

Изучение термического разложения гидропероксида этилбензола, II. Измерения периода индукции. К. Хебергер, И. П. Хайду, Л. Ненчев и Д. Гал

В системе, содержащей гидропероксид этилбензола, этилбензол, хлорбензол и ингибитор, измерена скорость расходования кислорода в зависимости от времени при температуре 393°K. Изучено влияние изменения исходных концентраций этилбензола и фенил-метилкарбинола на

скорость поглощения O_2 . Кроме того, определены константы скорости молекулярного и индуцированного углеводородом или спиртом распада гидропероксида. Рассчитан вклад отдельных реакций в общий процесс иницирования окисления этилбензола.

С помощью упрощенной схемы реакции удалось описать экспериментальные данные по расходу кислорода во времени.

MTA, KKKI, Nemzetközi Bázislaboratórium.
Érkezett: 1980. XII. 16.

A Cu(111) felület és az izociánsav közötti kölcsönhatás vizsgálata*

(Rövid közlemény)

SOLYMOSI FRIGYES és KISS JÁNOS

JATE, Általános és Fizikai Kémiai Tanszék, MTA Reakció-kinetikai Kutató Csoport, Szeged 1, Pf. 105

A korábbi vizsgálatokból kitűnt, hogy a felületi izociánát (NCO) komplex fontos szerepet játszik a NO + CO közötti katalitikus reakcióban¹⁻³. Mind ez ideig azonban az izociánát képződését és reakcióit csak infravörös spektroszkópiai módszerrel, hordozott fémeken vizsgálták. Sajátosságait modern elektronspektroszkópiai módszerekkel a tiszta fémeken még nem tanulmányozták. Ennek valószínű oka az lehet, hogy az izociánátot a NO + CO reakcióval kis nyomáson (10^{-7} mbar) nem lehet előállítani.

Jelen közleményünkben néhány eredményt ismertetünk a felületi izociánát komplex kémiájáról, amelyeket kis energiájú elektrondiffrakcióval (LEED), Auger-elektronspektroszkópiával (AES), energiavesztéses elektronspektroszkópiával (ELS) és hőmérséklet-programozott deszorpciós spektroszkópiával nyertünk Cu(111) felületen.

Kísérleti rész

A kísérleteket rozsdamentes acélból készült ultra-vákuumba (10^{-10} mbar) leszívható analizáló kamrában végeztük⁴.

Az Auger-elektronok analizálásához, valamint az energiavesztéses elemzéshez hengertükör-analizátort (CMA) használtunk. A diffrakciós képet három rácsos analizátorral (RFA) vettük fel. A gázfázis összetételét kvadrupol tömegspektrométerrel elemeztük. Az ultra-vákuumot ion-getter és titánszublímációs pumpával állítottuk elő.

* A közlemény előadásra került a „8th Intern. Vac. Congr. and 4th Intern. Conf. Solid Surfaces” elnevezésű konferencián, Cannesban, 1980. szeptember 22–26. között.

A dolgozat angol nyelven a Proc. of 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces (1980) Vol. 1. p. 213. kötetben jelent meg.

¹ M. L. Unland: J. Catal., 31. 459. 1973.

² J. W. London, A. T. Bell: J. Catal., 31. 96. 1973.

³ F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány: J. Catal., 55. 336. 1978.

⁴ J. Kiss, A. Berkó, F. Solymosi: Proc. 8th Intern. Vac. Congr. and 4th Intern. Conf. Solid Surfaces. Cannes, 1980.

Az orientált egykristályt (átmérő: 6 mm, vastagság: 1,5 mm) a „Material Research Corporation”-tól vásároltuk. A mintát közvetett módon volfram-spirállal fűtöttük. A hőmérsékletet NiCr–Ni termoelemmel mértük, melyet közvetlenül a mintához érintettünk. Az egykristály felületét argon-ion bombázással, valamint 973 K-en néhány percig tartó hőkezeléssel tisztítottuk. A HNCO-t a KOCN telített vizes oldatának 95%-os H_3PO_4 -el történő reakciójával állítottuk elő 300 K-en⁵.

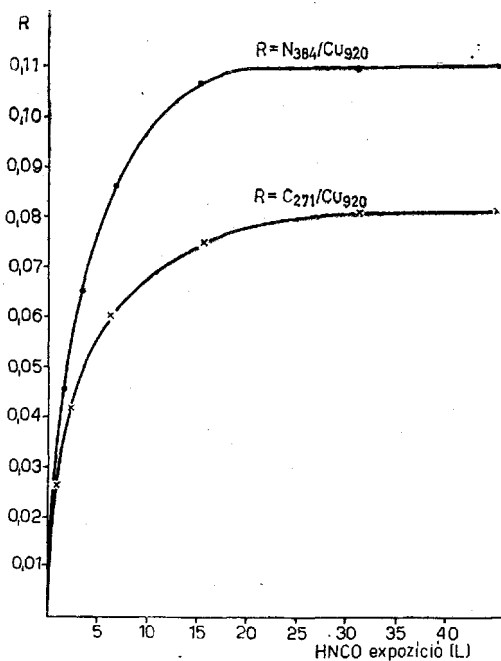
A kísérleti eredmények ismertetése

A HNCO bevezetése (1200 L; 1 Langmuir = $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa · s) a tiszta Cu(111) felületre 300 K-en változást nem okozott az Auger-spektrumon, és semmiféle deszorbeálódó terméket nem tudtunk kimutatni, amikor az adszorpció után a felületet 1020 K-re melegítettük. Amikor azonban a tiszta felületet 300 K-en előzőleg oxigénben kezeltük, majd erre HNCO-t vezettünk, jelentős mértékű HNCO-adszorpciót észleltünk. Az adszorpció alatt a gázfázis tömegspektrometriás analízise során víz képződését mutattuk ki; más termék azonban nem keletkezett. Az Auger-spektrumon a nitrogén és a szén KLL jeleit észleltük 384 és 270 eV-nál. Az elektronsugár hatásának vizsgálatakor megállapítottuk, hogy az a nitrogénjel intenzitására nem, a szénjel intenzitására pedig csekély hatást gyakorolt. Jelentősen csökkent viszont az oxigénjel nagysága, amely a C—O kötés elektron indukált disszociációjának lejátszódására utal.

Az 1. ábrán a szén és a nitrogén relatív Augerjel intenzitását tüntettük fel a HNCO-expozíció függvényében. Láthatjuk, hogy a jelek intenzitása már 20–30 L expozíciónál telítési értéket ér el. Amikor a szénjel intenzitását a nitrogénjel intenzitása függvényében ábrázoltuk, lineáris össze-

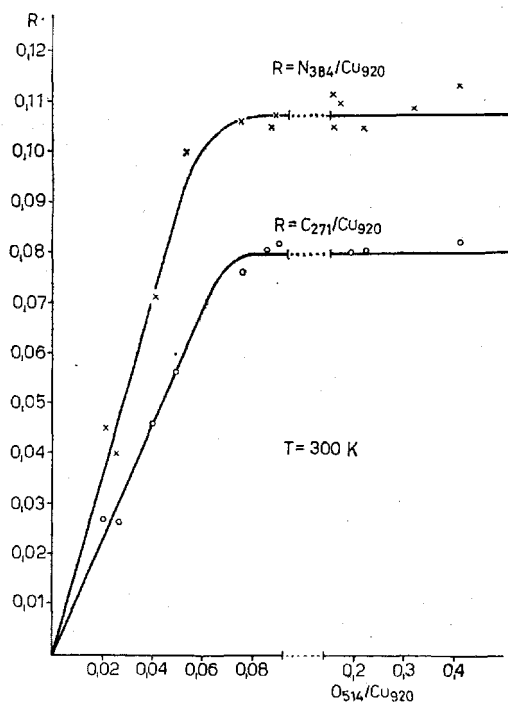
⁵ F. Solymosi, T. Bácsági: J. phys. Chem., 83. 552. 1979.

függést kaptunk. A 2. ábra a preadszorbeált oxigén mennyiségének hatását mutatja a HNCO-adszorpció mértékére. Az oxigén-borítottságot a Bootsma és munkatársai⁶ által meghatározott összefüggésből számítottunk ki, melyet a relatív



1. ábra

A relatív N és C Auger-jelek változása a HNCO-expozíció függvényében. Az oxigénborítottság 0,17 volt



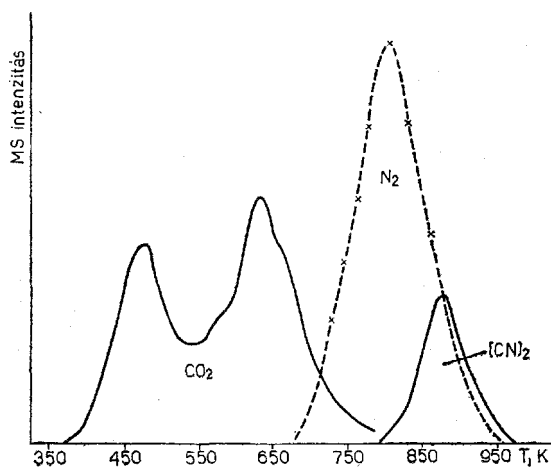
2. ábra

Az oxigénborítottság hatása a HNCO-adszorpció mértékére. A HNCO-expozíció 45 L volt

⁶ F. H. P. M. Habraken, G. A. Bootsma: Surface Sci., 45. 1979.

oxigén Auger-jel (h_O/h_{Cu}) és az ellipszometriás $\delta\Delta$, valamint a $\delta\Delta$ és az oxigén-borítottság között találtak.

A termikus deszorpciós spektrumokat 10 K/sec lineáris fűtésebbességgel vettük fel. A deszorpció



3. ábra

A HNCO-adszorpciót követő hőmérséklet-programozott deszorpciós spektrum. Az oxigénborítottság 0,17 volt

során CO_2 -t ($m/e=44$), N_2 -t ($m/e=28,14$) és C_2N_2 -t ($m/e=52$) találtunk (3. ábra). A szén-dioxid két csúcsban deszorbeálódik, 463 és 633 K-es csúcsmaximummal. A második csúcs magasabb hőmérséklet felőli oldalán egy váll található. Kis HNCO-expozíciónál csak az alacsony hőmérsékletű csúcsot detektáltuk. Az adszorpció növelésével a csúcshőmérséklet (T_{max}) az alacsony hőmérsékletek felé toldott el, és ezzel párhuzamosan a magasabb hőmérsékletű csúcs is kifejlődött, amelynek csúcshőmérséklete független volt a felületi borítottságtól. A CO_2 -képződés aktiválási energiáját a fűtésebbesség-változtatás módszerével számítottuk ki, melynek alapján 46,0 és 82,9 kJ/mol értékeket határoztunk meg.

A nitrogén deszorpciója 700 K fölött kezdődött. Abból a célból, hogy különbséget tegyünk a deszorbeálódó N_2 és CO között, a termikus deszorpciós spektrumot a 14-es tömegszámnál is felvettük. A csúcshőmérséklet a 14-es és 28-as tömegszámnál egyaránt 793–803 K között volt, amely a felületi borítottsággal alig változott. A 14 és 28-as tömegszámok viszonyának kiszámításából arra a következtetésre jutottunk, hogy a 28-as tömegszámú anyag teljes egészében N_2 -ből áll. Az izociánát bomlásában a vizsgált körülmények között CO gyakorlatilag nem képződik. A nitrogén-deszorpció aktiválási energiájára 146,5 kJ/mol értéket kaptunk.

Magasabb hőmérsékleten, 800 K felett, dician-deszorpciót észleltünk. Mennyisége közelítőleg 20%-a volt a deszorbeálódott nitrogénnek. A deszorpció sebességének maximumát 874 K-en találtuk, amely nem függött a felület borítottságától. A dician képződésének aktiválási energiája 169,8 kJ/mol-nak adódott.

Termikus deszorpciós kísérleteinkben különös gondot fordítottunk a H_2 , NH_3 , HCN, NCO,

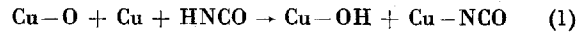
(NCO)₂, HNCO, valamint a H₂O kimutatására. Mérhető mennyiségben azonban a 300 K-en végzett adszorpció után ezeket a termékeket a gáztérben nem sikerült azonosítani.

csak 874 K fölött tűnt el. Ez a veszteségi csúcs valószínűleg a C₂N₂ képződésének a következménye.

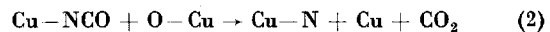
A kísérleti eredmények értékelése

A HNCO adszorpcióját korábban a Pt(110) és a Pt(111) felületeken⁷ tanulmányoztuk. Ezekkel a felületekkel ellentétben a HNCO tiszta Cu(111) lapon 300 K-en nem adszorbeálódott. Az adszorbeált oxigén jelenléte azonban jelentősen módosította a felület adszorpciói sajátosságait és előidézte a HNCO megkötődését. Az adszorbeált oxigén a rézfelületeken hasonlóan elősegítette számos szerves vegyület adszorpcióját is⁸.

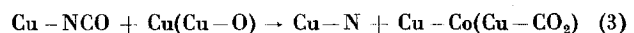
A felületi oxigénnek a HNCO megkötésében játszott szerepének lehetséges magyarázata az lehet, hogy elősegíti a HNCO disszociációját. A hidrogén a felületi oxigénhez kötődik, míg az NCO a szomszédos rézfelületen adszorbeálódik



A HNCO adszorpciójakor vízképződést észleltünk, ami arra mutat, hogy a dehidratáció gyors, és együtt játszódik le az adszorpcióval. Ez a folyamat 300 K-en már valószínűleg teljes, mivel 300 K felett H₂O-t vagy hidrogéntartalmú vegyületet nem tudtunk kimutatni a deszorbeálódó termékek között. Hasonlóan nem észleltünk HNCO-t, NCO-t vagy (NCO)₂-t a gáztérben, amit annak tulajdonítunk, hogy az NCO erősen kötődik a rézfelülethez. A hőmérséklet emelésével először CO₂-képződést észleltünk. Ez azt bizonyítja, hogy az adszorpció fázisban reakció játszódott le. Nézetünk szerint az NCO-csoportok reagálnak a szomszédos felületi oxigénatomokkal CO₂-képződés közben



Egy másik magyarázat az lehet, hogy az NCO, 300 K-en, az adszorpció során szintén disszociál a felületen

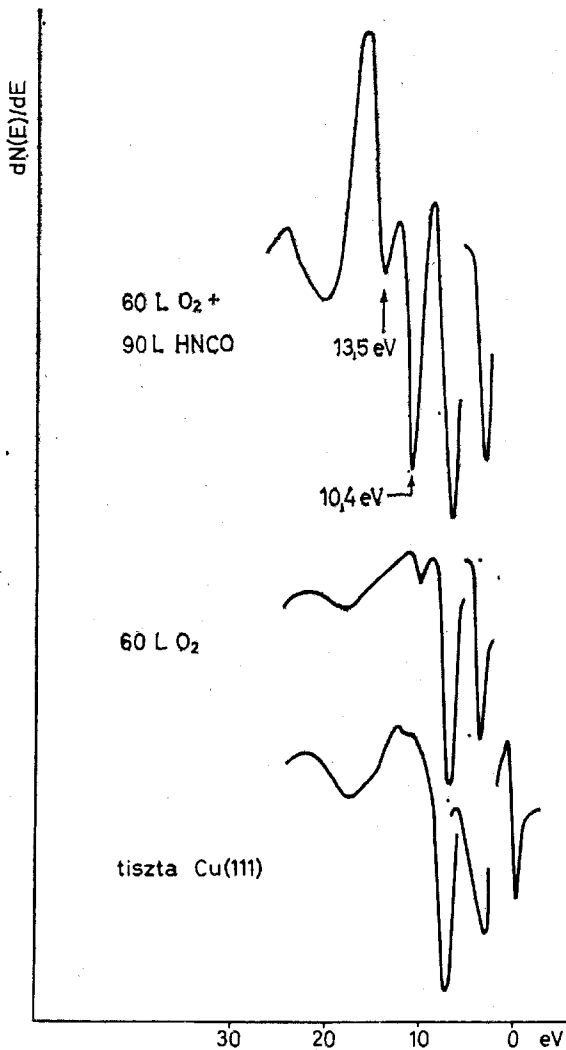


és CO, illetve CO₂ képződik. Ismerve rézfelületen a CO-nak és a CO₂-nak az adszorpciói sajátosságait, ez a magyarázat jelen esetben eléggé valószínűtlen. A CO és a rézfelület közötti kölcsönhatás tanulmányozásakor, más szerzőkkel⁸ egyezésben, csak rendkívül csekély kölcsönhatást észleltünk. Az a tény, hogy a CO₂ két hőmérséklettartományban képződik, azzal értelmezhető, hogy az NCO először a szomszédos oxigénatomokkal reagál, míg a magasabb hőmérsékleten észlelt CO₂-képződést a reagáló anyagok felületi diffúziója előzi meg.

A termikus deszorpciói mérések meglepő eredménye, hogy magasabb hőmérsékleten a deszorpciói termékek között dicitánt (C₂N₂) mutattunk ki. Méréseink szerint a C₂N₂ relatív mennyisége a felületi oxigén-koncentráció csökkenésével nőtt,

⁷ F. Solymosi, J. Kiss: Még nem publikált eredmények.

⁸ J. E. Wachs, R. J. Maddix: J. Catal., 53. 208. 1978.

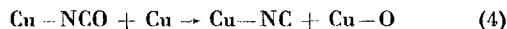


4. ábra

A tisztá Cu(111), az oxigénnel kezelt minta és az erre a felületre adszorbeált HNCO energiavesztési spektruma

A következő kísérletsorozatban felvettük a tisztá, majd az oxigénnel, és végül a HNCO-val borított felület energiavesztési spektrumát. Jelen közleményben csak a legfontosabb eredményekre hivatkozunk. Abban az esetben, amikor 60 L oxigénnek kitett felületre 300 K-en HNCO-t vezetünk, új veszteségi csúcsokat észleltünk 10,4 és 13,5 eV-nál. Mivel a CO ilyen körülmények között a Cu(111) felületen nem adszorbeálódik, mindkét veszteségi csúcsot a kemisorbeált NCO-hoz rendeljük. Amikor a mintát magasabb hőmérsékletre fűtöttük, 443 K fölött mindkét csúcs intenzitása csökkent. A 13,5 eV-os veszteségi csúcs 650–707 K között teljesen eltűnt. A stabilisabb 10,4 eV-os veszteségi csúcs 874 K-ig jelen volt. A spektrumokon 707 K fölött egy új, kis intenzitású csúcsot észleltünk 12,6 eV-nál, amely

ami arra mutat, hogy képződése a 2. reakciólépés lejátszódása után, tehát az oxigénatomok elfogyása után megy végbe a következő reakció szerint



Mivel CN-gyököket a gáztérben nem tudunk ki-mutatni, feltételezhetjük, hogy a CN-gyökök a deszorpció előtt rekombinálnának.

Összefoglalás

Kísérleteink szerint a HNCO 300 K-en a tiszta Cu(111) felületen nem adszorbeálódik. Az előzetesen oxigénezett felületen azonban jelentős HNCO-adszorpciót észleltünk, víz képződése közben. A minta Auger analízise során C, N és O jeleket mutattunk ki. Az N és a C relatív intenzitásának aránya a borítottság növelésével azonos maradt. HNCO-adszorpció hatására az energiavesztései spektrumokon új csúcsokat kaptunk, amelyek sem a CO, sem az atomos nitrogén adszorpciójakor nem jelentkeztek. A minta felfűtésekor HNCO, NCO vagy (NCO)₂ deszorpciót nem észleltünk. 400 K felett az adszorbeált NCO-csoport reakcióba lépett az adszorbeált oxigénnel. A felületi reakcióban

képződött termékek a következő hőmérsékleten deszorbeálódtak: CO₂ 463 és 633 K-en, N₂ 793 K-en és C₂N₂ 874 K-en.

Interaction of HNCO with Cu(111) surface *F. Solymosi and J. Kiss*

When clean Cu(111) was exposed to HNCO at 300 K, no adsorption occurred. When the surface was predosed with oxygen, however, HNCO adsorbed with concomitant release of water. Auger analysis of the sample showed signals of C, N and O. The ratio of the relative intensities of the N and C signals remained the same with the increase of the coverage. ELS showed losses which were not observed during the adsorption of either CO or atomic N. No HNCO was desorbed as such, and neither NCO nor (NCO), were detected during the desorption. The main products were CO₂ (463 and 633 K), N₂ (793) and C₂N₂ (874 K).

Szeged, József Attila Tudományegyetem, Általános -és Fizikai-Kémiai Tanszéke. Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoport.

Érkezett: 1980. X. 15.