

A HNCO adszorpciójának és bomlásának vizsgálata Cu(111) felületen Auger-, elektron energiaveszteségi és termikus deszorpciós spektroszkópiával*

SOLYMOSI FRIGYES és KISS JÁNOS

MTA, Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoport, 6701 Szeged, Dóm-tér 7, Pf. 105

Jelen közleményünk részét képezi annak a programnak, amely arra irányul, hogy mélyebb betekintést nyerjünk a fémek által katalizált NO + CO reakció során végbemenő felületi folyamatok természetébe. Részletes infravörös spektroszkópiai vizsgálatokból kitűnt, hogy a hordozott fémek által katalizált NO + CO reakcióban izocianát (NCO) felületi komplex képződik¹⁻³. Az izocianát víz jelenlétében ammóniává alakul⁴, amely folyamat elsősorban felelős azért, hogy a kipufogógázok katalitikus átalakításakor NH₃ képződik.

Bár az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok számos információt szolgáltattak az NCO képződésének folyamatáról különböző hordozókon, viszonylag kevés adat áll rendelkezésünkre az NCO és a fém közötti kötésre és az NCO reakcióképességre vonatkozóan. Ennek elsődleges oka az, hogy az oxid-hordozó jelentősen befolyásolja a fémre képződő NCO sajátságait³⁻⁵.

A jelen munka célja az, hogy az NCO és a Cu(111) felület közötti kölcsönhatás néhány részletét feltárja. Mivel az NCO-t nem lehet létrehozni a NO + CO reakcióval kis nyomáson, ezt a problémát úgy próbáltuk megoldani, hogy izociansavat, HNCO-t adszorbeáltattunk a felületre.

Kísérleti rész

A kísérleteket rozsdamentes acélból készült ultra-vákuumba (10⁻¹⁰ mbar) leszívható analízáló kamrában végeztük. Az Auger-elektronok analizálásához, valamint az energiaveszteségek elemzéséhez hengertűkör-analizátort (CMA) használtunk. A diffrakciós képet (LEED) három rácscs analízátorral (RFA) vettük fel. A gázfázis összetételét kvadrupol tömegspektrométerrel elemeztük. Az ultra-vákuumot ion-getter és titánszublimációs pumpával állítottuk elő.

Az Auger-elektronokat elektronütöközéses gerjesztéssel állítottuk elő. Az Auger-spektrumokat $dN(E)/dE$ formában vettük fel. 3 V modulációt alkalmaztunk. A gerjesztő elektronok energiája 2,5 kV, a mintán folyó áram 1–10 μ A volt. 3 V/s felvételi sebességet alkalmaztunk.

Az energiaveszteségi spektrumokat $N(E)$ és $dN(E)/dE$ formában vettük fel normál elektronütöközés mellett. A primer elektronsugár energiáját 20–125 eV, az elektrónáramot 0,2–1,0 μ A között változtattuk. Moduláló feszültségként 200 mV-ot alkalmaztunk.

* A dolgozat angol nyelven is megjelent. Surface Science, 104. 181. 1981.

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. Raskó: Z. Phys. Chem. (NF) 120. 79. 1980; és az ott található hivatkozások.

⁴ F. Solymosi, J. Kiss, J. Sárkány: Proc. 7th Intern. Vacuum Congr. and 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces, Ed. R. Dobrozemsky et al. (Vienna, 1977) 819. o.

⁵ F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány: J. Catal., 55. 336. 1978.

Az orientált kristályt (átmérő: 6 mm, vastagság: 1,5 mm) a „Material Research Corporation”-tól vásároltuk. A mintát mechanikusan políroztuk és réz mintatartóba helyeztük. A kristályt közvetett módon fűtöttük izzó wolfram-spirál segítségével. A hőmérsékletet NiCr-Ni termoelemmel mértük, amelyet a kristály oldalához helyeztünk. A felületet többször megismételt argon-ion bombázással (600 V, 3 μ A), illetve 970 K-re történő fűtéssel tisztítottuk.

A HNCO-t telített KOCN és 95%-os H₃PO₄ reakciójával állítottuk elő⁶. A terméket többszöri desztillációval tisztítottuk nagyvákuum és ultra-vákuum körülmények között. A HNCO-t egy kisegítő vákuum-kamrából vezettük egy rozsdamentes acélból készített kapillárison keresztül a mintához. A kapilláris átmérője: 0,8 mm, a minta és a kapilláris távolsága: 0,5–1 cm volt.

A kísérleti eredmények ismertetése

1. Adszorpció tiszta Cu(111) felületen

A HNCO bevezetése (1,2 $\times 10^3$ L, 1 L = $= 1,33 \cdot 10^{-4}$ 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 (1. ábra).

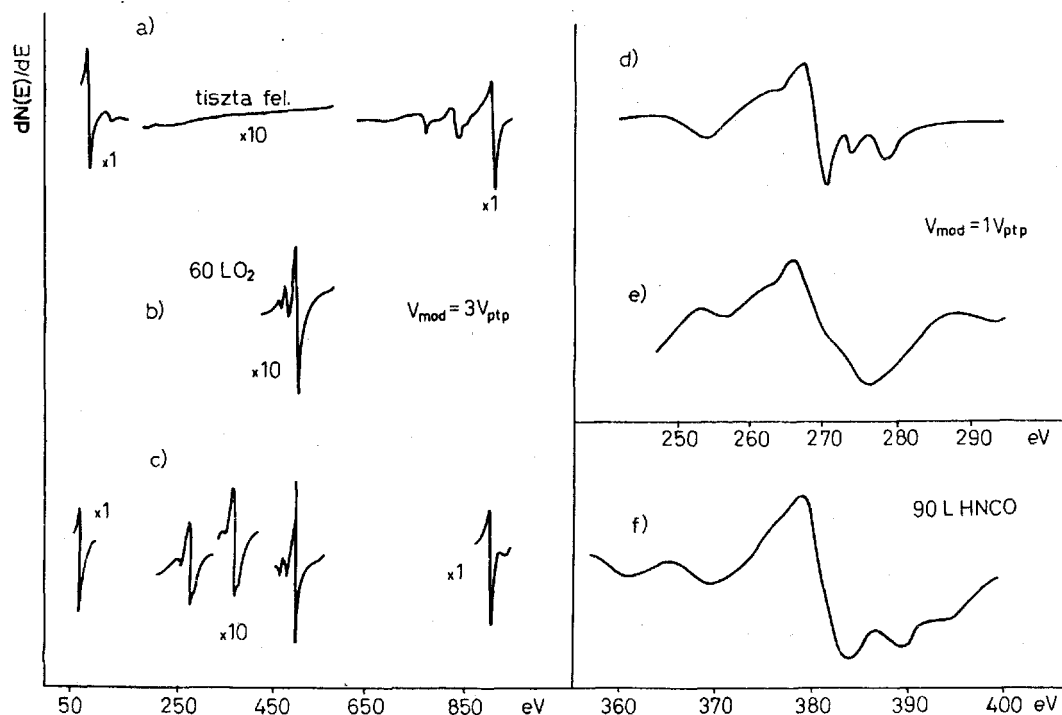
Korábbi vizsgálatokkal egyezően, Auger-spektroszkópiával kimutatható CO-adszorpciót vagy diszproporcionálódást 300 K-en nem észleltünk (expozíció $\leq 2 \cdot 10^3$ L). Ugyancsak nem észleltünk kölcsönhatást a CO₂ és a tiszta Cu(111) felület között (expozíció $\leq 1 \cdot 10^3$ L) sem.

2. A HNCO adszorpciójának vizsgálata oxigénnel borított felületen: Auger-spektroszkópiai vizsgálatok

Az oxigén adszorpcióját 300 K-en végeztük. LEED-vizsgálatokkal extra-pontokat nem észleltünk, ugyanakkor a háttérintenzitás jelentősen megnövekedett. A 2. ábrán a relatív oxigén Auger-jel intenzitását ($h_O/h_{Cu} = O_{514}/Cu_{920}$) láthatjuk, amelyet a második derivált Auger-spektrumából nyertünk, az oxigén-expozíció függvényében. A nagyobb borítottság értékeket a 10⁻³–10⁻⁴ Pa nyomástartományban értük el. Az abszolút borítottság értékét a *Bootsma* és munkatársai⁷ által meghatározott összefüggésből számítottuk ki, melyet a relatív oxigén Auger-jel és az ellipszometriás δA , valamint a δA és az oxigén-borítottság között találtak. Becslésük alapja az volt, hogy Cu(110) felületen a teljes oxigén-borítottságnál (2 \times 1)-es LEED struktúrát észleltek, amely azt jelenti, hogy az O atom/felületi Cu atom viszonya 0,5, tehát

⁶ F. Solymosi, T. Bánsági: J. Phys. Chem., 83. 552. 1979.

⁷ F. H. P. M. Habraken, E. P. Kieffer, G. A. Bootsma: Surf. Sci., 83. 45. 1979.



1. ábra

A Cu(111) felület Auger-spektrumai: (a) a tiszta és a 300 K-en 100 L HNCO-val exponált felület; (b) 300 K-en 60 L O_2 -nel exponált felület ($\theta \approx 0,17$); (c) oxigénnel preadszorbeált felület ($\theta \approx 0,17$), amelyre 90 L HNCO-t vezetünk 300 K-en; (d) a szén Auger-spektruma a HNCO-expozíció után; (e) a szén Auger-spektruma a CO elektron-indukált disszociációja után; (f) nitrogén Auger-spektruma a HNCO-expozíció után. ($1L = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)

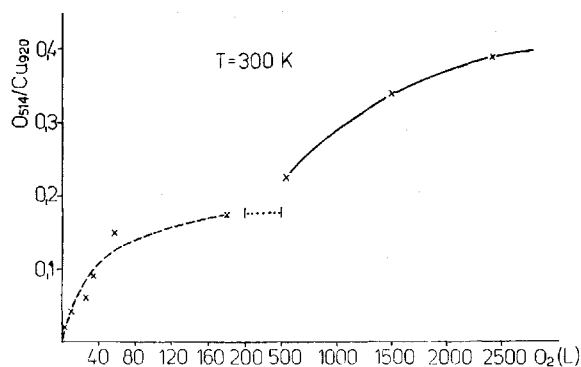
$\theta \approx 0,5$. A továbbiakban feltételezték, hogy a Cu 920 eV-os Auger-jele egyenlő az (111) és (110) orientációjú felületeken.

Az oxigénnel kezelt felületre ($\theta_0 \approx 0,17$) HNCO-t adszorbeáltatva az Auger-spektrumokon a N és C KLL-jeleket észleltük 384 és 271 eV-nál, valamint egy csekély oxigénjel-növekedést 514 eV-nál (1. ábra). Az adszorpció alatt a gázfázis tömegspektrometriás analízise szerint víz képződött. Más terméket kimutatni nem tudtunk, noha a mintánk a legkedvezőbb helyzetben, az analizáló fej előtt 10 mm-re volt. A HNCO adszorpciója az oxigénnel kezelt felületen a LEED képen nem eredményezett változást.

Mivel a C—O kötés meglehetősen érzékeny az elektronütökés hatására, részletesen vizsgáltuk

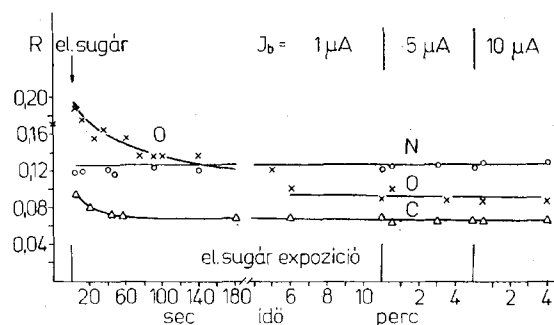
az elektron fluxus hatását az adszorbeátum Auger-jeleinek intenzitására. Először 2,5 eV-os elektron-sugarat alkalmaztunk, a mintán folyó áram $1 \mu\text{A}$ volt. Még ebben az esetben is jelentős csökkenést észleltünk az oxigénjel intenzitásában (3. ábra). Az áram további növelése csak csekély változást okozott. $10 \mu\text{A}$ alkalmazásakor már az első felvételnél a végső, kis intenzitású, oxigénjelet kaptunk. Az elektronáram lényegesen kisebb hatást gyakorolt a C jel intenzitására, ugyanakkor nem tapasztaltunk változást a N jelek intenzitásának követésekor, még akkor sem, ha viszonylag nagy elektronáramot használtunk (3. ábra).

Abból a célból, hogy minimálisra csökkentsük az elektronáram okozta hatásokat, az Auger-



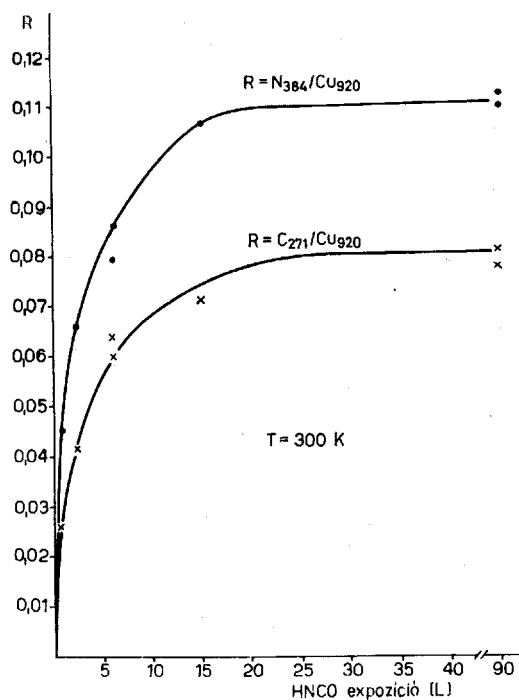
2. ábra

Az oxigén 514 eV-os és a Cu 920 eV-os csúcsának az aránya az oxigén-expozíció függvényében



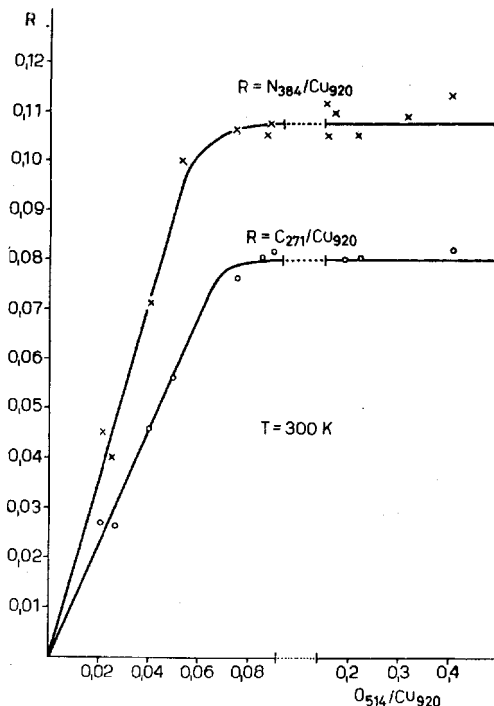
3. ábra

Az elektronáram és az elektron-expozíció hatása a N, C és az O relatív Auger-jel intenzitására. Az oxigén-borítottság $\approx 0,17$. A Cu(111) felületet 90 L HNCO-val exponáltuk 300 K-en. Primer elektron-energia 2,5 kV. ($R = O_{514}/Cu_{920}$ (x); N_{384}/Cu_{920} (o); C_{271}/Cu_{920} (Δ). ($1L = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)



4. ábra

A nitrogén és szén relatív Auger-jel intenzitásának függése a HNCO-expozíciótól. A felületet előzőleg 60 L O_2 -nel exponáltuk 300 K-en ($\theta \approx 0,17$). (1 L = $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa.s)



6. ábra

A C és N relatív Auger-jel intenzitásának függése az oxigén-borítottsággal

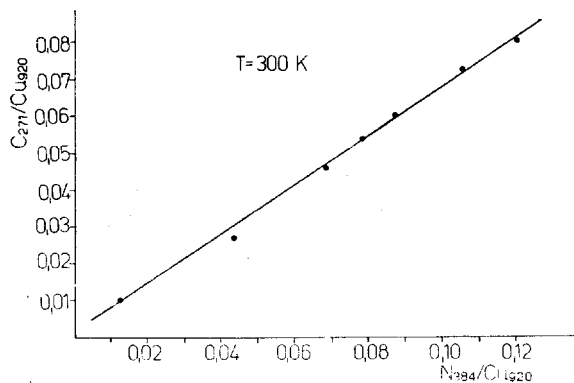
spektrumok felvételekor először minden esetben a fontosabb jeleket rögzítettük.

Részletes Auger-spektroszkópiai vizsgálatainkból kitűnt, hogy a HNCO adszorpciója után a szén főcsúcsa (271 eV) fölött két kisebb csúcs is előáll 3, ill. 7 eV-tal nagyobb energiáknál (1. ábra). Ilyen viselkedést nem tapasztaltunk, amikor felületi szent hoztunk létre a gázfázisú CO nagy energiájú elektronokkal végzett bombázása révén. Ezek a különbségek valószínűleg annak tulajdoníthatók, hogy az adszorbeált molekulák különböző kémiai környezetben vannak, amelyek befolyásolják az Auger-jelek alakjait⁸⁻¹⁰. A fentiekhez hasonlóan a nitrogénjelek is finomszerkezetet mutatnak. Két kisebb csúcsot észleltünk 5 és

10 eV-tal magasabban, és 15, ill. 23 eV-tal alacsonyabban a főcsúcshoz (384 eV) viszonyítva.

A 4. ábrán a relatív N és C jeleket ábrázoltuk a HNCO-expozíció függvényében. Látható, hogy mindkét jel állandó értéket ér el 20–25 L HNCO-expozíció felett. Amikor a relatív C jelet ábrázoltuk a N jel függvényében, egyenest kaptunk (5. ábra).

A 6. ábra az oxigén-borítottság függvényében mutatja a HNCO-felvételt. Ezekben a kísérletekben a HNCO-expozíció 90 L volt. A N és C jelek lineárisan növekednek az oxigén-borítottsággal $h_O/h_{Cu} \approx 0,06$ -ig, amely $\sim 0,05$ -ös borítottságnak felel meg. A legnagyobb értéket $\theta_O \approx 0,07$ -nél érték el. Az oxigén-borítottság további növelése észrevehetően nem növelte meg a HNCO-adszorpció mértékét.



5. ábra

A szén relatív Auger-jel intenzitása a nitrogénjel függvényében oxigénnel borított felületen ($\theta \approx 0,17$) különböző HNCO-borítottságoknál

3. Termikus deszorpció vizsgálatok

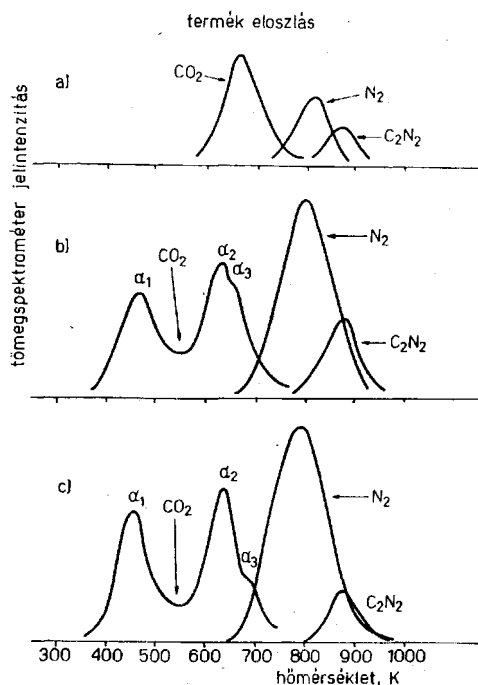
A termikus deszorpció spektrumokat 10 K s^{-1} lineáris fűtéssebességgel vettük fel. A deszorpció során CO_2 -t ($m/e = 44$), N_2 -t ($m/e = 28$ és 14) és C_2N_2 -t ($m/e = 52$) találtunk (7. ábra). Kémlítettünk még H_2 -, NH_3 -, HCN -, $HNCO$ -, NCO -, $(NCO)_2$ - és H_2O -re, pozitív eredmény nélkül.

A CO_2 képződése érzékenyen függött a preadszorbeált oxigén mennyiségétől. Nagyon kis oxigén-borítottságnál ($h_O/h_{Cu} \approx 0,018$) csak egy

⁸ M. P. Hooker, J. T. Grant: Surf. Sci., 62. 21. 1977.
J. T. Grant, M. P. Hooker: Solid State Commun., 19. 111. 1976.

⁹ J. G. McCarty, R. J. Madix: J. Catal., 48. 422. 1977.

¹⁰ E. Umbach, J. C. Fuggle, D. Menzel: J. Electron Spectrosc., 10. 15. 1977.



7. ábra

Hőmérséklet-programozott deszorpciós spektrum a HNCO-deszorpció után. $T_{\text{adsz}} = 300$ K. Előzőleg a felületet (a) 1,2 L O_2 -nel, (b) 60 L O_2 -nel, (c) 1700 L O_2 -nel exponáltuk. A HNCO-expozíció 90 L volt. A görbéket nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal. (1 L = $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa.s)

CO_2 csúcsot (α_3) kaptunk 670 K-nél. Nagyobb oxigén-borítottságnál ($h_O/h_{Cu} \approx 0,10$) a deszorbeálódott gázok mennyisége jelentősen megnőtt. A CO_2 két fő csúcsban deszorbeálódott 463 K (α_1) és 633 K (α_2) hőmérsékleteken. 670 K-nél csak egy vállat találtunk.

A nitrogén deszorpciója minden esetben 700 K felett kezdődött. Lehetőségként felmerült, hogy a 28-as tömegszámnál mért ionáramhoz a N_2 -en kívül a CO is hozzájárul, ezért azonos körülmények között méréseket végeztünk a 14-es tömegszámnál is. A két tömegszámnál végzett mérések összehasonlításából kitűnt, hogy CO a felületi reakcióban nem képződik. Magasabb hőmérsékleten, 800 K felett, C_2N_2 -deszorpciót észleltünk. A deszorbeálódott gázok aránya, a CO_2/C_2N_2 és N_2/C_2N_2

1. táblázat

Az oxigén-borítottság hatása a CO_2 és a termikus deszorpciókor talált termékek jelarányaira

	$h_O/h_{Cu} = 0,018$ $\theta \sim 0,02$	$h_O/h_{Cu} = 0,17$ $\theta \sim 0,17$	$h_O/h_{Cu} = 0,35$ $\theta \sim 0,35$
CO_2	0,51	1,30	1,43
$\frac{CO_2}{C_2N_2}$	3,1	4,0	5,9
$\frac{N_2}{C_2N_2}$	2,5	3,5	5,7
$\frac{N_2}{CO_2}$	0,80	0,78	0,87

az oxigén-borítottsággal nőtt, míg a CO_2/N_2 állandó maradt (1. táblázat).

A következő mérésorozatban az oxigén-borítottságot tartottuk állandó értéken ($h_O/h_{Cu} = 0,17$) és a HNCO-expozíciót változtattuk. Kis HNCO-expozíciónál csak a CO_2 alacsony hőmérsékletű (α_1) deszorpciós csúcsát észleltük ($T_{\text{max}} = 513$ K). Az expozíció növelésével a deszorpció csúcshőmérséklete az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott, ezzel párhuzamosan a magasabb hőmérsékletű állapotok (α_2, α_3) is kifejlődtek. Ezek csúcshőmérsékletei nem függtek a HNCO-expozíciótól. A deszorpció kinetikai paramétereit különböző módon számítottuk ki. Az adatokat a 2. táblázatban közöljük.

A nitrogén deszorpciós csúcshőmérséklete 793–803 K között változott, azaz alig függött a HNCO-és az oxigén-borítottságtól. A nitrogén-deszorpció aktiválási energiája 146,5 kJ/mol-nak adódott, mely lényegesen nagyobb, mint a CO_2 -képződés aktiválási energiája (8. ábra).

A C_2N_2 -deszorpció csúcshőmérséklete 874 K volt, mely nem változott a HNCO-expozícióval. A számított deszorpciós aktiválási energia 169,8 kJ/mol-nak adódott (2. táblázat).

A következőkben a HNCO-val borított felületet különböző hőmérsékletekre fűtöttük és vizsgáltuk az Auger-spektrumok változásait. Az eredmények jó egyezést mutattak a termikus deszorpciós vizsgálatok eredményeivel. A nitrogénjel

2. táblázat

Az izocianát bomlásának jellemző adatai az oxigénnel borított Cu(111) felületen

Állapot	T_p (K)	E^* (kJ/mol)	k_p^* (s^{-1})	E^{**} (kJ/mol)	k_p^{**} (s^{-1})
$CO_2(\alpha_1)/HNCO$	513–463	46,0		66,0	
$CO_2(\alpha_2)/HNCO$	633	83,9	7×10^5	98,0	$1,2 \times 10^7$
$N_2/HNCO$	793	146,5	$5,1 \times 10^9$		
$C_2N_2/HNCO$	874	169,8	4×10^{11}	158,3	$1,4 \times 10^9$

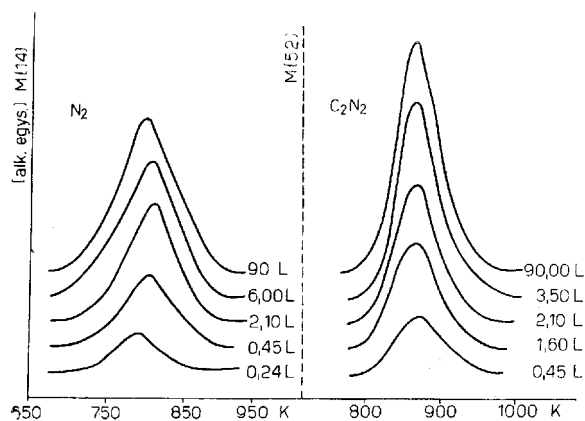
Az A_(α)/B jelölés a B gáz adszorpcióját követő A gáz α állapotú deszorpciós csúcsát jelenti.

* A fűtésebbesség változtatás módszerével számított értékek¹¹.

** A Chan és munkatársai¹² által kialakított approximációs módszer alapján számított értékek.

¹¹ P. A. Redhead: Vacuum, 12. 203. 1962.

¹² C. M. Chan, R. Avis, W. H. Weinberg: Appl. Surface Sci., 1. 360, 377. 1978.



8. ábra

A nitrogén ($m/e = 14$) és a C_2N_2 ($m/e = 52$) deszorpció spektrumai a HNCO-adszorpció után. A Cu(111) felületet előzőleg a 60 L O_2 -nel exponáltuk 300 K-en. (1 L = $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa.s)

700 K-ig nem változott, ugyanakkor a szén- és oxigénjel 400 K felett csökkenő tendenciát mutatott. 750 K felett csak N és C jelet észleltünk közel egyenlő intenzitásban. A hőmérséklet növelésével mindkét jel tovább csökkent, ill. eltűnt.

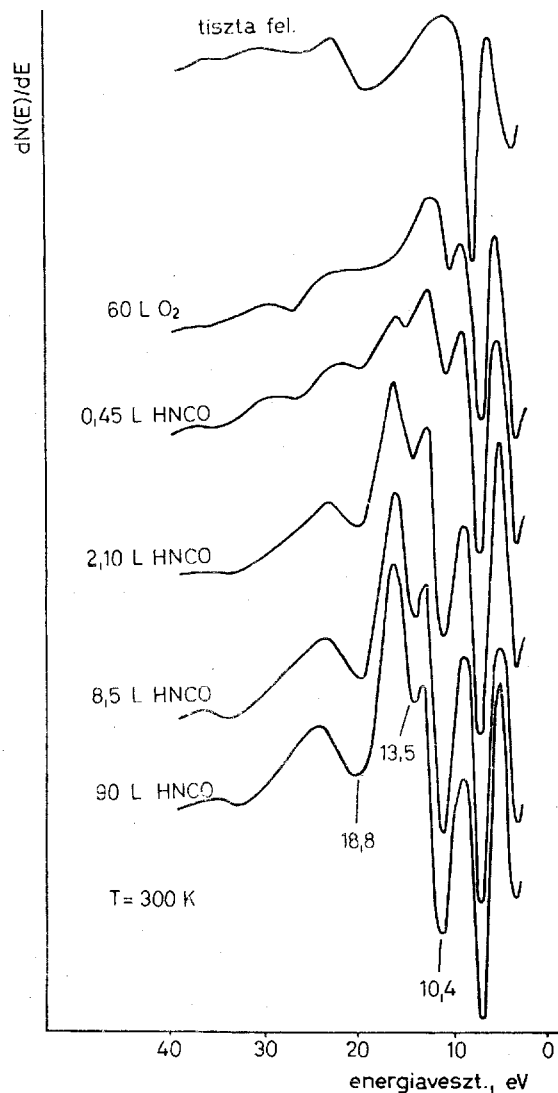
4. Energiaveszteségi spektroszkópiai vizsgálatok

Az elektron energiaveszteségi spektroszkópia számos megfigyelés és jelenség értelmezéséhez nyújt segítséget a fémek elektronszerkezete, valamint a fémek és gázok közötti kölcsönhatás vizsgálatában. Mivel a gázok adszorpciója főként a felületi plazmon veszteségeket befolyásolja, így lehetőség nyílik a térfogati és felületi plazmon megkülönböztetésére.

Először a tiszta Cu(111) felületről történő rugalmas elektronszórás mértékét határoztuk meg 20–125 eV primer elektronenergia alkalmazása mellett. A maximális visszaszórás 70 eV-nál észleltük, amely jó egyezésben van Kessler és Thieme¹³ eredményeivel. A további vizsgálatokat 70 eV primer energiánál végeztük, a mintán folyó áram 0,2 μA volt.

A tiszta Cu(111) felület karakterisztikus energiaveszteségeit 2,7, 4,8, 7,1, 18,8 és 26 eV-nál találtuk, amelyek nem változtak a primer elektronenergiával. Az oxigénnek a Cu(111) felületen történő adszorpciója (60 L) megnövelte a rugalmas visszaszórás nagyságát és a réz 2,7 eV-os veszteségi csúcsát, de jelentősen csökkentette a 18,8 eV-os csúcs intenzitását. A 7,1 eV-os veszteségi csúcs 6,5 eV-ra toldott. Egy új csúcsot figyeltünk meg 9,3 eV-nál (9. ábra).

Abban az esetben, amikor 300 K-en a 60 L oxigénnel exponált Cu(111) felületre HNCO-t vezetünk, új veszteségi csúcsokat észleltünk 10,4 és 13,5 eV-nál (9. ábra). Ezeknek, valamint az elasztikus csúcsnak az intenzitása növekedett a HNCO-expozícióval 10 L-ig, ugyanakkor az adszorbeált



9. ábra

Az oxigénnel preadszorbeált ($\theta \approx 0,17$) Cu(111) felület elektron energiaveszteségi spektrumai különböző HNCO-expozíciók után. Az összehasonlítás kedvéért feltüntettük a tiszta Cu(111) felület spektrumát is. ($E_q = 70$ eV; $I = 0,2 \mu A$)

oxigénhez tartozó veszteségi csúcs (9,3 eV-nál) csökkent. Meg kell jegyezni, hogy a réz 18,8 eV-os csúcsának intenzitása, mely az oxigén-adszorpció hatására csökkent, a HNCO-expozíció növelésével nőtt és 10 L körül az eredeti értéket érte el.

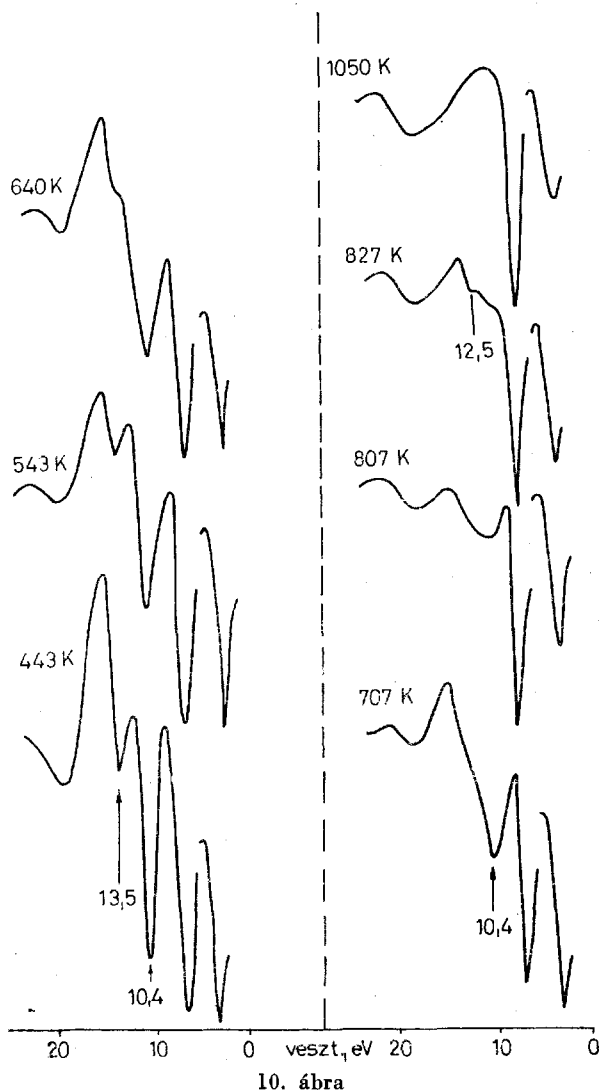
Az energiaveszteségi spektrumokat felvettük, amikor a HNCO-val borított felületet különböző hőmérsékletekre fűtöttük. Az eredményeket a 10. ábrán mutatjuk be. Mind a 10,4, mind a 13,5 eV-os csúcs intenzitása 443 K-ig változatlan volt. A 13,5 eV-os csúcs 650–707 K között tűnt el. A 10,4 eV-os csúcs stabilisabb volt, még 874 K-es kezelés után is megfigyeltük. 707 K felett egy új csúcsot észleltünk váll formájában 12,6 eV-nál, amelyet csak 874 K fölé történő fűtéssel tudtunk eltávolítani. A tiszta és az oxigénnel kezelt Cu(111) felületen a CO , CO_2 és az aktivált nitrogén nem okozott változást a veszteségi spektrumokon.

¹³ J. Kessler, F. Thieme: Surf. Sci., 67. 405. 1977.

3. táblázat

A különböző adszorbeátumokkal borított rézfelületen észlelt elektron energiaveszteségek

Tiszta fém (eV)	Új veszteségek az adszorpció után					Irod.	
	HNCO		CO		O		C ₂ N ₂
2,7 4,8 7,1 18,8 26	10,4	13,5			9,3	10,4 12,5	jelen munka
4,5 7,7 10,5 19,0 27,5 39			4,5	13,5			28
3,4 4,7 7,7 19,8			4,7	(10) 13,8			13

10. ábra
Elektron energiavesztési spektrumok, miután a 90 L HCNCO-val exponált felületet különböző hőmérsékletekre fűtöttük. (A fűtéssebesség 10 Ksec⁻¹)

A 3. táblázatban összefoglaltuk a veszteségi energiákat. Az összehasonlítás kedvéért néhány, irodalomból vett értéket is feltüntettünk.

A kísérleti eredmények értelmezése

A HCNCO adszorpcióját korábban Pt(110) és Pt(111) felületeken vizsgáltuk¹⁴. Ezekkel a felületekkel ellentétben a HCNCO a tiszta Cu(111)

felületen nem adszorbeálódott. Adszorbeált oxigén jelenléte azonban jelentősen befolyásolta a felület adszorpciói sajátosságait és előidézte a HCNCO megkötődését. A HCNCO-adszorpció mértéke lineárisan változott a felületi oxigén-koncentrációval, $\theta_0 = 0,05$ -ig. Teljes HCNCO-borítottságnál $9,5 \pm 0,5 \times 10^{13}$ molekula/cm² felületi koncentrációt számítottunk. A felületi koncentráció kiszámításánál figyelembe vettük a h_N/h_{Cu} Auger-intenzitásarány és a nitrogén-borítottság közötti összefüggést, amelyet külön kísérletben határoztunk meg a Cu(111) felületen az atomos nitrogén adszorpciójával. A HCNCO kezdeti tapadási együtthatójára a nitrogén Auger-jelek változása alapján (4. ábra) a 0,11 értéket kaptuk.

A réz felületén adszorbeálódott oxigén hatására vonatkozóan Madix és munkatársai¹⁵ kimutatták, hogy a Cu(110) felületen preadszorbeált oxigén jelentősen növeli a CH₃OH, C₂H₅OH, HCHO és a HCOOH adszorpcióját. A közelmúltban a nagy felbontóképességű elektron energiavesztésspektroszkópia segítségével megállapították, hogy a Cu(111) felületen kemisorbeált oxigén és alkoholok közötti kölcsönhatás során (CH₃O—Cu) és (C₂H₅O—Cu) felületi komplexek képződnek¹⁶.

Mielőtt rátérnénk eredményeink részletes diskussziójára, röviden foglalkoznunk kell a Cu és az O₂ kölcsönhatásával. Az oxigén adszorpcióját Cu(111) felületen kevésbé vizsgálták, mint más rézfelületeken. Ezen a felületen a LEED-vizsgálatok nem mutattak rendezett fázis kialakulására¹⁷⁻²⁰. Bootsma és munkatársai⁷ az O₂, ill. az N₂O adszorpcióját a Cu(111) felületen ellipszometriával és Auger-elektron spektroszkópiával vizsgálták. Kísérleteik szerint az oxigén disszociatív adszorbeálódik. A kezdeti tapadási koefficiens értéke $\sim 10^{-3}$, az adszorpció aktiválási energiája 9–16 kJ/mol.

Az adszorbeált oxigén kölcsönhatása a HCNCO-val

Az adszorbeált oxigén egyik lehetséges szerepe a HCNCO-adszorpció előidézésében az lehet, hogy elősegíti a HCNCO disszociatív adszorpcióját, amely

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

¹⁵ R. J. Madix: Surf. Sci., 89. 540. 1979.

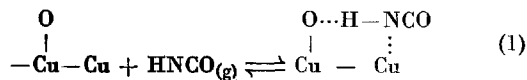
¹⁶ B. A. Sexton: Surf. Sci., 88. 299. 1979.

¹⁷ G. Ertl: Surf. Sci., 6. 208. 1967.

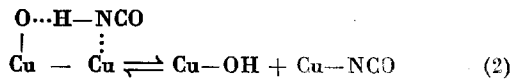
¹⁸ G. W. Simmons, D. F. Mitchell, K. R. Lawless: Surf. Sci., 8. 130. 1967.

¹⁹ A. Oustry, L. Lafourcade, A. Escaut: Surf. Sci., 40. 545. 1973.

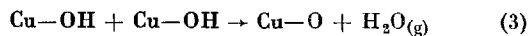
a következő átmeneti állapoton keresztül mehet végbe:



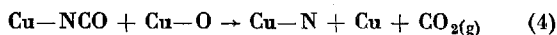
A hidrogén az oxigénhez kapcsolódik, míg az NCO a szomszédos üreshelyen adszorbeálódik:



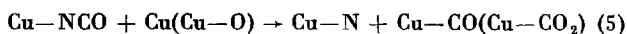
A HNCO adszorpciójaker víz képződött, jelezvén, hogy a felület dehidratáciája



gyors és együtt megy végbe az adszorpcióval. Ez a folyamat gyakorlatilag 300 K-en már teljes volt, H₂O-t vagy más hidrogéntartalmú vegyületet a deszorbeálódó termékek között nem találtunk. Ez az eredmény egyezésben van Roberts és munkatársainak²¹ a felületi OH-csoport stabilitására vonatkozó megfigyelésével Cu(111) felületen. Mivel HNCO-t, NCO-t és (NCO)₂-t nem tudtunk kimutatni a gáztérben, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az NCO erősen kötődik a réz felületéhez és NCO formában nem deszorbeálódik. A hőmérséklet emelésével CO₂-képződést észleltünk először, amely azt jelzi, hogy az adszorpció fázisban reakció ment végbe. Nagyon valószínűnek látszik, hogy az NCO-csoport a szomszédos helyen levő oxigénatommal reagált, amelyet CO₂-deszorpció követett:



Egy másik magyarázat az lehet, hogy az NCO disszociált 300 K-en a réz felületén:



Ez a folyamat minden valószínűség szerint lejátszódik a Pt-felületeken¹⁴. A CO- és CO₂-nak a Cu-felületeken mutatott adszorpcióis sajátosságai azonban ezt a magyarázatot nagyon valószínűtlenné teszik. Nem, vagy csak nagyon csekély kölcsönhatást észleltünk 300 K-en a CO, ill. a CO₂ és a tiszta Cu(111) felület között. A Co Cu(111) felületen csak alacsony hőmérsékleten, 140 K-en adszorbeálódik^{13, 22-24}. A CO-adszorpció ezen a hőmérsékleten $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (R 30°) LEED struktúrát adott²⁴. Az adszorbeált CO már 170 K körül deszorbeálódik a felületről. Az adszorpció aktiválási energiájára 50 kJ/mol értéket adtak meg. A CO deszorpciójaker mért kilépési munka változásából szintén arra az eredményre jutottak, hogy a CO 190 K-en teljesen eltávolítható a felületről¹³.

²⁰ L. McDonnell, D. P. Woodruff: Surf. Sci., 46. 505. 1974.

²¹ Chak-tong Au, J. Breza, M. W. Roberts: Chem. Phys. Letters, 66. 340. 1979.

²² G. Ertl: Surf. Sci., 7. 309. 1967.

²³ J. Pritchard: J. Vacuum Sci., Technol., 9. 895. 1972.

²⁴ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta: Solid State Commun., 17. 613. 1975.

Lehetőségként felmerülhetne, hogy a felületi oxigén a Cu felületen megnöveli a CO, ill. CO₂ tapadási koefficiensét. Kísérleteink szerint azonban a CO és CO₂ nem adszorbeálódik az oxigénnel preadszorbeált Cu(111) felületen sem. Ez a megfigyelés összhangban von Wachs és Madix²⁵ Cu(110) felületen végzett vizsgálatai eredményeivel. Összehasonlításként megvizsgálták a tiszta és a részlegesen oxidált felületeken a CO és CO₂ adszorpcióját 180 K-en. Azt találták, hogy az oxigénatomok jelenléte csökkenti a CO és CO₂ tapadási valószínűségét, ami valószínűleg annak tulajdonítható, hogy az oxigén csökkenti a CO és CO₂ számára alkalmas adszorpció helyek számát.

A fenti megfigyelések alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az NCO stabilis 300 K-en a Cu(111) felületen. Megjegyezzük, hogy a részlegesen oxidált rézfelületen az NCO stabilitására vonatkozó infravörös spektroszkópai vizsgálataink további bizonyítékot szolgáltatottak az NCO létezésére rézfelületen. A Cu/SiO₂ kontakton adszorbeált HNCO 2210 cm⁻¹-nél adott elnyelési sávot, amely Cu---NCO-hoz rendelhető. Ennek a sávnak a helyzete jó egyezést mutat a NO + CO reakcióban a CuO/SiO₂ katalizátoron képződő felületi komplex elnyelési sáv helyzetével². A 2210 cm⁻¹-es sáv intenzitása 403 K felett kezdett el csökkenni és teljesen 600 K felett tűnt el.

Azt az eredményt, hogy a CO₂ két fő csúcsban deszorbeálódik, azzal a képpel lehetne magyarázni, hogy reakcióképesség szempontjából két különböző állapotú adszorbeált oxigén (vagy HNCO) létezik a felületen. Véleményünk szerint a legvalószínűbb ok a két deszorpció csúcs kialakulására az, hogy az NCO először a szomszédos oxigénatomokkal reagál egy másodrendű kinetikai folyamatban, míg a magasabb hőmérsékletű fázisban a reagáló anyagok felületi diffúziója előzi meg a felületi reakciót, amelyhez valamivel nagyobb aktiválási energia tartozik. A viszonylag kisebb aktiválási energia, valamint a preexponenciális faktor értékei támogatják ezt az elképzelést.

Az NCO felületi oxidációjában képződő nitrogén 700 K-ig kötve marad a réz felületén. A 28-es és 14-es tömegszámú deszorbeálódó csúcsok összehasonlításából kitűnt, hogy a nitrogénatomok a deszorpció előtt rekombinálnak.

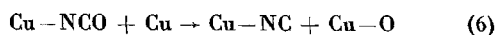
A közelmúltban tanulmányoztuk az atomos nitrogén és a Cu(111) felület kölcsönhatását²⁶. A deszorpció csúcs hőmérséklete és aktiválási energiája jó egyezést mutatott azzal, amelyet az NCO bomlásából származó nitrogén deszorpciójára kaptunk.

A termikus deszorpció vizsgálatok során meglepő eredményként tapasztaltuk a C₂N₂ képződését. A C₂N₂ deszorpciója a legmagasabb hőmérsékleten, 800 K felett ment végbe. Az a tény, hogy a C₂N₂ relatív mennyisége nagyobb volt, amikor kisebb felületi oxigén-koncentrációt alkalmaztunk, azt az elképzelést valószínűsíti, hogy a C₂N₂ kép-

²⁵ J. E. Wachs, R. J. Madix: J. Catal., 53. 208. 1978.

²⁶ J. Kiss, A. Berkó, F. Solymosi: Proc. 8th Intern. Vacuum Congr. and 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces, Cannes, 1980. 521. o.

ződése a felületi oxigénatomoknak a (2)-es reakcióban való elreagálása után kezdődik. Véleményünk szerint ebben a szakaszban a következő folyamat mehet végbe:



Mivel CN-gyököt a gáztérben nem tudunk kimutatni, feltételezzük, hogy a CN-csoportok rekombinálnának a deszorpció előtt. A deszorpció jellemző adatai megegyeznek azokkal, amelyeket külön kísérletekben a C_2N_2 és Cu(111) felület közötti kölcsönhatás vizsgálatokor meghatároztunk²⁷.

Az energiaveszteségi spektrumok értékelése

Az energiaveszteségi spektroszkópiás vizsgálatok további segítséget nyújtanak a HNCO adszorpciójának és reakciójának értelmezéséhez. Mielőtt azonban rátérnénk a HNCO-adszorpció okozta veszteségek tárgyalására, hasznosnak tűnik a rézfelületeken adszorbeált CO energiaveszteségi sajátosságait összefoglalni.

A Cu(311) felületen a CO-adszorpció 77 K-en két új veszteségi csúcsot idézett elő 4,5 és 13,5 eV-nál, és eltüntette a réz 7,7 és 19 eV-nál levő veszteségi csúcsát²⁸. CO-adszorpció hatására a réz kis intenzitású csúcsa 10,5 eV-nál szintén eltűnt. Szobahőmérsékletre történő melegítés hatására a tiszta felület veszteségi csúcsai ismét előálltak, jelezvén, hogy a CO deszorbeálódott, amit a felületi potenciál mérések is alátámasztottak²⁹.

Kessler és Thieme¹³ vizsgálatai szerint a Cu(111) felületen 150 K-en CO-adszorpció hatására a 4,7 és 7,7 eV-os veszteségi csúcsok csökkentek. Új veszteségi csúcs jelent meg 13,8 eV-nál és egy lényegesen kisebb 10 eV körül. A 10 eV-os csúcs 450 K-ig stabilis volt. Ezt a csúcsot a CO elektronindukált disszociációjából származó adszorbeált oxigénhez rendelték.

A mi eredményeink azt mutatták, hogy az oxigén adszorpciója szintén befolyásolja a réz 7,1 eV-os veszteségét, amely arra utal, hogy ez a veszteség valószínűleg felületi plazmonhoz^{30, 31} és nem térfogati plazmonhoz tartozik³²⁻³⁴. Az a tény, hogy az adszorbeált oxigén — hasonlóan, mint a CO-adszorpció alacsony hőmérsékleten — csökkentette a 18,8 eV-os csúcs intenzitását, támogatja Wehenkel³⁵ nézetét a korábbi álláspontokkal^{30, 33, 34} szemben. Eszerint a 35 eV alatti veszteségek hibrid karakterűek, mind felületi, mind térfogati tényezőt tartalmaznak, és a felületi plazmon-veszteségek leginkább 10 eV alatt vannak. Az oxigén-adszorpció hatására megjelenő új veszteségi csúcs megerősíti Kessler és Thieme¹³ elképzelését a spektru-

maikon észlelt 10 eV-os csúcs eredetére vonatkozóan.

A HNCO adszorpciója 300 K-en két új veszteségi csúcs megjelenését eredményezte 10,4 és 13,5 eV-nál, ugyanakkor a 18,8 eV-os csúcs intenzitása, mely az oxigén-adszorpció hatására lecsökkent, az eredeti értéket érte el, jelezvén a HNCO és az adszorbeált oxigén közötti reakciót. A 9,3 eV-os csúcs intenzitása, melyet az oxigén-adszorpció idézett elő, csökkent; kis HNCO-expozíciónál vállként jelentkezett. Nagyobb HNCO-expozíciónál a 9,3 eV-os csúcsot nem észleltük, részint a viszonylag széles 10,4 eV-os csúcs miatt, de véleményünk szerint főként a HNCO és az adszorbeált oxigén közötti reakció eredményeként.

Mivel a CO-adszorpció szintén előidézte a 13,5—13,8 eV-os veszteségi csúcsot, lehetőségként felmerülhetne, hogy a HNCO-adszorpció hatására megjelenő 13,5 eV-os csúcsot az NCO disszociációjából származó CO-hoz rendeljük. Úgy gondoljuk azonban, hogy azok a bizonyítékok, amelyeket a fentiek során felsorakoztattunk a felületen levő CO létezése ellen 300 K-en, elég meggyőző érveként szolgálnak arra vonatkozóan, hogy ezt a lehetőséget kizárjuk. Megemlítjük, hogy 4,5 eV-nál nem találtunk veszteségi csúcsot, holott ez a csúcs a 140 K-en történő CO-adszorpciókor nagyobb volt, mint a 13,5 eV-os csúcs²⁸, ugyanakkor új veszteségi csúcsot találtunk 10,4 eV-nál.

A fentiek fényében a HNCO-adszorpció hatására megjelenő új csúcsokat az adszorbeált NCO-hoz rendeljük. Az új veszteségek mélyebb értelmezéséhez nagy segítséget nyújtana, ha pontosan ismernénk az NCO elektronszerkezetét, ill. az energia-szinteket. Ezek a pontos adatok azonban még nem állnak rendelkezésünkre. Az a tény, hogy a magasabb energiájú NCO-veszteség megegyezik a különböző fémfelületeken adszorbeált CO-veszteséggel, azt valószínűsíti, hogy ugyanaz az elektronátmenet történik mindkét esetben.

Abban az esetben, amikor a HNCO-val exponált felületet 650—707 K-re fűtöttük, a 13,5 eV-os veszteség eltűnt, ugyanakkor egy vállként 12,6 eV-nál új veszteséget észleltünk. Figyelembe véve a termikus deszorpció vizsgálatokat, valószínűnek látszik, hogy ez a veszteség a cianid-csoporthoz tartozik. A C_2N_2 -nek az adszorpciója Cu(111) felületen 12,5 és 10,4 eV-nál eredményezett veszteségi csúcsokat.

Összefoglalás

Kísérleteink szerint a HNCO 300 K-en a tiszta Cu(111) felületen nem adszorbeálódik. Az adszorbeált oxigén jelenléte azonban jelentősen befolyásolja ennek a felületnek az adszorpció sajátosságait és előidézzi a HNCO disszociatív adszorpcióját, miközben víz képződik. A HNCO adszorpciója 300 K-en két új veszteségi csúcsot eredményezett 10,4 és 13,5 eV-nál, melyeket nem észleltünk a CO, ill. az atomos nitrogén adszorpciójakor. Ezeket a veszteségeket a Cu(111) felületen levő NCO-hoz rendeltük. A felületi izocianát 400 K-ig stabilis volt. Az adszorpció fázisban végbemenő reakció

²⁷ F. Solymosi, J. Kiss: Surf. Sci., 108. 368. 1981.

²⁸ H. Papp: Surf. Sci., 63. 182. 1977.

²⁹ H. Papp, J. Prichard: Surf. Sci., 53. 371. 1975.

³⁰ L. K. Jordan, E. J. Scheibner: Surf. Sci., 10. 373. 1975.

³¹ A. R. L. Moss, B. H. Blott: Surf. Sci., 17. 210. 1969.

³² J. Daniels, C. V. Festerberg, H. Raether, K. Zeppenfeld: Springer Tracts in Modern Physics, 54. 77. 1970.

³³ H. Ehrenreich, H. R. Philipp: Phys. Rev., 128. 1622. 1962.

³⁴ I. Marklund, S. Anderson, J. Martinson: Arkiv Fysik, 37. 127. 1968.

³⁵ C. Wehenkel: J. Physique, 36. 199. 1975.

CO₂ képződésével kezdődött. A nitrogén deszorpciója 700 K felett lépett fel. 800 K felett C₂N₂-képződést észleltünk. A CO₂ képződésének jellemző adatai, valamint a termékek aránya érzékenyen függött a preadszorbeált oxigén mennyiségétől. HNCO-molekula nem deszorbeálódott és nem találtunk a gáztérben a deszorpció során NCO-t, és (NCO)₂-t sem. A HNCO, a N, a CO és a CO₂ rézfelületeken megfigyelt adszorpciós és deszorpciós sajátosságainak összehasonlításából azt a következtetést vontuk le, hogy az NCO létezik a Cu(111) felületen, 300 K-en. A HNCO-nak az oxigénnel preadszorbeált Cu(111) felülettel való kölcsönhatását, ill. a felületi NCO-nak az adszorbeált oxigénnel történő reakcióját részletesen tárgyaltuk.

Adsorption and decomposition of HNCO on Cu(111) surface studied by Auger electron, electron energy loss and thermal desorption spectroscopy F. Solymosi and J. Kiss

No detectable adsorbed species were observed after exposure of a clean Cu(111) surface to HNCO at 300 K. The presence of adsorbed oxygen, however, exerted a dramatic influence on the

adsorptive properties of this surface and caused the dissociative adsorption of HNCO with concomitant release of water. The adsorption of HNCO at 300 K produced two new strong losses at 10.4 and 13.5 eV in electron energy loss spectra, which were not observed during the adsorption of either CO or atomic N. These losses can be attributed to surface NCO on Cu(111). The surface isocyanate was stable up to 400 K. The decomposition in the adsorbed phase began with the evolution of CO₂. The desorption of nitrogen started at 700 K. Above 800 K, the formation of C₂N₂ was observed. The characteristics of the CO₂ formation and the ratios of the products sensitively depended on the amount of preadsorbed oxygen. No HNCO was desorbed as such, and neither NCO nor (NCO)₂ were detected during the desorption. From the comparison of adsorption and desorption behaviours of HNCO, N, CO and CO₂ on copper surfaces it was concluded that NCO exists as such on Cu(111) surface at 300 K. The interaction of HNCO with oxygen-covered Cu(111) surface and the reactions of surface NCO with adsorbed oxygen are discussed in detail.

Szeged, MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoport.
Érkezett: 1981. II. 4.