

Az NCO felületi komplex viselkedése Rh(111) és polikristályos Rh felületeken*

KISS JÁNOS és SOLYMOSSI FRIGYES

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

A ródium az egyik leghatásosabb katalizátor a $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban, és fontos alkotóeleme az autókipufogó gázok átalakítására kidolgozott több komponensből álló katalizátornak (ún. three-way catalysts-nak)¹⁻³. A reakció mechanizmusának megállapítása céljából elsődleges fontossággal bír a katalitikus reakció alatt képződött felületi komplex szerepének és természetének felderítése. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokból kitűnt, hogy az $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban izocianát (NCO) felületi komplex képződik a hordozott Rh-katalizátoron⁴⁻⁶. A későbbi vizsgálatok feltárták, hogy a hordozó alapvetően befolyásolja az NCO-formák reakcióképességét⁷⁻¹¹. Abból a célból, hogy ezt a hatást jobban megismerjük és meghatározzuk az NCO-formák természetét magán a fémen (hordozó nélkül), a közelmúltban megvizsgáltuk a HNCO felületi disszociációját Cu(111)^{12, 13} és Pt(110)¹⁴ felületeken Auger-elektron, elektron-energiavesztési és termikus deszorpciós spektroszkópiával. Tiszta Cu(111)-felületen a HNCO 300 K-en nem adszorbeálódik. Preadszorbeált oxigén jelenléte azonban jelentősen megváltoztatta a felület sajátosságait és előidézte a HNCO disszociatív adszorpcióját. Az NCO 400 K-ig stabilisnak mutatkozott, majd reagált a kemisorbeált oxigénnel CO_2 -t és adszorbeált nitrogént eredményezve. A nitrogén 700 K fölött deszorbeálódott. 800 K fölött C_2N_2 -képződést mutattunk ki^{13, 15}.

A tiszta Cu(111)-felülettel ellentétben, a HNCO adszorbeálódik a Pt-felületen még 300 K-en is^{14, 16}. A képződött NCO-formák azonban ezen a hőmérsékleten instabilisak és adszorbeált CO-ra és nitrogénatomra bomlanak. Az energiavesztési

spektroszkópiai mérések az elektronátmenet¹⁴ és a rezgési átmenetek¹⁶ tartományában azt mutatták, hogy az adszorbeált NCO a Pt(110)-felületen már kimutatható mértékben disszociál 230 K körül. A későbbi nagy felbontóképességű energiavesztési vizsgálatok megerősítették az NCO nagy instabilitását Pt(110)-felületen és további részleteket tárnak föl a HNCO adszorpciójára vonatkozóan^{17, 18}.

Jelen munkánkban az NCO formák természetére és stabilitására vonatkozó eredményeinket közöljük, amelyeket Rh(111) felületen nyertünk. Vizsgálatainkat a polikristályos Rh-ra is kiterjesztettük, abból a célból, hogy közelebb kerüljünk a reális katalizátor felületekhez.

Kísérleti rész

A Rh(111) lapot egykristály-rúdból vágtuk le $0,5^\circ$ pontossággal. A ródiumot a Material Research Corporationtól vásároltuk, tisztasága 99,999%. Az egykristály-lapot mechanikusan políroztuk. A minta mérete 6×1 mm. A Rh-lemezkét (tisztasága: 99,9% méret: 10×10 mm, vastagság: 0,127 mm) a Hicol Corporation-tól vásároltuk. A mintákat két wolfram-szál közé ponthegeztettük, amelyeket Ta-lemez segítségével a manipulátorhoz erősítettünk. A mintát átmenő árammal fűtöttük. A hőmérsékletet Ni—CrNi termoelemmel mértük. Hűtés céljából egy Ta lemezt ponthegeztettünk a minta hátuljára, a lemez másik vége egy cseppfolyós nitrogénnel hűtött rozsdamentes csőhöz ért.

A minta tisztítása megegyezett azzal, amit a korábbi munkában javasoltak¹⁹⁻²¹. A felületet oxigénnel kezeltük, majd ciklikusan argonionokkal bombáztuk (600 eV, 1×10^{-4} Pa Ar, 300 K, $3 \mu\text{A}$, 10–30 perc) és 1270 K-en hőkezeltük néhány percig. Fő szennyező elemek a B, P, S és C voltak. A P, C, és S eltávolítása egyszerűbbnek tűnt, a bór szennyeződéstől azonban csak hosszú tisztítási művelettel tudtunk megszabadulni. Ez különösen érvényes volt a Rh lemezre, amelynek a B tartalma nagyobb volt és a B ismételtlen a felületre vándorolt.

A HNCO-t telített KOCN és 95%-os H_3PO_4 reakciójával állítottuk elő 300 K-en^{13, 14}. A terméket többszöri desztillációval tisztítottuk nagy-

* A dolgozat angol nyelven is megjelent: Surface Science, 135. 243. 1983.

¹ M. Shelef, J. T. Kummer: Chem. Energ. Progr. Symp. Ser., 67. 74. 1971.

² K. C. Taylor, J. C. Schlatter: J. Catalysis, 63. 53. 1980.

³ L. L. Hegedüs, J. C. Summers, J. C. Schlatter, K. Baron: J. Catalysis, 56. 321. 1979.

⁴ M. L. Ünländ: J. Catalysis, 31. 459. 1973.

⁵ H. Arai, H. Tominaga: J. Catalysis, 43. 131. 1976.

⁶ F. Solymosi, J. Sárkány: Appl. Surface Sci., 3. 68. 1979.

⁷ F. Solymosi, J. Kiss, J. Sárkány: in „Proceedings of 3rd International Conference on Solid Surfaces, Vienna” (R. Dobrozemsky, Ed.), 1977. p. 819.

⁸ F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány: J. Catalysis, 54. 336. 1978.

⁹ F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Raskó: Z. phys. Chem. (NF), 120. 79. 1980.

¹⁰ F. Lorimer, A. T. Bell: J. Catalysis, 59. 223. 1979.

¹¹ J. Raskó, F. Solymosi: J. C. S. Faraday Trans. I, 76. 2383. 1980.

¹² F. Solymosi, J. Kiss: in Proc. IV. C-8, ICSS-4, ECOSS-3, Cannes, 1980. p. 213.

¹³ F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 104. 181. 1981.

¹⁴ F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 108. 641. 1981.

¹⁵ F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 108. 368. 1981.

¹⁶ R. J. Gorte, L. D. Schmidt, B. A. Sexton: J. Catalysis, 67. 387. 1981.

¹⁷ M. Surman, F. Solymosi, P. Hofman, D. A. King: J. Catalysis, megjelenés alatt.

¹⁸ M. Surman, F. Solymosi, P. Hofmann, D. A. King: közlés alatt.

¹⁹ B. A. Sexton, D. A. Somorjai: J. Catalysis, 46. 167. 1977.

²⁰ R. Marbow, R. M. Lambert: Surface Sci., 67. 489. 1977.

²¹ F. Solymosi, J. Kiss: J. Catalysis, 81. 95. 1983.

vákuum körülmények között. A tiszta HNCO-t cseppfolyós N_2 hőmérsékletén, üvegedényben tároltuk. A HNCO-t kiegészítő vákuumrendszerből, rozsdamentes acéلبól készült kapillárison keresztül (átmérő: 0,8 mm) vezettük a mintára. A mintát 10 mm-re helyeztük el a kapilláris előtt.

A méréseket UHV kamrában végeztük. A vákuumot Varian ionpumpával állítottuk elő. A rendszerhez hengertükör-analizátor (CMA), egy háromrácscs analizátor (RFA) és egy kvadrupól tömegspektrométer csatlakozott. Az alapnyomás $1-3 \times 10^{-8}$ Pa volt.

Az elektron-energiavesztési spektrumok felvételénél a primer elektronokat a CMA elektron-ágyúval állítottuk elő. Az energiát 20–125 eV között változtattuk, a mintán folyó áram 0,2–1 μA volt. A visszaszórt elektronokat CMA-val analizáltuk. Az optimális modulációs feszültséget 0,1 eV-nál találtuk. A spektrum felvételének sebessége 0,4 eV/s volt. A pontos energiavesztések értékét Keithley elektrométerrel határoztuk meg. A spektrumokat $dN(E)/dE$ formában vettük fel.

Az Auger-spektrumokat 3 V modulációs feszültséggel, 2,5 kV primer energia alkalmazásával, 3 V/sec felvételi sebességgel regisztráltuk. A mintán folyó áram 1–10 μA volt.

A termikus deszorpciós spektrumok felvételekor a mintát az MS elé fordítottuk. A minta és az ionizációs fej közötti távolság 40 mm volt.

A kísérleti eredmények ismertetése

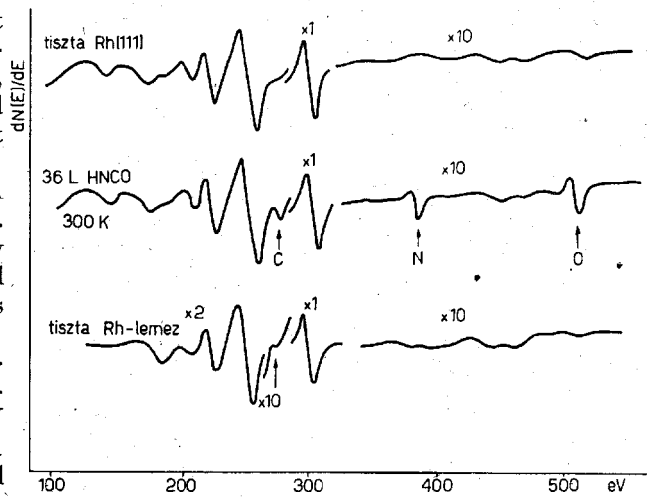
HNCO adszorpció 300 K-en

1. AES vizsgálatok

A tiszta Rh(111)-felület Auger-spektrumát az 1. ábra mutatja. A HNCO-expozíció hatására 300 K-en, a C, N és O Auger-jeleit észleltük 272, 380 és 508 eV-nál. Amint azt a Pt(110)-felületen a HNCO-adszorpciókor megfigyeltük¹⁴, az O Auger jel intenzitása nagyon érzékeny volt az elektron-áram hatására. Kiseb hatást észleltünk C jelre. Megjegyezzük, hogy a C jel intenzitásának pontos meghatározása nehézségbe ütközik, mivel a Rh egyik fő Auger-jele (258 eV) közel fekszik a C jelhez. A N Auger-jelének intenzitása nem változott az elektronáram hatására és ezért alkalmasnak bizonyult a telítési érték meghatározására. Telítési értéket kb. 10 L-nál kaptunk (2. ábra).

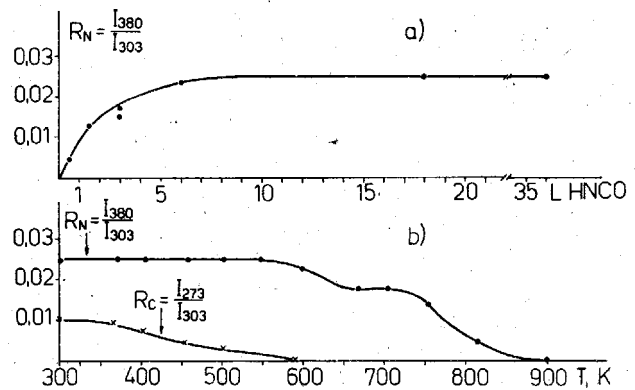
A kezdeti tapadási koefficiens értékét a relatív nitrogénjel és a HNCO-expozíció közötti összefüggés grafikus differenciálása alapján határoztuk meg (2. ábra). A kapott érték 0,6-nek adódott, mely nagyobb, mint amit a Pt(110)-felület esetén meghatároztunk¹⁴.

Abból a célból, hogy megkönnyítsük a TPD spektrumok értelmezését, a HNCO-val borított felületet különböző hőmérsékletekre fűtöttük és a N és C Auger-jelek intenzitásainak változásait mértük 300 K-en. Az eredményeket szintén a 2. ábra mutatja. A C Auger-jelének intenzitása enyhén csökkent 350 K felett és 580 K fölött alig volt mérhető. Ezzel ellentétben a N Auger-jel



1. ábra

A Rh(111)-felület Auger-spektruma a HNCO-adszorpció előtt és után ($T_{\text{adsz}} = 300$ K). Ezen az ábrán bemutatjuk a Rh-lemez spektrumát is



2. ábra

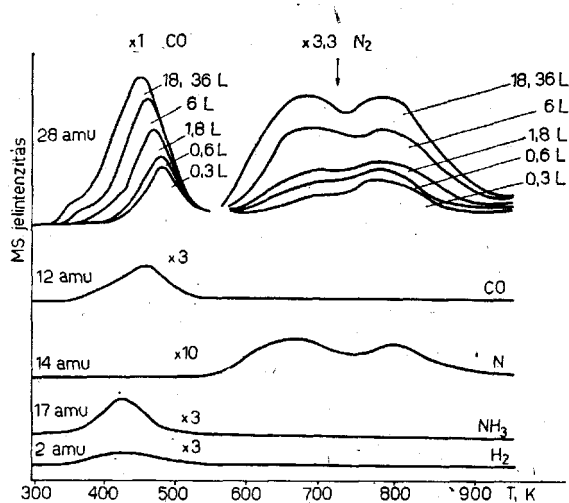
(a) A nitrogén relatív Auger-jel intenzitásainak változása a HNCO-expozícióval. (b) A nitrogén és a szén relatív Auger-jel intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében

intenzitása 550 K-ig nem változott, e hőmérséklet fölött két lépcsőben: 550–660 K és 720–900 K között csökkent.

2. Termikus deszorpciós vizsgálatok

A 300 K-en HNCO-val borított Rh(111)-felületről NH_3 , N_2 és CO deszorpciós termékeket mutattunk ki (3. ábra). HNCO deszorpciót nem találtunk, ugyanakkor kevés H_2 -képződést figyeltünk meg. Meg kell jegyezni, hogy H_2 -fejlődést már a HNCO-adszorpció során észleltünk, mértéke nagyobb volt, mint amit HNCO fragmentáció eredményez az ionizációs térben. Az NH_3 -deszorpció maximumát 415 K-en találtuk. Legnagyobb termékképződést a 28-as tömegszámnál kaptunk (N_2 , CO) három jól elváló csúcspan ($T_p = 450 - 480$ K, 670 K és 790 K).

A termékek megkülönböztetése céljából gondosan analizáltuk a 12-es (CO), a 14-es (N_2) és a 28-as tömegszámnál (CO és N_2) képződő csúcsok intenzitásainak viszonyait. 12-es tömegszámnál egy csúcsot találtunk 450–480 K-nél, ez megegyezik az alacsony hőmérsékletű 28-as tömegszámnál kapott

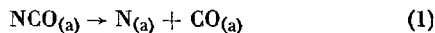


3. ábra

Termikus deszorpciós spektrumok a H₂CO-adszorpció után ($T_{\text{adsz}} = 300$ K). A görbék nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal

csúcscsal. A H₂CO-expozíció növelésével 2 L fölött egy „váll” fejlődött ki a csúcs alacsonyabb hőmérséklet felőli oldalán. 14-es tömegszámú két csúcsot kaptunk, 670 és 790 K-nél. A csúcsok helyzetei nem mutattak változást a borítottság növelésével. A deszorpciós kísérletek eredményei jó egyezést mutatnak a 2. ábrán közölt AES vizsgálatok eredményeivel. Eszerint a csekély mértékű NH₃-képződés csak enyhe változást okozott az N Auger jelek intenzitásában. Feltételezve, hogy a pre-exponenciális tényező 10^{13} s^{-1} , a következő deszorpciós energiákat határoztuk meg: CO — 120,5 kJ/mol, N₂ — 168 és 198 kJ/mol.

A felületi borítottság meghatározásánál azt a módszert követtük, hogy a H₂CO-val teljesen borított felületről deszorbeálódott CO mennyiségét összehasonlítottuk azzal az ismert CO mennyiséggel, amely a CO-adszorpció után teljes borítottságnál deszorbeálódik a ródiumpfületről $7,5 \times 10^{14}$ CO molekula/cm².²² Ennek alapján 5×10^{14} CO molekula/cm² felületi koncentrációt határoztunk meg a Rh(111)-felületen a H₂CO felületi bomlása után. Gyakorlatilag ugyanezt az értéket kaptuk a C-Auger-jelek összehasonlításakor a H₂CO és CO adszorpciója után. Figyelembe véve az N-Auger jelek változása (2. ábra) alapján az NH₃ mennyiségére vonatkozó megállapításunkat, az 1-es egyenlet alapján



feltételezhetjük, hogy a CO-val gyakorlatilag azonos mennyiségű adszorbeált N atom van a felületen.

3. Elektron-energiavesztési vizsgálatok

A rugalmasan visszaszórt elektronok intenzitásának maximuma a primer energia függvényében 70 eV körül állt elő. A tiszta Rh-felület jellemző energiavesztéseit 4,5–6; 19,6 és 24,5 eV-nál

kaptuk, ezek a veszteségek alig változtak a primer elektron-energiával. Meg kell jegyezni, hogy a gondosan tisztított Rh-felület (bombázás argon-ionokkal, majd ezt követő termikus kezelés 1200 K-en) nem mutatott veszteségi csúcsokat 7,9 és 8,7 eV-nál, amit más szerzők más technikával kimutattak.

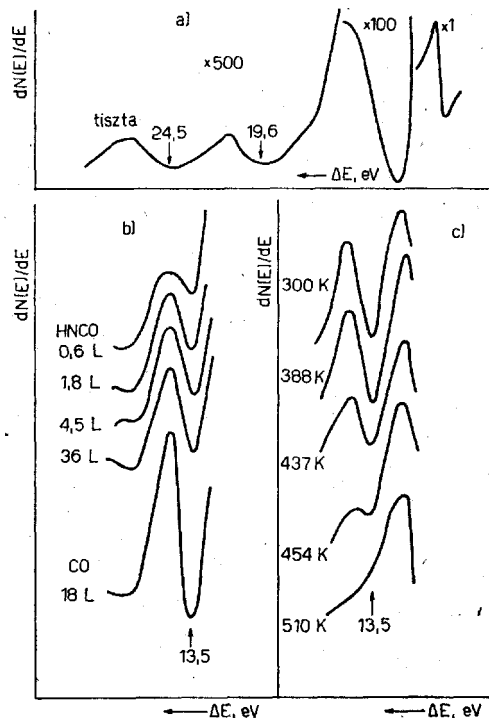
A H₂CO bevezetés hatására a rugalmasan visszaszórt elektronok intenzitása 1,35-al megnövekedett. Hasonlóan növekedett a 5,0 eV körüli csúcs intenzitása is. Ezzel ellentétben a 19,6 és 24,5 eV-os csúcsok intenzitása jelentősen csökkent. Új veszteségi csúcs jelentkezett 13,5 eV-nál. Ennek intenzitása a H₂CO-expozíció növelésével 10 L-ig nőtt (4. ábra). Meghatározott körülmények között (amikor a spektrumfelvételi idő az adszorpciót követően kisebb volt, mint 2 perc és csak a kiválasztott energiatartományt vizsgáltuk) kis intenzitású csúcsot 10,4 eV-nál is találtunk. Ez a csúcs azonban 3–5 perc után teljesen eltűnt.

A 13,5 eV-os veszteségi csúcs lényegesen stabilisabb volt, intenzitása csak akkor csökkent, amikor a mintát 388 K-re fűtöttük; teljesen csak 510 K körül tűnt el.

Adszorpció 95 K-en

1. Termikus deszorpciós vizsgálatok

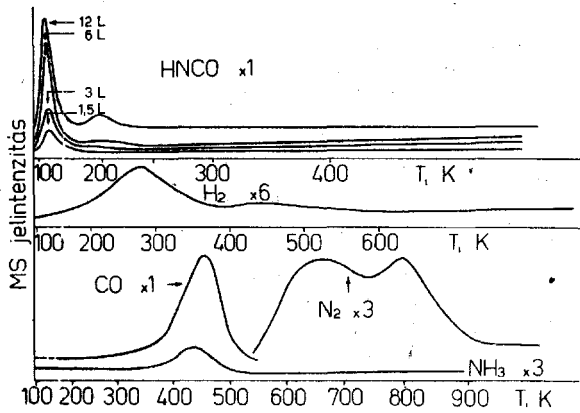
Amint azt az Auger-spektrumok is mutatták, a H₂CO-adszorpció mértéke jelentősen növekedett ezen a hőmérsékleten. Az adszorpció nagyon gyors volt, ami jelzi, hogy a tapadási valószínű-



4. ábra

A Rh(111)-felület elektron-energiavesztési spektrumai. (a) tiszta felület spektruma, (b) különböző H₂CO-expozíció után 300 K-en, illetve 18 L CO-expozíció után, (c) elektron-energiavesztési spektrumok, miután a 300 K-en 36 L H₂CO-val exponált felületet különböző hőmérsékletre fűtöttük

²² D. G. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai: Surface Sci. 71. 519. 1978.



5. ábra

Termikus deszorpciós spektrumok, miután 95 K-en a felületet H₂CO-val exponáltuk. A görbéket nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal

ség közel 1. Termikus deszorpciós méréseink során ebben az esetben H₂CO-deszorpciót is észleltünk. A H₂CO két hőmérséklettartományban deszorbeálódott. Az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs maximumát 130 K-nél találtuk. Lényegesen kisebb intenzitású csúcsot észleltünk 200 K-nél, 6 L expozíció fölött (5. ábra). Ebben az esetben nagyobb mennyiségű hidrogén deszorbeálódott; a deszorpció csúcshőmérsékletei 280 és 420 K-en voltak. Az NH₃ egy csúcsban deszorbeálódott, 420 K csúcshőmérséklettel. CO- és N₂-deszorpciót csak magasabb hőmérsékleten találtunk, gyakorlatilag ugyanazokat a csúcshőmérséklet-értékeket mértük, mint a 300 K-es adszorpció után. A deszorbeálódott CO és N₂ mennyisége is megegyezett azzal, amit a 300 K-es adszorpció után kaptunk. A deszorpciós folyamatok aktivitási

1. táblázat

A termikus deszorpciós vizsgálatok eredményei

Állapot	Ads. hőmérséklet K	T _{max} (K)	E(kJ/mol)
A. Rh(111)			
H ₂ CO _{α1} /H ₂ CO	95	110	26,2
H ₂ CO _{α2} /H ₂ CO	95	200	50,2
H ₂ /H ₂ CO	95	280	70,3
NH ₃ /H ₂ CO	95	420	105,5
NH ₃ /H ₂ CO	300	415	104,2
CO/H ₂ CO	95, 300	480	120,5
N _{2α} /H ₂ CO	95, 300	670	168,3
N _{2α2} /H ₂ CO	95, 300	790	198
CO/CO	300	480	120,5
B. Rh lemez			
H ₂ CO _{α1} /H ₂ CO	95	110	26,2
H ₂ CO _{α2} /H ₂ CO	95	200	50,2
H ₂ /H ₂ CO	95	300	75,3
NH ₃ /H ₂ CO	95	322	80,8
CO/H ₂ CO	95	480	120,5

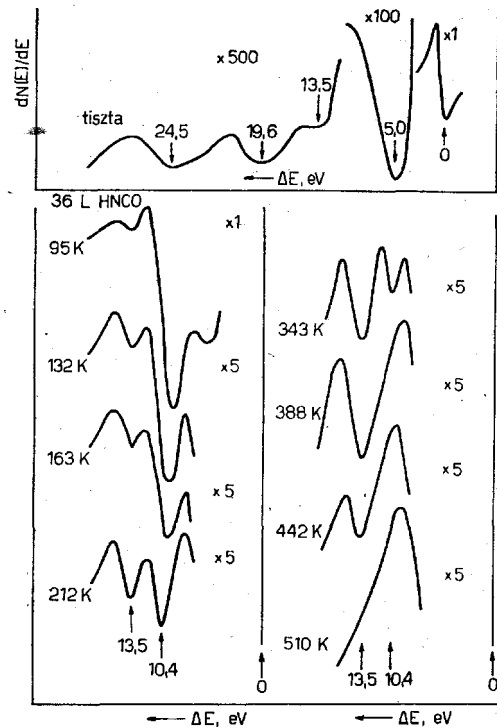
energiáit a mért csúcshőmérsékletekből számítottuk. Az adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A felületi koncentrációkat a deszorpciós csúcsok alatti területek méréséből határoztuk meg, figyelembe véve az egyes komponensek tömegspektrometriás relatív érzékenységét és az egyes gázok elszívássebességét. Méréseink szerint $\sim 4 \times 10^{15}$ H₂CO molekula/cm² deszorbeálódik 100–230 K között. Az irreverzibilisen adszorbeálódott H₂CO mennyisége, mely H₂-, N₂- és CO-ra bomlik, $\sim 5 \times 10^{14}$ molekula/cm², a képződött CO mennyisége $\sim 5 \times 10^{14}$ molekula/cm² és a deszorbeálódott nitrogén mennyisége pedig $\sim 2,4 \times 10^{14}$ molekula/cm².

2. Elektron-energiavesztési vizsgálatok

A Rh(111)-felület energiavesztési spektruma a tisztítási művelet után 90 K-en nagyon kis intenzitású csúcsot mutat 13,2–13,5 eV-nál. Minden bizonnyal ennek a csúcsnak az eredete az, hogy ezen az alacsony hőmérsékleten a „háttérgázból” minimális mennyiségű CO adszorbeálódik a felületre (6. ábra). H₂CO bevezetés hatására 95 K-en nagy intenzitású veszteségi csúcsot észleltünk 10,4 eV-nál, ugyanakkor a 13,5 eV-os csúcs intenzitása megnőtt (6. ábra). A 19,6 és 24,5 eV-os csúcs intenzitása ebben az esetben is lecsökkent.

A 6. ábrán azokat a veszteségi spektrumokat is láthatjuk, amelyeket akkor kaptunk, amikor a H₂CO-val borított felületet különböző hőmérsékletekre fűtöttük. A 10,4 eV-os csúcs intenzitása a hőmérséklet emelésével fokozatosan csökkent, és 343 K felett tűnt el. Ezzel ellentétben a 13,5 eV-os csúcs intenzitása csak 140 K-ig csökkent, e hőmér-



6. ábra

95 K-en 36 L H₂CO-expozíció által előidézett csúcsok intenzitásának változása a termikus kezelés hatására. Az ábrán közöljük a tiszta Rh(111)-felület spektrumát 95 K-en

séklet fölött jelentősen nőtt 390 K-ig, ezt követően rohamosan csökkent.

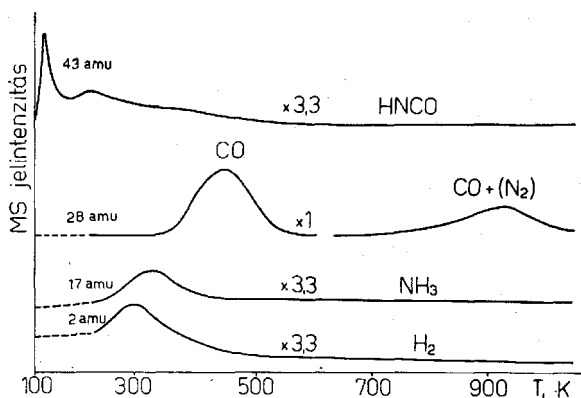
Fontos megemlíteni, hogy ezekben a kísérletekben az egyes felfűtések után a mintát azonnal (2–5 sec) 95–100 K-re hűtöttük, ahol a spektrumokat felvettük. Az újabb mérési pontot a minta tisztítása és ismételt HNCO-adszorpció után vettük fel. Erre azért volt szükség, hogy a csúcsok intenzitását ne befolyásolja az előző mérésben alkalmazott termikus kezelés és az elektronáram. Valószínűleg ennek köszönhető, hogy ebben az esetben a 10,4 eV-os veszteséget még 343 K-es kezelés után is ki tudtuk mutatni.

3. HNCO adszorpciója polikristályos Rh lemezken

A fentiekben ismertetett kísérleteket megisméltettük Rh lemezken is. Itt csak a főbb eredményeket foglaljuk össze. Maximális felületi borítottságot — a N Auger-jelek változása alapján — 16 L expozíciónál értük el 95 K-en, 300 K-en viszont 16 L-nél. A 95 K-es HNCO-adszorpciót követő termikus deszorpció során HNCO-, H₂-, NH₃- és CO-képződést tapasztaltunk (7. ábra). Amikor az adszorpciót 300 K-en megisméltettük, HNCO és NCO tartalmú vegyület deszorpcióját nem észleltük. A deszorpció folyamatok jellemző adatait az I. táblázatban foglaltuk össze.

Az eredmények értelmezése című fejezetben az ezen a felületen nyert adatokat részletesebben összevetjük a Rh(111)-felületen kapottakkal. Itt csak azt emeljük ki, hogy ellentétben a Rh(111)-felülettel, nitrogén-deszorpciót 550–900 K között nem észleltünk. Nagyon csekély N₂ képződést találtunk viszont 950 K körül. Azonos eredményeket kaptunk akkor is, amikor a felületet az argon bombázás után felfűtöttük 1240 K-re, vagy amikor ezt a termikus kezelést elhagytuk. Ezt a megfigyelésünket megerősítik Auger-spektroszkópiai vizsgálataink is. A N Auger-jelek intenzitásában, nem, vagy csak nagyon kis (~1%) csökkenést észleltünk, amikor a mintát 1240 K-re fűtöttük.

A lemezke energiaveszteségi spektruma megegyezett a Rh(111)-felület spektrumával (8. ábra). Változást akkor sem kaptunk, amikor a felületet 1000 K-re fűtöttük, ahol jelentős mennyiségű bór diffundált a tömbből a felületre.



7. ábra

Termikus deszorpció spektrumok, miután a Rh-lemez 36 L HNCO-val exponáltuk 95 K-en. A görbéket nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal

A HNCO-adszorpciót követően 95 K-en intenzív veszteséget kaptunk 10,4 eV-nál, és kevésbé intenzívét 13,5 eV-nál. A 10,4 eV-os veszteség intenzitása nőtt a HNCO borítottsággal. A 13,5 eV-os veszteségi csúcs növekedése kisebb volt, mint a 10,4 eV-os csúcsé.

Amikor a HNCO-val borított felületet különböző hőmérsékletekre fűtöttük, hasonló módon, mint a Rh(111)-felület esetében, a 10,4 eV-os csúcs intenzitása 296 K-ig fokozatosan csökkent, ahol már nem tudtuk kimutatni. A 13,5 eV-os csúcs intenzitása is csökkent 177 K-ig, de az ezt követő fűtés után növekedett. 300 K felett ismét csökkent és teljesen 526 K-en tűnt el (8. ábra).

520 K fölött intenzív veszteségi csúcsok fejlődtek ki 7,3–7,6 eV és 16 eV-nál. A csúcsok intenzitásai 1240 K-ig nőttek. Ezeket a csúcsokat csak Ar⁺ bombázással tudtuk eltávolítani.

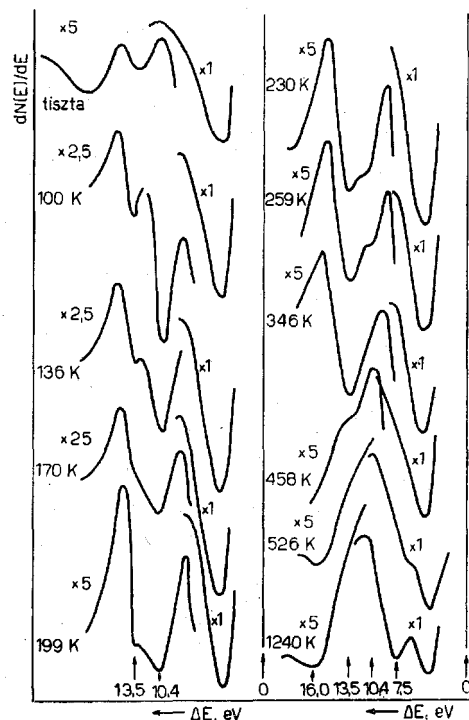
A HNCO adszorpció a Rh lemezen, 300 K-en egy csúcsot adott 13,5 eV-nál, amely a fűtés során hasonlóan viselkedett, mint a Rh(111)-felület esetén. Új csúcsok jelentek meg azonban 520 K fölött, 7,3–7,6 eV és 16 eV-nál.

A kísérleti eredmények értelmezése

Rh(111)-felület

1. A felületi reakció általános jellemvonásai

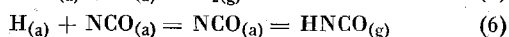
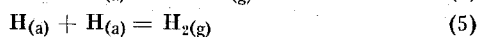
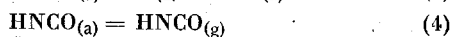
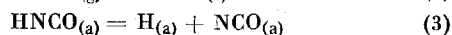
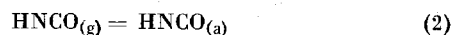
A HNCO adszorpciójának és disszociációjának főbb jellemvonásai Rh(111)-felületen nagyon hasonlóak mint a Pt(110)- és Pt(111)-felületen^{14, 16–18}. HNCO-deszorpciót csak az alacsony



8. ábra

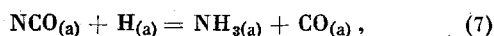
Elektron-energiaveszteségi spektrumok, miután a 95 K-en a HNCO-val exponált Rh-lemez különböző hőmérsékletekre fűtöttük

hőmérsékletű (95 K) adszorpció után találtunk. A deszorpció két lépcsőben történt, a csúcsok hőmérséklet-értékei 130 és 200 K voltak. A számított deszorpciók aktiválási értékek: 36 és 50 kJ/mol. Jelentős mennyiségben hidrogén is képződött, jelezvén, hogy a HNCO disszociációja az adszorpció rétegben megtörténik. Ezek alapján a következő reakciókat tételezhetjük fel:

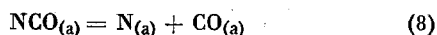


Véleményünk szerint a kemisorbeált HNCO deszorpciója a 4-es egyenlet szerint megy végbe, a 200 K-en kialakuló deszorpció csúcs ehhez a folyamathoz rendelhető. Az irreverzibilisen adszorbeált HNCO csak 30%-át foglalja el a Rh(111)-felületnek, feltételezve, hogy a HNCO (vagy nagyobb valószínűséggel az NCO) egy ródiom-atomhoz kötődik. A hidrogén két csúcsban deszorbeálódik: $T_p = 280$ K és 420 K. Ez a hőmérséklet-érték valamivel alacsonyabb, mint amelyet a hidrogén-adszorpció után találtak a Rh(111)-felületen²³.

380 K felett csekély NH_3 -képződést ($T_p = 415$ K) is észleltünk. Megjegyezzük, hogy 250 K-es NH_3 -adszorpció után NH_3 -deszorpciót nem találtak a Rh(110)-felületen, és a NH_3 bomlásának sebessége tízszer nagyobb volt, mint a Rh(111)-felületen²⁶. Annak ellenére, hogy a HNCO-nak NH_3 szennyezését, mely a $\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióban képződhet, nem tudjuk teljesen kizárni, mi úgy gondoljuk, hogy ez a NH_3 forrás elhanyagolhatóan csekély. Sokkal valószínűbb, hogy az adszorbeált NCO reagál az aktivált hidrogénnel, amint ezt a hordozott fémek esetén kimutatták⁴⁻¹¹

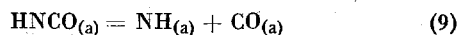


vagy a nitrogénatomok, amelyek az NCO bomlásából származnak



reagálnak a hidrogénnel.

Az NH_3 -képződés egy másik lehetséges útja, hogy az adszorbeált HNCO-ban az $\text{NH}-\text{CO}$ kötés szakad és $\text{NH}_{(a)}$ és $\text{CO}_{(a)}$ képződik



Az $\text{NH}_{(a)}$ felületi formák tovább hidrogéneződhetnek vagy diszproporcionálódhatnak és NH_3 formában deszorbeálódnak. Ezt a lehetőséget a termodinamikai adatok²⁴ támogatják, mivel a gázfázisú HNCO-ban az $\text{N}-\text{H}$ kötés disszociációs energiája nagyobb, mint az $\text{N}-\text{C}$ kötésé; $D(\text{H}-\text{NCO}) = 4,90$ eV, $D(\text{NH}-\text{CO}) = 3,38$ eV,

²³ J. T. Yates, P. A. Thiel, W. H. Weinberg: Surface Sci., 84. 427. 1979.

²⁴ H. Okabe: J. Chem. Phys., 53. 3507. 1970.

$D(\text{HNC}-\text{O}) = 2,14$ eV. Ennek megfelelően a HNCO fotólízise során NCO képződés mellett, jelentős mennyiségben NH -gyökök képződtek²⁴⁻²⁵. Az adszorbens természete és az adszorbeált molekula kötőmódja azonban alapvetően megváltoztathatja a fenti képet. Figyelembe véve a HNCO adszorpciójára vonatkozó eddigi eredményeket, nincs bizonyíték arra vonatkozóan, hogy a 9-es reakció szilárd felületen végbemenne.

Az NH_3 képződését a HNCO-adszorpciót követően Pt(110) és (111) felületeken^{14, 16, 18} is kimutatták. A HNCO adszorpciója Pt(110)-felületen, 155–200 K-en, egy intenzív elnyelési sávot adott a HREEL spektrumon 3385 cm^{-1} -nél¹⁸. Mivel a spektrumok a gázfázisú vagy gyengén kötött HNCO-ra utaló jelet 2260 cm^{-1} -nél, $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$, nem mutattak, a 3350 cm^{-1} -nél észlelt elnyelési sáv azt jelentheti, hogy az NH_x felületi formák képződése az adszorbeált rétegben már 155–200 K-en végbemegy. Ez a sáv 350 K-ig jelen volt a spektrumon, ahol az NCO már teljesen elbomlott.

A minta hőmérsékletének emelésével először CO, majd 550 K-től N_2 -képződést észleltünk. A CO-deszorpció hőmérséklete jó egyezést mutatott a CO-adszorpció után kapott deszorpció hőmérsékletével Rh(111)-felületen, amelyeket az irodalomban közöltek^{22, 27}. Érdemes kiemelni, hogy a nitrogén lényegesen magasabb hőmérsékleten ($T_p = 670$ és 790 K) deszorbeálódott Rh(111)-felületről, mint a Pt(110)-lapról²⁸. Az alacsony hőmérsékletű deszorpció csúcs hőmérséklete jó egyezést mutat a NO-adszorpciót követő N_2 -deszorpció hőmérsékletével Rh drótról²⁹, és az NH_3 -adszorpció után észlelt N_2 -képződés hőmérsékletével Rh kristálylapokról²⁶. Abból a célból, hogy több információt szerezzünk a Rh és N közötti kölcsönhatásról, külön kísérletekben vizsgáltuk a N atomok adszorpcióját Rh(111)-felületen³⁰. Azt találtuk, hogy nagy borítottságnál a fő deszorpció csúcs 416 K-en van. Kis borítottságoknál azonban deszorpció csúcsokat csak 600 K fölött észleltünk, $T_p = 663$ K és 790 K. Nagyon valószínű, hogy a magasabb hőmérsékletű csúcs megjelenését a kevés bór-szennyeződés okozza, amely 700 K fölött a felületre szegregál.

A fenti eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a CO és N_2 képződésének folyamatát nem a felületi reakció, hanem a CO és N_2 deszorpciója határozza meg. Más szavakkal az adszorbeált NCO felületi disszociációja (8-as egyenlet) a CO-deszorpció hőmérsékletén, vagy, ami valószínűbb, már a CO-deszorpció megindulásának hőmérséklete alatt megtörténik.

Amikor a HNCO-t 300 K-en vezettük a minta felületére, alapvető változás az volt, hogy a

²⁵ D. E. Milligan, M. E. Jacox: J. Chem. Phys., 47. 5157. 1967.

²⁶ A. Vavere, R. S. Hansen: J. Catalysis, 69. 158. 1981.

²⁷ P. A. Thiel, A. D. Williams, J. T. Yates, W. H. Weinberg: Surface Sci., 84. 54. 1979.

²⁸ J. Kiss, A. Berkó, F. Solymosi: in: Proc. IVC-8, ICSS-4, ECOS-3, Cannes, 1980, Vol. 1, p. 521.

²⁹ C. T. Campbell, J. M. White: Appl. Surface Sci. 1. 347. 1978.

³⁰ A. Berkó, F. Solymosi: közlés alatt.

deszorpció során HNCO-t nem találtunk. A deszorbeálódott H_2 mennyisége is kevesebb volt, mivel az alacsony hőmérsékletű csúcs ($T_p = 280$ K) nem jelentkezett, ugyanakkor H_2 -képződést észleltünk már a HNCO-adszorpció alatt. A többi gáz deszorpciójának jellegzetessége megegyezett azzal, amit a 95 K-es deszorpciókor találtunk.

2. Elektron-energiavesztési kísérletek

Mielőtt a HNCO okozta veszteségek eredményeit értelmeznénk, foglalkoznunk kell a tiszta Rh-felület energiavesztési spektrumának értelmezésével.

Lynch és Swan³¹ vizsgálta elsőként a Rh-felületet EEL spektroszkópiával. Veszteségi csúcsot találtak 7,9 eV-nál és egy széles csúcsot 24,6 eV-nál. A szerzők a 7,9 eV-os csúcsot felületi plazmon veszteséghez, míg a 24,6 eV-os csúcsot térfogati plazmonhoz rendelték. Staib és Ulmer³² a Rh lemez esetében vizsgálta a felület és a primer elektron kölcsönhatását. A primer elektronenergiát 200–800 eV között változtatták 45°-os beesési szög mellett, $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa vákuumban. A veszteségi energiák meghatározására elektrosztatikus analizátort használtak. Veszteségi csúcsokat találtak 8,6; (16); 26 és 35 eV-nál.

A Rh-felület karakterisztikus energiavesztéseit optikai módszerrel is megvizsgálták^{33–37}. A legtöbb esetben Rh filmet alkalmaztak, melyet elektronütközés által előidézett elpárologtatással állítottak elő. Veszteségi csúcsokat találtak 7,3–8,1^{33, 34}; 8,7–9^{33, 34, 36, 37} és 32,5–33 eV-nál^{33–36}.

Méréseink szerint a gondosan megtisztított Rh-felület esetében az észlelt energiavesztések 4,1–5,4; 19,6 és 24,5 eV-nál álltak elő. Az észlelt veszteségek értékei nem változtak a primer energiával 40–100 eV között. Alapvető különbség a mi általunk és a korábbi szerzők által felvett spektrumok között az, hogy esetünkben nem észleltünk veszteséget 8,7–9,0 és 7,9–8,1 eV-nál.

Amikor a különböző laboratóriumokban kapott veszteségi eredményeket összevetjük, figyelembe kell venni, hogy a méréseket különböző energia-analizátorral végezték. Ezenkívül még ugyanaz a módszer, azaz ugyanaz az energia-analizátor is némileg eltérő értékeket szolgáltat, ha a veszteségi spektrumot $dN(E)/dE$ vagy $N(E)$ formában veszjük fel.

Ha a spektrumokat $dN(E)/dE$ formában rögzítjük, a veszteségi értékeket az elasztikus és a veszteségi csúcsok minimumai, azaz az $N(E)$ görbék inflexiós pontjai közötti távolságként adjuk meg. Az $N(E)$ formában felvett spektrumok esetében

viszont a csúcsok maximumai közötti távolságokból számítjuk ki a veszteségi értékeket. Ennek ellenére úgy véljük, hogy a 8,7 és 7,9 eV-os csúcsok hiányát az EEL spektrumainkon nem lehet annak tulajdonítani, hogy a spektrumokat $dN(E)/dE$ formában vettük fel. Sokkal valószínűbb, hogy az eltérések oka a minták tisztaságának különbözőségére vezethető vissza. Hangsúlyoznunk kell, hogy kísérleteinket UHV körülmények között végeztük, a nyomás kisebb volt, mint $4 \cdot 10^{-8}$ Pa. A Rh-minták tisztaságát a mérések előtt Auger-spektroszkópiával ellenőriztük.

Ugyanakkor a hivatkozott korábbi mérések zömét eltérő körülmények között végezték: 1) a háttérnyomás nagyobb volt, mint esetünkben, 2) a mintákat csak termikus kezeléssel tisztították, ami gyakorlatunk szerint nem elégséges az összes felületi szennyeződés eltávolítására, 3) a fent említett munkákban a minta tisztaságát nem ellenőrizték Auger-spektroszkópiával, még ott sem, ahol UHV feltételeket biztosítottak³⁸.

Ezek alapján valószínűnek tartjuk, hogy a korábbi munkákban alkalmazott Rh-minták nem voltak megfelelően tiszták és ennek következtében a 8,7–9 és 7,9–8,1 eV csúcsokat a felületi szennyeződések okozták.

Az egyik lehetséges szennyeződésnek a bört tekinthetjük. Annak ellenére, hogy a felületi bórszennyeződés nem ad veszteségi csúcsot (8. ábra), a bört nagyon stabilis felületi képződményt hoz létre az oxigénnel²¹ és a nitrogénnel³⁰, amelyek 9,3 és 7,7 eV-nál adnak veszteségi csúcsokat.

A HNCO-adszorpció a Rh(111)-felületen 100 K-en új veszteségi csúcsot 10,4 és 13,5 eV-nál adott. A 300 K-es adszorpció után ezeket a csúcsokat csak rövid ideig (< 2 perc) észleltük. Mindkét veszteséget az adszorbeált izociánt komplexhez rendelhetjük. Ezt a feltételezésünket a Cu(111)-felület és a HNCO kölcsönhatásának vizsgálatában nyert eredményeinkre alapozzuk. A HNCO-adszorpció hatására az oxigénnel preadszorbeált Cu(111)-felületen 300 K-en intenzív veszteségi csúcsok jelentek meg 10,4 és 13,5 eV-nál¹³. Mivel sem a CO, sem a CO₂ nem adszorbeálódik a tiszta és az oxigénnel kezelt Cu-felületen 300 K-en, ezen gázok hozzájárulását kizárhatjuk a csúcsok kialakulásában. Megjegyezzük, hogy a reakció további bomlástermékei (N, H, NH₃) sem idéznek elő új energiavesztéseket a vizsgált energiatarományban. Az említett veszteségeket a Pt(110)-felületen is megtaláltuk, amikor HNCO-adszorpcióval NCO-formákat hoztunk létre. Ahhoz azonban, hogy ezeket a csúcsokat (az észlelt energiaátmeneteket) pontosan értelmezni tudjuk, további elméleti és kísérleti munkára van szükség.

Az adszorbeált rétegben bekövetkező változásokat leginkább az EEL spektrumok elemzésével tudjuk követni. A változások leírásának megkönnyítése céljából a 9. ábrán a veszteségi csúcsok intenzitásait ábrázoltuk a termikus kezelések hőmérsékletének függvényében. A 10,4 eV-os csúcs intenzitása 140 K-ig rohamosan csökkent, ezt egy lassúbb csökkenés követte 360–380 K-ig, ahol a csúcs eltűnt. Ezzel ellentétben a 13,5 eV-os csúcs intenzitása 140–150 K-ig kisebb mértékben

³¹ M. J. Lynch, J. B. Swan: Aust. J. Phys., 21. 811. 1968.

³² Ph. Staib, K. Ulmer: Z. Phys., 219. 381. 1969.

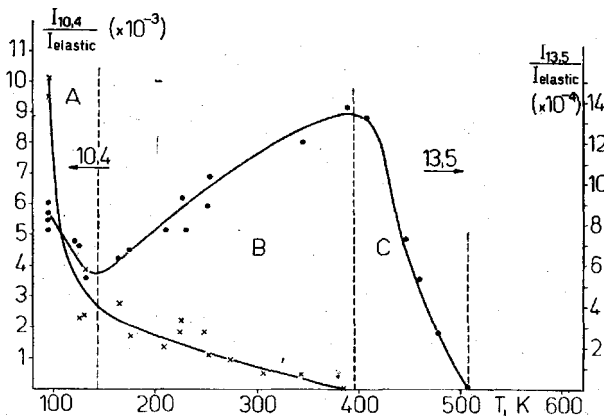
³³ J. T. Cox, G. Hass, W. R. Hunter: J. Opt. Soc. Am., 61. 360. 1971.

³⁴ S. Seignac, S. Robin: C. R. Acad. Sci. Paris, B271. 919. 1970.

³⁵ J. H. Weaver: Phys. Rev. B., 11. 1416. 1975.

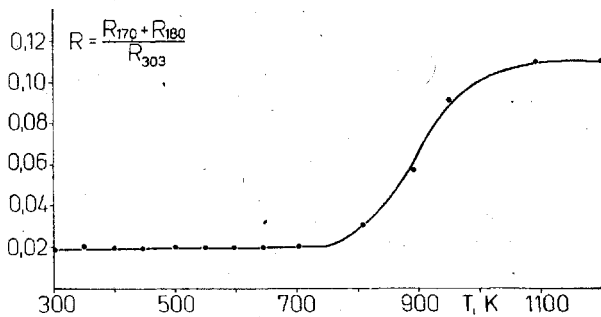
³⁶ D. T. Pierce, W. E. Spicer: Phys. Status Solidi B, 60. 689. 1973.

³⁷ J. H. Weaver, C. G. Olson, D. W. Lynch: Phys. Rev. B., 15. 4155. 1977.



9. ábra

A 10,4 eV-os (x) és a 13,5 eV-os (.) csúcsok intenzitásának a változása a hőmérséklet függvényében Rh(111)-felületen. A felületet 36 L HNCO-val 95 K-en exponáltuk a fűtés előtt



10. ábra

A bór relatív Auger-jelének változása a hőmérséklet függvényében Rh-lemezen. Primer energia: 2,5 kV, a mintán folyó áram: 10 μ A

csökkent, ezt követően azonban intenzitása a hőmérséklettel 400 K-ig növekedett, majd ismét csökkent, s 510 K-en eltűnt.

Mivel a Rh-felületen adszorbeált CO vesztesége szintén 13,5 eV-nál van²¹, a csúcs komplex viselkedése a HNCO deszorpciónak, az NCO bomlásának és adszorbeált CO képződésének, illetve deszorpciójának eredménye. Figyelembe véve, hogy a HNCO már alacsony hőmérsékleten deszorbeálódik ($T_p = 130$ K), azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a veszteségi csúcsok intenzitásának csökkenése 140 K-ig a fiziszorbeált HNCO deszorpciójának köszönhető. (Ezt a folyamatot „A”-val jelöljük az ábrán).

A „B”-vel jelzett tartományban, amikor a 10,4 és a 13,5 eV-os csúcsok intenzitása ellenkező irányban változik a történéseket a kemiszorbeált HNCO deszorpciójával (6-os egyenlet) és az NCO komplex bomlásával (adszorbeált N- és CO-ra) írhatjuk le (8-as egyenlet). Azt a tényt, hogy a 13,5 eV-os csúcs nagysága növekszik ebben a tartományban, úgy magyarázhatjuk, hogy a kemiszorbeált CO intenzívebb veszteséget okoz, mint kemiszorbeált NCO, és az adszorbeált CO-hoz tartozó intenzitás túlkompenzálja a NCO bomlásának csökkentő hatását.

A „C”-vel jelzett tartományban (390–510 K) a 13,5 eV-os csúcs intenzitásának csökkenését az

NCO bomlásából származó adszorbeált CO deszorpciójához rendelhetjük



Ez a kép összhangban van a CO deszorpciójának jellemvonásaival.

3. Rh-lemez

A Rh-lemezen végzett vizsgálatok eredményei sok szempontból azonosak a Rh(111)-felületen találtakéval. Teljes borítottságot valamivel nagyobb expozíciónál értünk el, ennek megfelelően a tapadási valószínűség kisebbnek adódott.

A termékek deszorpciójának főbb jellemző adatai csak nagyon kevésbé térnek el az előzőektől. Ezek az eltérések feltehetően nem abból erednek, hogy a polikristályos felületen a HNCO-adszorpció jellemvonásai mások lennének, valószínűleg inkább arról van szó, hogy különbség van a felületi atomok geometriai elrendezésében. Ha összehasonlítjuk a két felületen adszorbeált HNCO veszteségi spektrumát, megállapíthatjuk, hogy a Rh-lemezen a 10,4 eV-os csúcs valamivel alacsonyabb hőmérsékleten tűnt el, mint a Rh(111)-en, azaz az adszorbeált NCO-nak kisebb a stabilitása polikristályos Rh-lemezen, ami a felületen levő lépcsők, élek és hibahelyek nagyobb számának tulajdonítható.

A legszembetűnőbb különbség a két felületen kapott eredményekben az, hogy a Rh(111)-felületről a nitrogén 580 K felett ($T_p = 670$ és 790 K) deszorbeálódik, ugyanakkor a lemez esetén csak nagyon csekély mennyiségű nitrogéndeszorpciót tudtunk kimutatni, 930 K körül.

E különbség lehetséges oka a két minta különböző tisztasági fokában keresendő. Míg a Rh(111)-felület 99,999%, a Rh-lemez 99,9% tisztaságú. A Rh-lemez esetén bór a fő szennyező komponens. Amint a 10. ábrán láthatjuk, a felületi bórkoncentráció 700 K-ig azonos, 700 K felett azonban a bór a tömbből a felületre diffundál. Nagyon valószínű, hogy a bór alapvetően megváltoztatja a felület adszorpciói sajátosságait. Jelen esetben ez a hatás a nitrogéndeszorpcióban mutatkozik meg.

A nitrogén a bórral nagyon stabilis vegyületet képez (B–N disszociációs energiája 398 kJ/mol), amely alig bomlik 1200 K alatt. Ezeket a felületi formákat csak Ar^+ bombázással lehet eltávolítani. Hasonló megfigyelésre jutott a közelmúltban Vavere és Hansen²⁶ is az NH_3 bomlásának vizsgálatakor, különböző Rh-felületeken.

Abban az esetben, amikor az NCO-t tartalmazó Rh-lemezt 500 K fölé fűtöttük, új veszteségi csúcsok jelentek meg 7,5–7,8 és 16 eV-nál, amelyeket bór-nitrid képződéséhez rendelhetünk. Teljesen kizárhatjuk azt a lehetőséget, hogy a felületi bór egyedül okozza ezeket a csúcsokat, mivel a fölfűtés során (HNCO adszorpció nélkül) ezek a csúcsok nem jelentek meg azon a hőmérsékleten sem, amikor a bór szegregációja jelentős volt. Mivel a bór felületi koncentrációja 300–700 K között nem változik (10. ábra), ezeknek a csúcsoknak a megjelenése 520 K körül azt jelzi, hogy a

nitrogén és a bór közötti reakció ezen a hőmérsékleten kezdődik, vagy válik kimutathatóvá.

Tovább támogatják ezt az elképzelést azok az eredmények, amelyek a Rh-lemez és az adszorbeált nitrogénatomok közötti kölcsönhatásra vonatkoznak³⁰. Intenzív energiavesztési csúcs jelentkezett 7,5–7,8 eV-nál, amikor a nitrogénatomokat tartalmazó felületet 536 K-en hőkezeltük; a további fűtés során hasonló viselkedést találtunk, mint a HNCO-adszorpció után.

Annak ellenére, hogy a felületi bór megváltoztatja a nitrogén stabilitását a Rh-felületen, nincs okunk feltételezni, hogy a bór befolyásolja az NCO stabilitását, mivel, véleményünk szerint, az NCO bomlásának hőmérséklete alacsonyabb, mint a bór–nitrogén reakció hőmérséklete. Az azonban lehetséges, hogy a bórszennyeződés megváltoztatja a nitrogén tartalmú vegyületek stabilitását, így ezek deszorpciójához vagy átalakulásához magasabb hőmérsékletre van szükség. Ennek ellenőrzésére vizsgálatokat kezdtünk laboratóriumunkban.

Következtetések

A HNCO molekulárisan adszorbeálódik a Rh(111) és a Rh-lemez felületén 95 K-en, magasabb hőmérsékleteken azonban disszociál. A disszociáció során keletkezett felületi NCO is instabilis. Bomlása 150 K-en kezdődik és adszorbeált N és CO képződik, melyek magasabb hőmérsékleteken deszorbeálódnak. Az elektron-energiavesztési vizsgálatok szerint az NCO 390 K alatt teljesen elbomlik a Rh(111)-felületen. Hasonló viselkedést észleltünk a Rh-lemezen is. A Rh-lemez bórszennyeződése jelentősen befolyásolta a nitrogén-deszorpciót, mivel stabilis felületi bór-nitrid keletkezett, mely befolyásolhatja a Rh-felület katalitikus aktivitását is a NO+CO reakcióban.

Összefoglalás

A HNCO adszorpcióját és felületi disszociációját Rh-felületeken vizsgáltuk Auger-elektron, elektron-energiavesztési és termikus deszorpció spektroszkópiával. A Rh(111)-felületen és a Rh-lemezen adszorbeált HNCO három különböző állapotát lehet azonosítani a termikus deszorpció vizsgálatokkal: 1. fizikailag adszorbeált HNCO, mely 130 K-en deszorbeálódik; 2. kemisorbeált HNCO, mely 200 K-en deszorbeálódik; 3. disszociatíván adszorbeált HNCO, amely magasabb

hőmérsékleteken különböző termékekre bomlik. A képződött termékek: H₂ ($T_p = 280$ K), CO ($T_p = 450–480$ K), N₂ ($T_p = 670$ és 790 K) és kis mennyiségű NH₃ ($T_p = 415$ K). N₂ képződését 900 K-ig a Rh lemez esetében nem észleltük. Ezt a megfigyelést a bór szennyeződésének lehet tulajdonítani, amely magasabb hőmérsékleteken a felületre diffundál, és a nitrogénnel nagyon stabilis felületi képződményt hoz létre. A HNCO-adszorpció 100 K-en az energia-átmenetek tartományában intenzív energiavesztést adott 10,4 eV-nál és egy kevésbé intenzívét 13,5 eV-nál. E csúcsok magasabb hőmérsékleteken mutatott viselkedéséből azt a következtetést vontuk le, hogy az adszorbeált NCO disszociációja adszorbeált nitrogénnel és CO-ra mérhető mértékben már 150 K-en elkezdődik és 360–380 K-en teljesen végbemegy.

Surface behaviour of NCO species on Rh(111) and polycrystalline Rh surfaces. J. Kiss and F. Solymosi

The adsorption and surface dissociation of HNCO on Rh surfaces has been investigated by Auger electron, electron energy loss and thermal desorption spectroscopy. Following the adsorption of HNCO on clean Rh(111) and Rh foil at 100 K three adsorbed states can be distinguished by thermal desorption measurements: (i) physisorbed HNCO desorbing at 130 K, (ii) chemisorbed HNCO desorbing at 200 K, and (iii) dissociatively adsorbed HNCO decomposing to various products at higher temperatures. These products are: H₂ ($T_p = 280$ K), CO ($T_p = 450–480$ K), N₂ ($T_p = 670$ and 790 K) and a very small amount of NH₃ ($T_p = 415$ K). No desorption of N₂ was observed from Rh foil up to 900 K. This was attributed to the boron contamination, which segregated to the surface at high temperatures, and formed a very stable surface species with N. The adsorption of HNCO at 100 K produced a very intense loss at 10.4 eV and a less intense one at 13.5 eV in the electron energy loss spectra in the electronic range. From the behaviour of these losses at high temperatures it was inferred that the dissociation of adsorbed NCO species to adsorbed N and CO begins to an appreciable extent above 150 K, and that the dissociation is complete at 360–380 K.

Szeged, Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutatócsoport
Érkezett: 1984. III. 22.
Közlésre elfogadtuk: 1984. III. 29.