

УДК 535:544.723,54:54.74:546.81

**УСТАНОВКА ДЛЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ****Мусаев Д., Сайдуллаева Н.С., Пазылова Д.Т., Абекова Ж.А.***Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент,
e-mail: abekova68@mail.ru*

Разработка установки для ИК-спектроскопических исследований поверхностных соединений адсорбции и десорбции CO, H₂ и O₂. Используя физические методы, а именно воспользуемся данными ИК-спектроскопии, и оценим структуру поверхности модифицированных образцов. Исследование спектров адсорбированных молекул-тестов дает информацию о структуре поверхностных соединений, природе взаимодействия с металлами и о силе адсорбционных связей. Изучение поверхностных соединений по адсорбции оксида углерода на металлах и на биметаллических системах может дать ценные сведения не только о структуре самих биметаллических поверхностей, но и электронном взаимодействии основного металла и модификатора. Рассмотрено использование молекулы-теста оксида углерода для исследования методов ИК-спектроскопии структуры поверхностного слоя электронного взаимодействия компонентов Ni и Ni-Sn нанесенных катализаторов. Изучен поверхностное соединение по адсорбции оксида углерода в металлах и на биметаллических системах может дать ценные сведения не только о структуре самих биметаллических поверхностей, но и электронном взаимодействии основного металла и модификатора.

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

SETTING THE IR SPECTROSCOPIC STUDIES OF SURFACE COMPOUNDS**Musaev D., Saidullaeva N.S., Pazylova D.T., Abekova Zh.A.***South Kazakhstan University M. Auezov, Shymkent, e-mail: abekova68@mail.ru*

Developing systems for IR spectroscopic studies of surface compounds adsorption and desorption of CO, H₂ and O₂. Using physical methods, namely the use by IR spectroscopy, and evaluate the structure of the modified surface of the samples. Spectra Study of adsorbed molecules test gives information about the structure of surface compounds, the nature of the interaction with metals and the strength of adsorption bonds. The study of surface compounds on the adsorption of carbon monoxide on metals and bimetallic systems, can provide valuable information not only about the structure of bimetallic surfaces themselves, but also the electronic interaction between the base metal and modifier. Reviewed the use of carbon monoxide molecules Test for investigating infrared spectroscopy of the surface layer structure of the electronic component interaction and Ni deposited Ni-Sn catalysts. Studied compound of the superficial adsorption of carbon monoxide on bimetallic metals and systems can provide valuable information not only on the structure of the bimetallic surfaces themselves, but also electronic interaction and the base metal modifier.

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

Установка применялась для исследования поверхностных соединений:

а) C₆ – циклических углеводородов и их превращений [1-5];

б) адсорбции и десорбции оксида углерода.

Описание установки

Установка представляла собой стеклянную цельнопапаянную систему (рис. 1), сопряженную с ячейкой ИК-спектрофотометра UR-20. Конструкция установки позволяла проводить термообработку, восстанавливать помещенный в ячейку катализатор, осуществлять напуск паров углеводородов и газов, затем производить эвакуирование до остаточного давления ~ 10⁻⁵ мм рт.ст.

Установка состояла из дозировочной, вакуумной и рабочей частей.

Дозировочная часть включала систему стеклянных шаровых емкостей (8) для хра-

нения газов, узел подачи газа, состоящий из баллона (12), редуктора (2), вентиля (3), маностата (4) и металлического крана ДУ-3. Кроме того, в дозировочную часть входят ампулы (13) для напуска в ячейку паров исследуемых углеводородов, а также система подачи водорода, состоящая из баллона (1), редуктора (2), вентиля (3), маностата (4) и очистки (6).

Подачу паров жидких углеводородов осуществляли из ампулы (13), вентилем ДУ-3. После напуска на катализатор, избыток углеводорода удалялся эвакуированием системы.

Вакуумная часть установки включала масляный форвакуумный насос (14), ловушку (15), адсорбционный насос (16), диффузионный насос (17), ловушку (18) и вакуумный кран (19). Ловушки (15) и (18) охлаждались жидким азотом. Адсорбци-

онный насос, выполненный в виде ампулы с активированным углем, охлаждался жидким азотом.

Рабочая часть установки включала ячейку (21), клапанное устройство (24), циркуляционный насос (25) и ловушку (23). Скорость циркуляции составляла 500 л/ч. Ячейка (21) для снятия ИК-спектров имела Т-образную форму. Катализатор, приготовленный в форме прессованной таблетки размером 6x20 мм, помещался в специальную рамку, которую можно было перемещать вертикально, благодаря штоку, соединенному с электромагнитным подъемником. Средняя часть ячейки обогревалась электропечью, температура которой регулировалась потенциометром ЭПВ2-11А, измерялась хромель-алюмелевой термопарой и контролировалась потенциометром ПП-63. Электромагнитный подъемник представлял собой остеклованный железный сердечник, соединенный гибкой нихромовой нитью с направляющим устройством штока катализаторной рамки и перемещающейся под воздействием электромагнитной катушки (22). Сердечник помещался в герметичную трубку, сообщаемую с вертикальным цилиндром ячейки. Фиксация сердечника в верхнем положении

осуществлялась с помощью электромагнитного затвора. Такое устройство ячейки давало возможность, в зависимости от характера эксперимента помещать катализатор либо в зону печи, либо в пучок инфракрасного излучения.

Порядок проведения опытов

Образец катализатора восстанавливали в ячейке в токе водорода. В ходе эксперимента применяли следующую методику.

Образцы катализаторов после восстановления эвакуировали до остаточного давления $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст. при температуре 210 °С в течении полутора часов. Затем после охлаждения до комнатной температуры проводилась запись ИК-спектра в интервале частот 1100-3500 см^{-1} . Адсорбция углеводородов и оксида углерода осуществлялась при 40 °С (температура таблетки в инфракрасном пучке). После тщательного эвакуирования в течение полутора часов записывали спектр образца с адсорбированным на нем углеводородом или оксидом углерода. Затем на образец напускался чистый водород при давлениях 7, 5, 15, 75, 100, 150 мм рт.ст. и, соответственно при каждом давлении водорода записывался спектр.

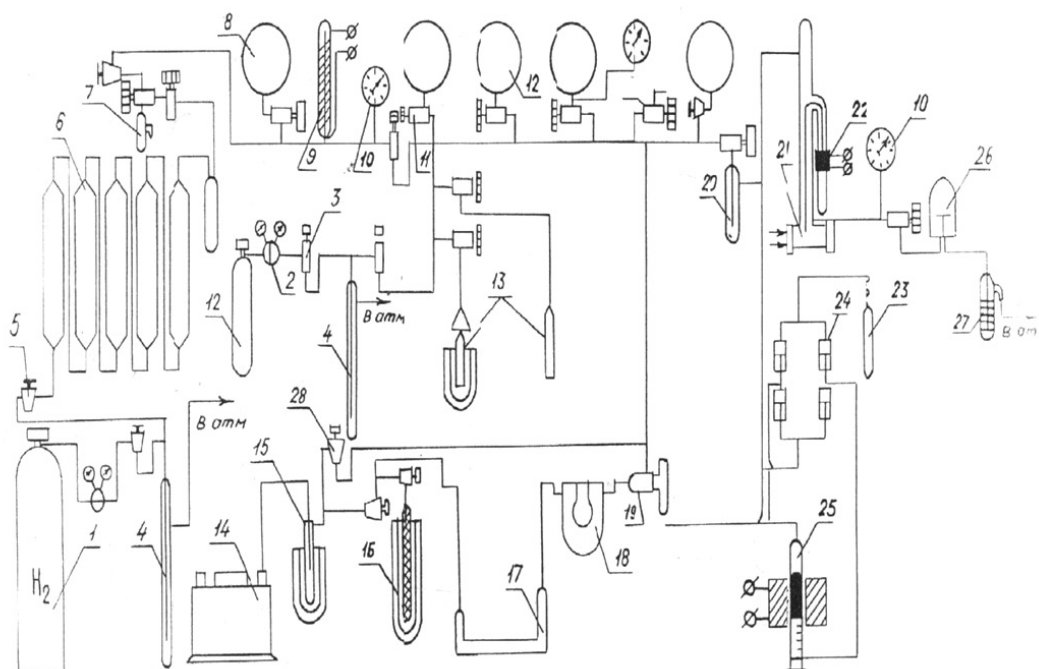


Рис. 1. Схема установки. 1 – баллон с H_2 , 2 – редуктор, 3 – вентиль, 4 – маностат, 5 – стеклянный кран, 6 – осушка ПГ, 7 – барботер, 8 – шаровая емкость, 9 – Pd-Ag капилляр, 10 – вакуумметр, 11 – Кран ДУ-3, 12 – баллон с CO , 13 – ампула, 14 – форс, вакуумный насос, 15 – ловушка, 16 – адсорбционный насос, 17 – диффузионный насос, 18 – ловушка, 19 – главный вакуумный кран, 20 – ловушка, 21 – кювета UR-20, 22 – катушка, 23 – ловушка, 24 – клапанная коробка, 25 – циркуляционный насос, 26 – ловушка, 27 – барботер, 28 – вакуумный кран

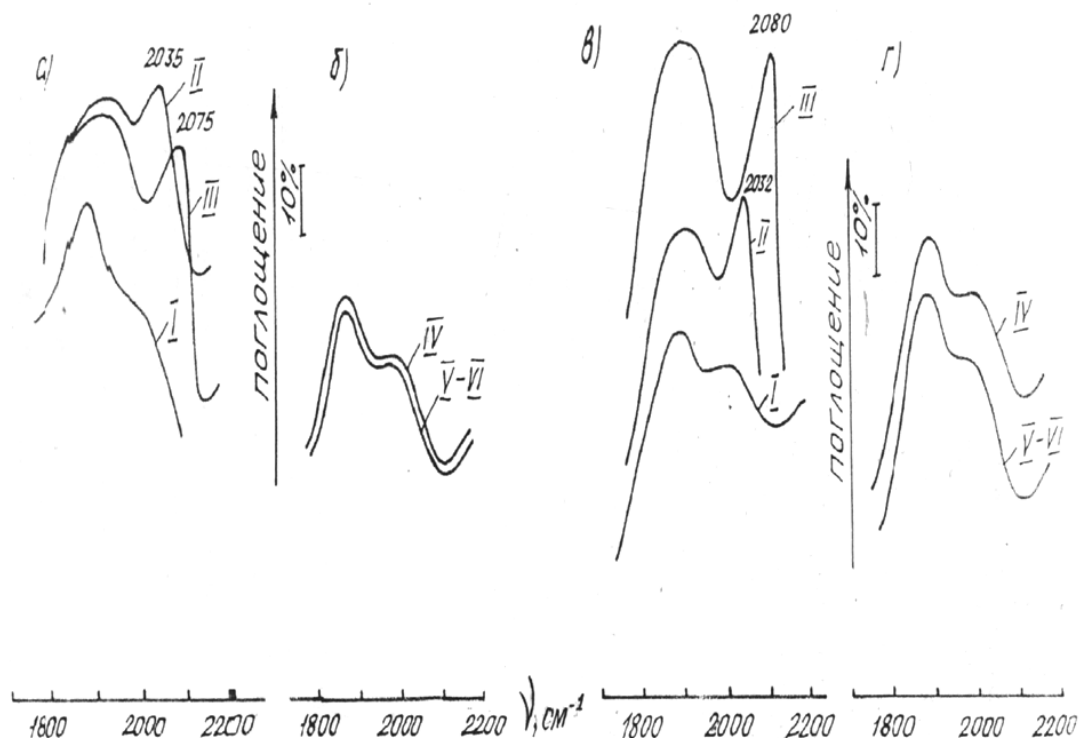


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированных молекул CO , H_2 и O_2 на Ni катализаторе, восстановленном при 450°C (а, б) и 600°C (в, г). I и IV – фон после восстановления, II – адсорбция CO , III – адсорбция H_2 ($P_{\text{H}_2} = 150 \text{ мм рт.ст.}$) после режима II. V – адсорбция O_2 ($P_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт.ст.}$). VI – адсорбция CO после режима V

Используя физические методы, а именно воспользуемся данными ИК-спектроскопии, и оценим структуру поверхности модифицированных образцов.

Исследование спектров адсорбированных молекул-тестов дает информацию о структуре поверхностных соединений, природе взаимодействия с металлами и о силе адсорбционных связей. Изучение поверхностных соединений по адсорбации CO металлах и на биметаллических системах может дать ценные сведения не только о структуре самих биметаллических поверхностей, но и электронном взаимодействии основного металла и модификатора.

В этой части работы будем рассматривать адсорбцию оксида углерода и водорода на металле и биметаллических системах.

ИК-спектры адсорбированных молекул CO на никелевом катализаторе иллюстрирует рис. 2, а. Из рисунка видно, что в спектре обнаруживается относительно узкая полоса линейной формы адсорбированного CO при 2035 см^{-1} и широкая полоса достаточно высокой интенсивности в районе $1850\text{--}1900 \text{ см}^{-1}$ (спектр II).

В случае напуска водорода ($P_{\text{H}_2} = 150 \text{ мм рт.ст.}$) происходит смещение п.п. линейной формы CO в высокочастотную область 2075 см^{-1} . Предварительная адсорбция кислорода ($P_{\text{O}_2} = 4 \text{ мм рт.ст.}$) с последующим эвакуированием системы препятствует хемосорбции оксида углерода (см. рис. 2, б, спектры V и VI). Так как дисперсность кристаллитов металлической фазы зависит от температуры восстановления, были проведены эксперименты, где температура восстановления была повышена до 600°C . На рис. 2, в представлены аналогичные данные о хемосорбции CO на образце Ni / SiO_2 восстановленном при этой температуре.

Следует отметить некоторые изменения соотношения интенсивностей п.п., соответствующих линейной и мостиковой формам CO : растет интенсивность линейной формы по отношению к мостиковой, однако положение п.п. 2032 см^{-1} , соответствующей линейной форме CO , мало изменяется. Положение и малое изменение интенсивности полосы может свидетельствовать об отсутствии спекания никелевых частиц при температурах восстановления до 600°C . Введе-

ние водорода изменяет положение полосы, смешая ее до 2080 см^{-1} (спектр III). Адсорбция кислорода препятствует хемосорбции оксида углерода (см. рис. 2, б и 2, г).

Выводы

Разработана установка для ИК-спектроскопических исследований поверхностных соединений адсорбции и десорбции CO , H_2 и O_2 . Рассмотрено использование молекулы-теста CO для исследования методов ИК-спектроскопии структуры поверхностного слоя электронного взаимодействия компонентов Ni и Ni-Sn нанесенных катализаторов.

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 -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 C_6 -циклических углеводородов на формы адсорбции // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – 2015. № 5. – часть 3. – С. 412–415.