2080 cm⁻¹ under the influence of adsorption of hydrogen bound to form negatively charged hydrogen form chemisorbed, this reduces the electron density on the Ni atom and strengthen CO bond.

Keywords: IR spectroscopy, adsorption, desorption, carbon monoxide, a hydrogen molecule, an oxygen molecule, the surface structure of the compounds, the modified samples, bimetallic compounds communication linear form

Рассмотрим адсорбцию СО, Н₂ и О₂ на никель-оловянных системах [1-5].

На рис. 1, а, б представлены данные по хемосорбции СО на никель-оловянном катализаторе с содержанием 3.9 мас. % Sn. Введение небольшого количества олова не сказывается на положении п.п. линейной формы СО, также наблюдается смещение в высокочастотную область данной полосы при напуске водорода, при этом последующее эвакуирование системы вновь возвращает п.п. в исходное положение (спектр IV), кислород также препятствует хемосорбции СО (см. спектры VI, VII).

Соответствующие результаты для никель-оловянных катализаторов с содержанием 7.5 мас. % Sn приведены на рис. 1, в. Для данного образца наблюдается смеще-

ние полосы линейной формы СО в высокочастотную область до 2040 см⁻¹, практически без изменения интенсивностей полос соответствующих линейной и мостиковой форм.

Положение полосы поглощения СО после хемосорбции водорода остается неизменным (2080 см⁻¹).

Несколько иная картина наблюдается при рассмотрении данных рис. 2, а и 2, б, в: хотя в случае образца, содержащего 16.8 мас. % Sn, не происходит изменения положения $\nu_{CO} = 2040$ см⁻¹ (линейной формы), для катализатора 22.4 мас. % Sn эта полоса обнаруживается при 2045 и заметно изменение соотношение линейных и мостиковых форм оксида углерода. Для образца, содержащего 22.4 мас. % Sn (рис. 2, б) так-

же было проверено влияние температуры восстановления в течение 6 ч при 600 °С на хемосорбцию СО. В этом случае наблюдается несколько меньшая интенсивность мостиковой формы СО, чем в случае образцов с меньшим содержанием олова. Смещение п.п. линейной формы СО после напуска водорода также оказалась меньшим (2063 см⁻¹, вместо 2075-2080 см⁻¹).

Теперь рассмотрим данные по хемосорбции СО на образцах с большим содержанием олова (50 мас. % Sn): для них также применялись два режима восстановления 450 °С и 600 °С по 6 ч.

На рис. 3, а и б (спектры I, IV) показано поглощение излучением образцом до восстановления. Как видно, образцы характеризуются достаточно хорошим пропусканием. Спектры II и V относятся к образцам, подвергнутым при 450 °С и 600 °С соответственно. Они показывают, что такая процедура делает образцы практически непрозрачным. Попытки наблюдать хемосорбцию СО на образцах с минимальным пропусканием спектрометра не увенчались успехом (см. спектры III, VI). Это явление представляется необычным, поскольку при восстановлении металл нанесенных систем чаще всего происходит увеличение пропускания образцов. В данном же случае образец становился непрозрачным и отсутствует п.п. носителя (см. спектры II и V).

Чтобы разобраться в этом явлении, мы исследовали спектры образцов Ni / SiO₂ и Sn / SiO₂ с концентрацией олова, близкой к его содержанию в Ni – Sn системе, т.е. 5 % Sn. Восстановление обоих образцов проводили в тех же режимах, что и для Ni – Sn системы. В обоих случаях образцы сохраняли относительно высокую прозрачность (см. рис. 3, в). Затем, после нанесения солей Ni(NO₃)₂ и Sn(NO₃)₂ в соответствующих концентрациях на SiO₂, такие образцы были прогреты в вакууме в течение 20 мин последовательно при 150 °С, 200 °С, 250 °С, 350 °С, 450 °С и 600 °С (см. рис. 4 спектры II-VII), в этом случае тоже не наблюдается изменения пропускания образца (20-25 %).

В то же время оказалось, что прогревание образца в течение 20 мин при 200 °С и $P_{H_2} = 10$ мм рт.ст. приводит уменьшению пропускания (спектр VIII), а прогревание в том же режиме при $P_{H_2} = 600$ мм рт.ст. и затем 450 °С при том же давлении водорода делает образцы непрозрачным (см. спектры IX и X). Длительное прогревание в атмосфере водорода при температурах 450 °С и 600 °С не изменяет пропускания образца. Последующий прогрев в воздухе при 600 °С также не улучшил пропускание образца. Из этого можно сделать вывод, что непрозрачность образца с высоким содержанием олова определяется образованием при восстановлении образцов крупных частиц биметаллической системы.

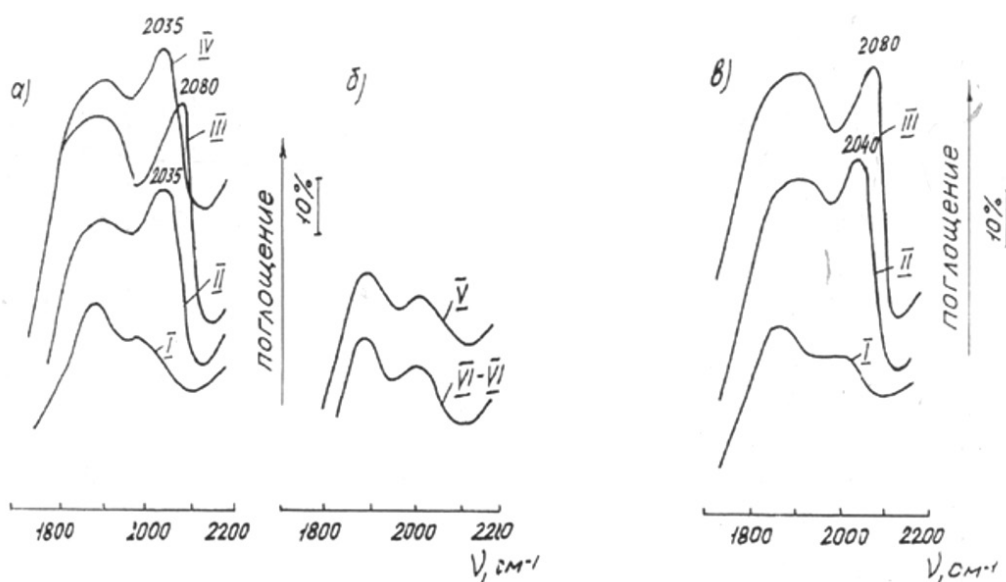


Рис. 1. ИК-спектры адсорбированных СО, H₂ и O₂ на Ni-Sn катализаторах с 3.9 мас. % Sn (а, б) и 7.5 мас. % Sn (в). I и V – фон после восстановления при 450 °С. II – адсорбция СО, III – адсорбция H₂ ($P_{H_2} = 150$ мм рт.ст.) после режима II. IV – эвакуирование системы после режима III. VI – адсорбция O₂ ($P_{O_2} = 4$ мм рт.ст.) после режима V, VII – адсорбция СО после режима VI

Таким образом, наблюдавшийся высокочастотный сдвиг п.п. линейной формы хемосорбции CO с 2035 до 2045 см^{-1} при изменении содержания олова от 3.9 мас. % до 22.4 мас. % можно объяснить увеличением размеров кристаллов никеля. Аналогичный высокочастотный сдвиг описан в работе [6] при исследовании хемосорбции CO на Ni-Cu / SiO₂ и Ni / SiO₂ системах, отличающихся размером Ni (30 и 60 Å).

По мнению Киттеля [7] в Ni – Sn катализаторах, если бы атомы Sn образовывали твердый раствор, то в этом случае должен был бы происходить переход электронов с атомов Sn

на d – оболочку атомов Ni, который приводил бы к высокочастотному сдвигу ν_{CO} . Однако, у нас наблюдается противоположный эффект. Этот факт подтверждает: отсутствие образования твердого раствора Sn в Ni, а высокочастотный сдвиг п.п. ν_{CO} показывает возрастание размеров кристаллов Ni в Ni – Sn системе.

Кроме того, увеличение содержания олова в катализаторе сопровождается повышением доли линейной формы адсорбированного CO, что свидетельствует об уменьшении концентрации на поверхности активных центров никеля, способных хемосорбировать CO в мостиковой форме.

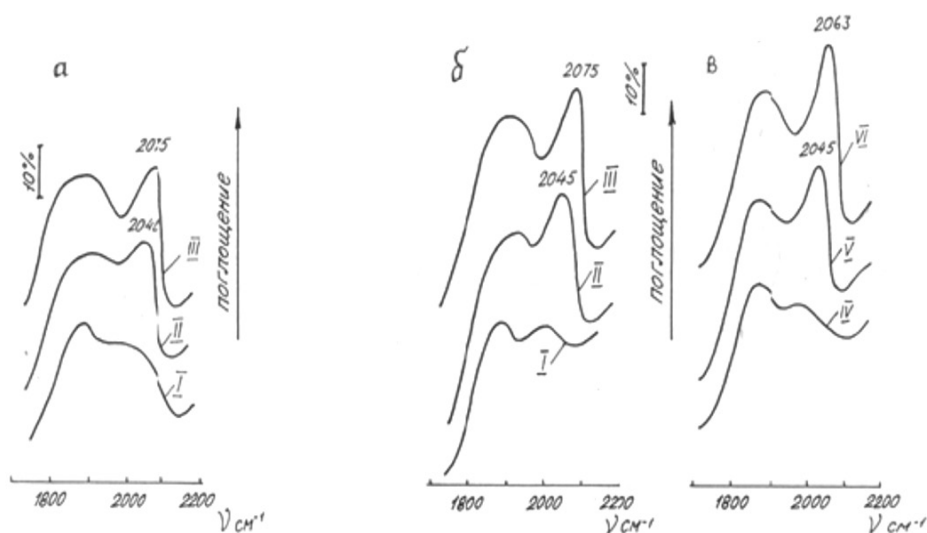


Рис. 2. ИК – спектры адсорбированных молекул

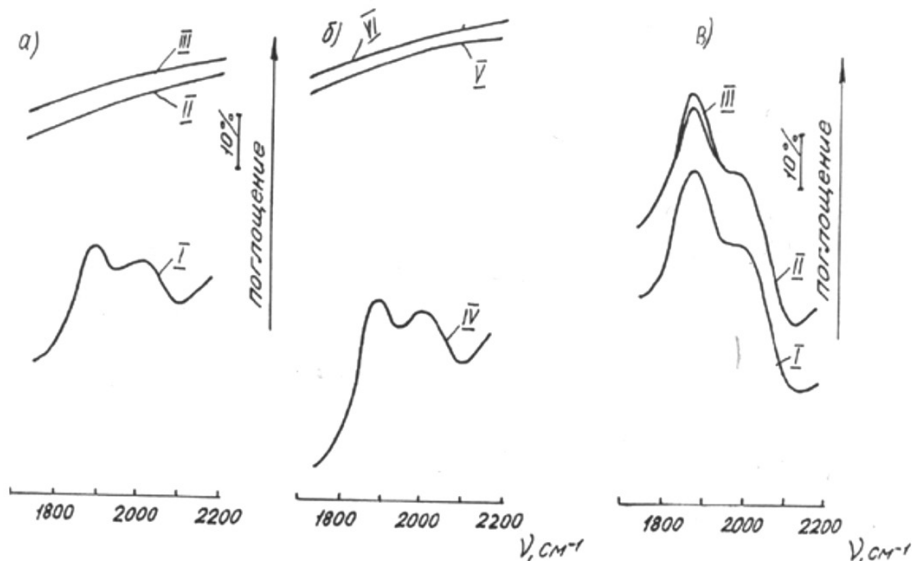


Рис. 3. ИК – спектры адсорбции оксида углерода

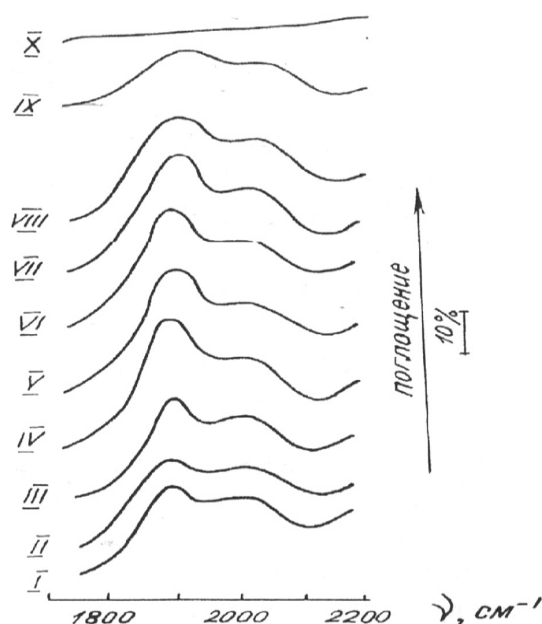


Рис. 4. ИК – спектры образца Ni – Sn (50 мас. % Sn.) при различных термообработках. I – фон после эвакуирования воздуха II, III, IV, V, VI, VII – прогревание в вакууме в теч. 20 мин при 150 °C, 200 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C и 600 °C, соответственно, VIII – напуск H_2 ($P_{H_2} = 10$ мм рт.ст.) в систему и прогревание в теч. 20 мин при 200 °C, IX – прогревание при 200 °C, $\tau = 20$ мин, $P_{H_2} = 600$ мм рт.ст. X – прогревание при 450 °C, $\tau = 5$ мин. $P_{H_2} = 600$ мм рт.ст.

Высокочастотный сдвиг п.п. линейной формы хемосорбированного CO с 2035 cm^{-1} до 2063-2080 cm^{-1} под влиянием адсорбции водорода связан с образованием отрицательно заряженной формы хемосорбированного водорода, это приводит к уменьшению электронной плотности на атоме Ni и усилению связи C-O.

Выводы

При исследовании адсорбции CO, H_2 и O_2 на нанесенных никель-оловянных системах различного содержания наблюдается высокочастотный сдвиг полос поглощения линейной формы хемосорбции CO при изменении содержания олова от 3.9 мас.% до 22.4 мас.%, этот факт можно объяснить увеличением размеров кристаллов никеля. Кроме того, данный факт подтверждает отсутствие твердого раствора Sn в Ni.

Непрозрачность образцов с высоким содержанием олова определяется образованием при восстановлении образцов крупных частиц биметаллической системы.

Высокочастотный сдвиг п.п. линейной формы хемосорбированного CO с 2035 cm^{-1}

до 2063-2080 cm^{-1} под влиянием адсорбции водорода связан с образованием отрицательно заряженной формы хемосорбированного водорода, это приводит к уменьшению электронной плотности на атоме Ni и усилению связи C-O.

Список литературы

1. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
2. Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов. // Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ – М.: ВИНТИ, 1982. Т. 10. С. 5-14.
3. Мусаев Джумат // Дисс... канд.хим.наук. ИОХ АН СССР. – М.: 1988. – 161 с.
4. Харсон М.С., Мусаев Ж.А., Жанабаев Б.Ж., Киперман С.Л. π - и ν -формы адсорбированных C_6 -циклических углеводородов на металлах VIII группы. // Кинетика и катализ. – 1985 – т.26. – № 5 – С. 1175 – 1180.
5. Мусаев Д., Абекова Ж.А., Арысбаева А.С. Оралбаев А.Б. Влияние природы металла и -циклических углеводородов на формы адсорбции // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – 2015. № 5. – часть 3. – с. 412 – 415.
6. Kharson M.S., Slinkin A.A., Fedorovskaya E.A., ... // Reac. Kinet. And Catalysis Lett., – 1984. – V.24. – № 3-4. – P. 389.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Перев. с англ. – М.: Физматгиз. – 1963. – 696 с.